

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

Présenté par

M^{elle} ARFI Rima & M^{elle} BENKERROU Lydia

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Élimination du Kétoprofène par le procédé
hybride : Electrocoagulation - Adsorption*

Soutenue le : 27/06/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
M ^{me} AISSANI Farida	Pr. à l'Université de Bejaia	Présidente
M ^r BOUDRAHEM Farouk	Pr. à l'Université de Bejaia	Examineur
M ^r YAHIAOUI Idris	Pr. à l'Université de Bejaia	Examineur
M ^{me} MADI Katia	MCB à l'Université de Bejaia	Encadrante
M ^{me} KHENNICHE Lamia	MCA à l'Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

En premier lieu, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à adresser nos plus sincères remerciements à notre promotrice Dr K. MADI pour sa disponibilité, ses précieux conseils, ses encouragements, sa gentillesse et pour avoir partagé ses connaissances et son expertise avec nous.

Qu'elle trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de notre respect et notre grande reconnaissance et de son efficacité certaine que nous n'oublierons jamais.

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury M^{me} AISSANI, M^r BOUDRAHEM et M^r YAHIAOUI qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier M^{me} KHENNICHE pour ses précieux conseils méthodologiques.

Nous adressons des remerciements particuliers à M^{me} AMRANI pour sa serviabilité durant notre étude expérimentale afin de finir ce travail.

Nous remercions également tous les membres du laboratoire L.G.E pour leurs gentillesse et leurs aides.

Enfin, nous n'oublions jamais de remercier tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette étude.

Dédicace

A mon père

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne serait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A ma mère

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte, que dieu te garde pour moi.

A ma grand-mère

Ma deuxième maman, que j'aime beaucoup.

A mon frère et mes sœurs

Pour vos encouragements et soutiens durant toutes les années de mes études, vous avez toujours été là quand ça n'allait pas, un grand merci pour vous.

A toute ma famille

Pour leur soutien.

A la personne qui illumine ma vie et toute sa famille, merci d'exister tout simplement...

A ma chère copine

« Lydia »

Avec laquelle j'ai passée des bons moments durant cette période de stage.

A tous les étudiants de ma promotion génie chimique.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

À mes parents exceptionnels,

Qui m'ont guidé sur le bon chemin, en me rappelant que la clé de la réussite réside dans leur présence, et que la volonté forge les grands êtres. Aucune dédicace ne suffirait à exprimer le respect, la considération et les sentiments profonds que j'ai à leur égard, pour leur patience sans limites, leur encouragement constant, et tous les sacrifices consentis avec amour.

Leur présence constante est un trésor inestimable.

A mes chers frères « Rayane et Sofiane ».

A mes chères sœurs « Kamília et Imenne ».

Ainsi qu'à mes copines « Ziri, Mellissa, et Céline ».

A ma chère camarade Rima et toute sa famille

A tous les étudiants et toute la promotion Génie Chimique 2022/2023.

Lydia

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Numérotation	Titre	Page
	Introduction générale	1
	Références bibliographiques	
	Chapitre I Synthèse Bibliographique	
I.1	Pollution	3
I.1.1	Pollution de l'environnement	3
I.1.2	Eaux usées	4
I.1.3	Eaux usées industrielles	4
I.1.4	Sources de pollution de l'eau	4
I.1.4.1	Source naturelle	5
I.1.4.2	Source microbiologique	5
I.1.4.3	Source agricole	5
I.1.4.4	Source urbaine	5
I.1.4.5	Source industrielle	6
I.2	Substance pharmaceutique	6
I.2.1	Définition	6
I.2.2	Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement	6
I.2.3	Anti-inflammatoires	8
I.2.3.1	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	8
I.2.3.2	Kétoprofène	9
I.2.3.3	Présence et impact du KTP sur l'environnement	9
I.3	Procédés d'élimination des composés pharmaceutiques	10
I.3.1	Procédé d'électrocoagulation	10
I.3.1.1	Définition	10
I.3.1.2	Fonctionnement et formation des hydroxydes	11
I.3.1.3	Réactions aux électrodes	11

Sommaire

I.3.1.4	Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation	12
I.3.1.5	Effet de principaux paramètres sur l'élimination des polluants par le procédé d'électrocoagulation	13
I.3.2	Procédé d'adsorption	18
I.3.2.1	Définition	18
I.3.2.2	Types d'adsorption	19
I.3.2.3	Effet de principaux paramètres sur l'élimination des polluants par le procédé d'adsorption	19
I.3.3	Couplage de l'électrocoagulation et l'adsorption	22
Références bibliographiques		
Chapitre II Plans d'expériences		
II.1	Définition des plans d'expériences	24
II.2	Principe	25
II.3	Terminologie	25
II.3.1	Facteur	25
II.3.2	Effet d'un facteur	25
II.3.3	Réponse	26
II.3.4	Surface de réponse	26
II.4	Formules de codage	26
II.5	Modélisation	27
II.5.1	Plan factoriel complet à deux niveaux	28
II.5.1.1	Calcul des coefficients du modèle	29
II.5.1.2	Analyse statistique	29
II.5.1.2.1	Vérification de la signification des coefficients	30
II.5.1.2.2	Validation du modèle	31
II.5.1.2.3	Coefficient de détermination	32
II.5.1.2.4	Analyses des résidus	33
II.5.2	Plan composite centré	33
II.5.2.1	Propriétés des plans composites	34
Références bibliographique		
Chapitre III Matériels et Méthodes		

Sommaire

III.1	Dispositif expérimentale	37
III.1.1	Electrodes utilisés	37
III.2	Matériels et produits utilisés	38
III.2.1	Produit pharmaceutique	39
III.2.2	Charbon actif	39
III.2.3	Matériels utilisés	40
III.3	Procédure opératoire	40
III.3.1	Préparation des solutions	40
III.3.2	Lavage du charbon actif	41
III.3.3	Mise en œuvre expérimentale	41
III.4	Technique d'analyse	41
III.4.1	Chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC)	41
Références bibliographiques		
Chapitre IV		
Résultats et Discussions		
IV.1	Comparaison entre EC, Ads, EC/Ads	44
IV.2	Nature de la cathode	45
IV.3	Comparaison entre deux modes de présence du charbon dans la solution	47
IV.4	Paramètres influençant le procédé combiné EC/Ads	49
IV.5	Modélisation par la méthodologie des plans d'expériences (k=4)	53
IV.5.1	Plans d'expérimentation (k=4)	53
IV.5.2	Elaboration du modèle de deuxième degré (k=4)	54
IV.5.3	Calcul des coefficients du modèle (k=4)	55
IV.5.4	Analyse statistique de l'équation de régression (k=4)	56
IV.6	Modélisation par la méthodologie des plans d'expériences (k=3)	60
IV.6.1	plan d'expérimentation (k=3)	60
IV.6.2	Elaboration du modèle de premier degré (k=3)	60
IV.6.3	Calcul des coefficients du modèle (k=3)	61
IV.6.4	Analyses statistiques de l'équation de régression (k=3)	62
IV.7	Optimisation	66

Sommaire

IV.7.1	Surfaces de réponses et courbes iso-réponses	66
Références bibliographiques		
Conclusion		71
Annexes		

Liste des abréviations

Ads	: Adsorption
AI	: Anti-inflammatoire
AINS	: Anti-inflammatoire non stéroïdien
Al	: Aluminium
B	: Vecteur
BCEAC	: Endocarpe de butia capitata charbon actif
b₀	: Terme constant de l'équation de régression
b_j	: Effets linéaires
b_{uj}	: Effets d'interactions
b_{jj}	: Effets quadratiques
C_{jj}	: Eléments de la diagonal de la matrice de dispersion
CA	: Charbon actif
CAG	: Charbon actif dans la grille
CAS	: Charbon actif en suspension
COX	: Cyclo-oxygénase
COX-2	: Cyclo-oxygénase 2
CO₂	: Dioxyde de carbone
EC	: Electrocoagulation
EC/Ads	: Procédé combiné d'électrocoagulation et adsorption
e	: Distance entre les électrodes
F	: Fisher Snedecor
Fe	: Fer
Z₁, Z₂, ..., Z_k	: Facteurs contrôlés

Liste des abréviations

H₂	: Dihydrogène
H₂O	: Eau
HCl	: Acide chlorhydrique
H₂CO₃	: Acide carbonique
HPLC	: Chromatographie en phase liquide à haute performance
I	: Densité de courant
KTP	: Kétoprofène
k	: Nombre de facteurs
l	: Nombre de coefficients significatifs
N	: Nombre d'expériences
NaCl	: Chlorure de sodium
NaOH	: Hydroxyde de sodium
N_f	: Nombre d'essais du plan factoriel
N_e	: Nombre d'essais en étoiles
n_f	: Essais d'un plan factoriel complet
n₀	: Nombre d'essais au centre du domaine
O₂	: Oxygène gazeux
pH	: Potentiel d'hydrogène
q_{CA}	: Quantité de charbon actif
RB46	: Rouge basique 46
R²	: Coefficient de détermination
\bar{R}^2	: Valeur corrigé du coefficient de régression multiple
S_i²	: Variance de sondage
S_{rep}²	: Variance de reproductibilité

Liste des abréviations

S_{bj} : L'écart quadratique moyen

$S_{rés}^2$: Variance résiduelle

t : Temps

V : Volume du réacteur

x_i : Facteurs ou variables codées d'entrée du système

x_j : Coordonnées des facteurs

X_1, X_2, \dots, X_k : Variables centrées réduites ou variables codées

$[X]$: Matrice des expériences

$[X^T]$: Matrice transposée de la matrice $[X]$

$[X^T \cdot X]^{-1}[X]$: Matrice des variables indépendantes

y : Réponse expérimentale

\hat{y} : Valeur prédite par le modèle

Z_j : exprimés en variables centrées réduites

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles)

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamentale

Z_{min} : Valeur minimale de la variable réelle

Z_{max} : Valeur maximale de la variable réelle

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j

ω : Vitesse d'agitation

ε : Terme d'erreur aléatoire

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

Liste des abréviations

Liste des figures

N° de figure	Son titre	N° de page
I.1	Schéma de circulation de médicaments et leurs résidus dans l'environnement.	7
I.2	Effets toxiques causés à l'environnement et aux organismes vivants par l'exposition au KTP.	10
I.3	Schéma du principe de l'électrocoagulation.	12
I.4	Effet de la densité de courant sur l'élimination de calcium et de strontium.	13
I.5	Evolution du taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la densité de courant. Conditions : pH = 7 ; temps d'électrolyse = 1h ; anode : lame en fer.	14
I.6	Effet de la densité de courant sur l'efficacité d'élimination de KTP. Conditions : [KTP] ₀ = 15mg/L ; pH = 7 ; [NaCl] = 3,5g/L.	14
I.7	Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination du nitrate.	15
I.8	Effet de la concentration initiale sur l'élimination du RB46, conditions : $i = 9 \text{ mA/cm}^2$; pH = 8 ; T = 35 °C ; $\omega = 120 \text{ tr/min}$; t = 20 min.	15
I.9	Cinétique de réduction du paracétamol en fonction de la concentration initiale en paracétamol. Concentration de NaCl = 2,5 g/L ; pH libre ; Densité de courant = 0,326 mA/cm ² ; Distance inter-électrodes = 2 cm ; T = 25 ± 2 °C ; nombre d'anodes=7.	16
I.10	Effet du pH sur le pourcentage d'élimination des nitrates.	17
I.11	Effet de la variation de la température initiale sur l'EC Conditions: $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, pH libre = 7,03, t = 15 min.	18
I.12	Schéma de l'adsorption de polluants sur la surface d'un charbon actif.	18
I.13	Effet de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de kétoprofène sur l'adsorbant BCEAC.	20
I.14	Effet du pH sur l'adsorption du (a) kétoprofène et (b) paracétamol sur l'adsorbant BCEAC.	22
II.1	Schéma de principe des plans d'expériences.	24
II.2	Surface de réponse.	26
II.3	Plan composite centré pour deux facteurs (k=2).	34

Liste des figures

III.1	Dispositif expérimentale.	37
III.2	Electrodes utilisés.	38
III.3	Charbon actif sous forme bâtonnet.	39
III.4	Appareil HPLC utilisé.	42
III.5	Courbe d'étalonnage du KTP.	43
IV.1	La concentration résiduelle en fonction du temps de traitement. Conditions : $[KTP]_0 = 23 \text{ mg/L}$; $i = 18,60 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH}=6$ et $q_{CA} = 1 \text{ g}$.	45
IV.2	Effet de la nature de la cathode sur l'efficacité d'élimination du KTP en fonction du temps. Conditions : $[KTP]_0=20 \text{ mg/L}$; $i= 10,51 \text{ mA/cm}^2$; $q_{CA}= 1 \text{ g}$ et $\text{pH}=6$.	46
IV.3	Comparaison entre deux modes de présence de charbon actif dans la solution. Conditions : $[KTP]_0 = 20 \text{ mg/L}$; $i =10,51 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH}=6$ et $q_{CA} = 1 \text{ g}$.	47
IV.4	Comparaison entre CAG-anode et CAG- cathode. Conditions : $[KTP]_0 = 20 \text{ mg/L}$; $i = 10,51 \text{ mA/cm}^2$; pH libre ; $q_{CA}= 1 \text{ g}$.	48
IV.5	Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du KTP. Conditions : $i = 14,71 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH}=6$, $q_{CA} = 1 \text{ g}$.	50
IV.6	Effet de la densité de courant sur l'efficacité d'élimination du KTP en fonction du temps. Conditions : $[KTP]_0 = 20 \text{ mg/L}$; $q_{CA} = 1 \text{ g}$ et $\text{pH}=6$.	51
IV.7	Effet de la quantité de CA sur l'efficacité d'élimination du KTP. Conditions : $[KTP]_0 = 22,5 \text{ mg/L}$; $i = 8,41 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 6,5$ et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.	52
IV.8	Effet du pH sur le taux d'élimination du KTP en fonction du temps. Conditions : $[KTP]_0 = 22,5 \text{ mg/L}$; $i = 8,41 \text{ mA/cm}^2$; $q_{CA} = 0,55 \text{ g}$ et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.	52
IV.9	Diagramme des résidus ($k=4$).	59
IV.10	Diagramme des résidus ($k=3$).	65
IV.11	Interaction entre la concentration initiale en KTP et la densité de courant.	65
IV.12	Interaction entre la quantité de charbon actif et la densité de courant.	66
IV.13	Surface de réponse dans le plan concentration initiale – densité de courant ($q_{CA}=0,28 \text{ g}$).	68
IV.14	Courbe iso-réponse dans le plan concentration initiale – densité de courant ($q_{CA}=0,28 \text{ g}$).	68

Liste des figures

IV.15	Surface de réponse dans le plan concentration initiale – quantité de charbon actif ($i = 12,19 \text{ mA/cm}^2$).	69
IV.16	Courbe iso-réponse dans le plan concentration initiale – quantité de charbon actif ($i = 12,19 \text{ mA/cm}^2$).	69
IV.17	Surface de réponse dans le plan densité de courant – quantité de charbon actif ($[KTP]_0 = 12,08 \text{ mg/L}$).	70
IV.18	Courbe iso – réponse dans le plan densité de courant – quantité de charbon actif ($[KTP]_0 = 12,08 \text{ mg/L}$).	70

Liste des tableaux

N° de tableau	Son titre	N° de page
I.1	Différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.	19
II.1	Matrice de planification des expériences d'un plan 2^3 .	29
II.2	Valeurs de $\bar{\omega}$ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite.	36
III.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.	38
III.2	Caractéristiques physico-chimiques de la molécule de KTP.	39
IV.1	Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux (k=4).	53
IV.2	Matrice des essais du plan factoriel complet à deux niveaux (k=4).	54
IV.3	Matrice des essais au centre du domaine d'étude (k=4).	55
IV.4	Matrice des essais en étoiles.	55
IV.5	Valeurs des coefficients de l'équation de régression (k=4).	56
IV.6	Matrice de dispersion.	56
IV.7	Valeurs de t_j correspondants aux différents coefficients du modèle (k=4).	57
IV.8	Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux (k=3).	60
IV.9	Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^k=3$).	61
IV.10	Matrice des essais au centre du domaine (k=3).	61
IV.11	Valeurs des coefficients de l'équation de régression (k=3).	62
IV.12	Valeurs de t_j correspondants aux différents coefficients du modèle (k=3).	63

Introduction générale

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave. Les rejets de polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde, ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [1].

Au fait, la pollution concerne tous les milieux de notre environnement, l'eau, l'air et le sol. La pollution de l'eau est un sujet d'une importance capitale, car elle affecte directement la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Parmi les sources de pollution de l'eau, on cite les substances pharmaceutiques, à titre d'exemple : les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) qui ont récemment attiré une attention considérable. Les AINS sont largement utilisés dans le traitement de diverses affections inflammatoires mais leur utilisation généralisée a entraîné une présence accrue de ces composés dans l'eau, notamment dans les rejets d'eaux usées. Le kétoprofène (KTP) est l'un des AINS couramment utilisés, il a été identifié comme l'un des contaminants pharmaceutiques les plus préoccupants en raison de sa persistance et de son impact potentiel sur l'environnement.

Face à ce défi environnemental, différentes technologies de traitements ont été développées pour éliminer les composés pharmaceutiques de l'eau. Parmi ces technologies, l'électrocoagulation (EC) et l'adsorption (Ads) sont des méthodes prometteuses et efficaces.

L'électrocoagulation est une méthode de traitement de l'eau et des eaux usées en pleine expansion. Elle permet d'éliminer divers contaminants tels que les métaux lourds, les produits pharmaceutiques, notamment les antibiotiques ainsi que les anti-inflammatoires tels que le Kétoprofène. Le processus se déroule dans une cellule électrochimique avec une anode en métal sacrificiel et une cathode [2].

L'adsorption est une méthode de traitement abordable et facile à mettre en œuvre. Elle utilise des adsorbants peu coûteux et son système opérationnel est simple. Parmi ces adsorbants, le charbon actif se distingue car il possède une grande affinité pour les molécules organiques et contient des groupes fonctionnels oxygénés et des pores sur toute sa surface lui permettant d'attirer efficacement les contaminants [3].

Malgré l'énorme potentiel des procédés EC et ADS pour le traitement des eaux usées, le fonctionnement de chaque procédé présente certaines limites potentielles. Le principal inconvénient du procédé EC peut être sa consommation d'énergie, principalement lorsqu'il

Introduction générale

s'agit d'effluents très concentrés en raison du courant élevé nécessaire pour générer suffisamment de coagulant pour le traitement. En ce qui concerne le procédé d'adsorption, son utilisation peut également présenter certaines limitations, à savoir la saturation de l'adsorbant et l'effet compétitif de certains composés. Combiner les deux processus peut être une solution pour dépasser leurs limites tout en profitant de leur potentiel [4].

Le travail présenté dans ce mémoire est scindé en quatre :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique approfondie portant sur les différentes formes de pollution de l'eau, en mettant particulièrement l'accent sur les substances pharmaceutiques, en particulier le kétoprofène (KTP) et son impact sur l'environnement. Le procédé d'électrocoagulation et d'adsorption, ainsi que les facteurs qui influencent l'élimination des polluants par ces deux procédés (EC et Ads) sont présentés.

Le second chapitre est destiné aux plans d'expériences. Une description détaillée sur la méthodologie à suivre afin d'établir un modèle mathématique permettant de simuler le rendement d'élimination du KTP en fonction des paramètres opératoires a été présentée.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental mis au point et présente le matériel ainsi que la méthode d'analyse utilisée. Le protocole expérimental y est également décrit.

Le dernier chapitre aborde les résultats de nos expériences préliminaires visant à sélectionner les paramètres optimaux et l'élaboration du modèle du premier degré reliant le taux d'élimination du KTP en fonction des paramètres opératoires par la méthodologie des plans d'expériences.

Enfin, une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôture cette étude.

Références bibliographiques

- [1] : S. El Asri, (2009), « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales ». Thèse de Doctorat, Université d'Agdal, Maroc.
- [2] : P. Myllymäki, R. Lahti, H. Romar, U. Lassi, (2018), « Removal of total organic carbon from peat solution by hybrid method Electrocoagulation combined with adsorption ». Journal of Water process Engineering, 24, p56-62.
- [3] : E.M. Nigri, A.L.A. Santos, S.D.F. Rocha, (2020), « Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption ». Journal of Water Process Engineering, 37, 101442.
- [4] : N.S. Garça, A.E. Rdrigues, (2022), « The combined implementation of electrocoagulation and adsorption processes for the Treatment of Wastewater ». Clean Technologies, 4, p1020-1053.

Chapitre I

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Aujourd'hui, on vit un développement des activités socio-économiques qui s'accompagnent d'un accroissement de plus en plus important en pollution, et surtout la source de la vie qui est l'eau. Cette pollution provient de l'activité humaine (rejets industriels et domestiques). Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [1]. Par conséquent, le traitement des eaux polluées est obligatoire. Bien qu'il existe de nombreux procédés de traitement de l'eau, parmi ceux-ci les plus fréquemment utilisés sont l'électrocoagulation et l'adsorption.

I.1 Pollution

I.1.1 Pollution de l'environnement

Par définition, la pollution de l'environnement naturel est le rejet de contaminants dans l'environnement, autrement dit, la contamination des composants physiques, chimiques et biologiques du système terrestre (atmosphère, aquasphère, géosphère et biosphère) à un point tel que les processus environnementaux normaux sont affectés, ce qui entraîne des dommages et/ou des désordres dans l'écosystème. On peut distinguer trois types [2] :

- a. La pollution de l'air (de l'atmosphère) peut être définie comme l'introduction de tout composé, liquide, solide ou gazeux toxique dans l'atmosphère à des concentrations qui peuvent affecter directement ou indirectement les humains, les animaux et /ou les plantes.
- b. La pollution du sol est définie comme l'introduction de substances, liquides, solides ou gazeux toxiques dans le sol en quantités susceptibles de présenter un risque pour l'homme et/ou pour l'écosystème.
- c. La pollution de l'eau (aquatique) est décrite comme la présence de composants ou de facteurs chimiques, physiques ou biologiques (liquide, solide ou gazeux) dans le milieu aquatique, produisant une condition de dégradation d'une masse d'eau donnée par rapport à une utilisation bénéfique, et par conséquent, rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines.

La pollution de l'eau est devenue une préoccupation importante qui menace la santé humaine et l'environnement.

I.1.2 Eaux usées

Les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Les eaux usées peuvent être contaminées par des polluants de type organique, inorganique ou microbien, pouvant avoir des effets préjudiciables pour les environnements dans lesquelles ces eaux usées sont déversées. Les polluants dans les eaux usées sont dissous, en suspension ou sous forme colloïdale [3].

I.1.3 Eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles sont des rejets liquides issus des procédés de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation [4]. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques, organiques et métalliques. Selon leur origine industrielle elles peuvent également contenir [5] :

- * Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage);
- * Des hydrocarbures (raffineries);
- * Des métaux (traitements de surface, métallurgie);
- * Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimiques diverses, tanneries);
- * De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques);
- * Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Les eaux usées industrielles doivent faire l'objet d'un traitement avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles ne sont mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des stations d'épuration [6].

I.1.4 Sources de pollution de l'eau

Les sources de la pollution de l'eau sont multiples et sont essentiellement liées aux activités humaines (décharges de déchets domestiques et industriels, agriculture, ...etc) ainsi qu'aux phénomènes naturels (volcans, orages, tremblements de terre, ...etc.). Elle a des effets

divers qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre humaine [7].

I.1.4.1 Source naturelle

Ce sont les premières sources de pollution de l'eau. En effet, le contact de l'eau avec l'atmosphère qui contient du gaz carbonique (CO_2) soluble génère de l'acide carbonique (H_2CO_3) et conduit à l'acidification de l'eau et par conséquent à sa pollution [8]. Ainsi même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [7].

I.1.4.2 Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine des problèmes qu'ils soient aigus ou chroniques. Lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, des accidents peuvent avoir lieu, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies surtout digestives [9].

I.1.4.3 Source agricole

Le secteur agricole est la source principale de pollution de l'eau dans les pays en voie de développement. En effet, l'utilisation excessive d'engrais chimique et de pesticides à causer une grave pollution d'eau. Ces déchets s'écoulent directement dans les eaux de surface, sont généralement riches en nutriments (phosphore et azote), en carbone biodégradable, en résidus de pesticides et en bactéries coliformes fécales. Depuis que l'agriculture entre dans un stade d'industrialisation assez avancé, ce type de pollution s'est intensifié [10].

I.1.4.4 Source urbaine

L'origine des eaux usées est généralement domestique. Ces effluents sont constitués d'un mélange des déjections humaines à compter les urines, fèces, eau de toilette et de nettoyage des sols et des aliments. Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle. Ces dernières doivent subir des prétraitements pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour qu'elles soient traitées en commun [11].

I.1.4.5 Source industrielle

La pollution causée par le secteur industriel est considérée aussi comme une source principale de pollution des eaux usées. Différentes industries comme les moulins à huile, les raffineries du pétrole, les industries du plastique, du cuir, de la peinture, de la pharmacie, des pesticides et de l'acier libèrent des effluents contenant des composés toxiques et dangereux pour l'homme comme pour l'environnement ainsi une augmentation spectaculaire de la pollution aquatique. Ceci contribue potentiellement à l'élévation des risques de maladies en général, et le cancer en particulier [12, 13].

I.2 Substances pharmaceutiques

La présence des produits pharmaceutiques dans l'écosystème aquatique pose un problème de plus en plus important, du fait de leur rejet continu dans l'environnement. Cependant, l'utilisation croissante des produits pharmaceutiques est devenue un nouveau problème environnemental [14]. Des études montrent que certaines d'entre elles présentent des effets néfastes sur les écosystèmes, c'est pour cette raison ces rejets doivent être traités et épurés avant d'être rejetés ou recyclés.

I.2.1 Définition

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées dans le but d'établir un diagnostic et sont biologiquement actives possédant un mode d'action particulier sur le corps humain et sur les animaux. Elles sont utilisées pour la prévention, le diagnostic ou le traitement des maladies et pour restaurer, corriger ou modifier des fonctions organiques chez l'homme ou l'animal [15]. Elles sont classées selon l'effet pour lequel sont conçus, leur structure chimique, leur mode d'action. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano-gramme ou du microgramme par litre [16].

I.2.2 Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques peuvent pénétrer dans l'environnement à partir de diverses sources, telles que les rejets domestiques et hospitaliers (les fuites d'eaux usées domestiques), les effluents industriels, le ruissellement agricole, et les stations d'épuration municipales [17, 18]. En effet, les eaux usées municipales sont la principale source de

pollution de l'environnement par ces produits car elles collectent toutes sortes de produits pharmaceutiques humains administrés dans les ménages, les hôpitaux et dans les soins aux personnes âgées ainsi que les médicaments non utilisés (éliminés de façon inadéquate) [19]. Les eaux usées des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats des décharges, constituent également une source importante [19]. De plus, les rejets des industries de fabrication des médicaments sont considérés comme une seconde source de pollution de l'environnement par la dispersion de ces médicaments dans leurs effluents avec des quantités importantes [20, 21]. En outre, les médicaments vétérinaires utilisés dans l'élevage animal sont rejetés dans les sols où elles sont utilisées comme engrais, au fil du temps ces résidus se propagent directement dans les écosystèmes et s'écoulent dans les eaux souterraines ou de surface ; ils peuvent aussi être adsorbé par les plantes (figure I.1) [22]. Les produits pharmaceutiques contenus dans les eaux de rejets ne sont pas entièrement éliminés dans les installations de traitement des eaux usées [20].

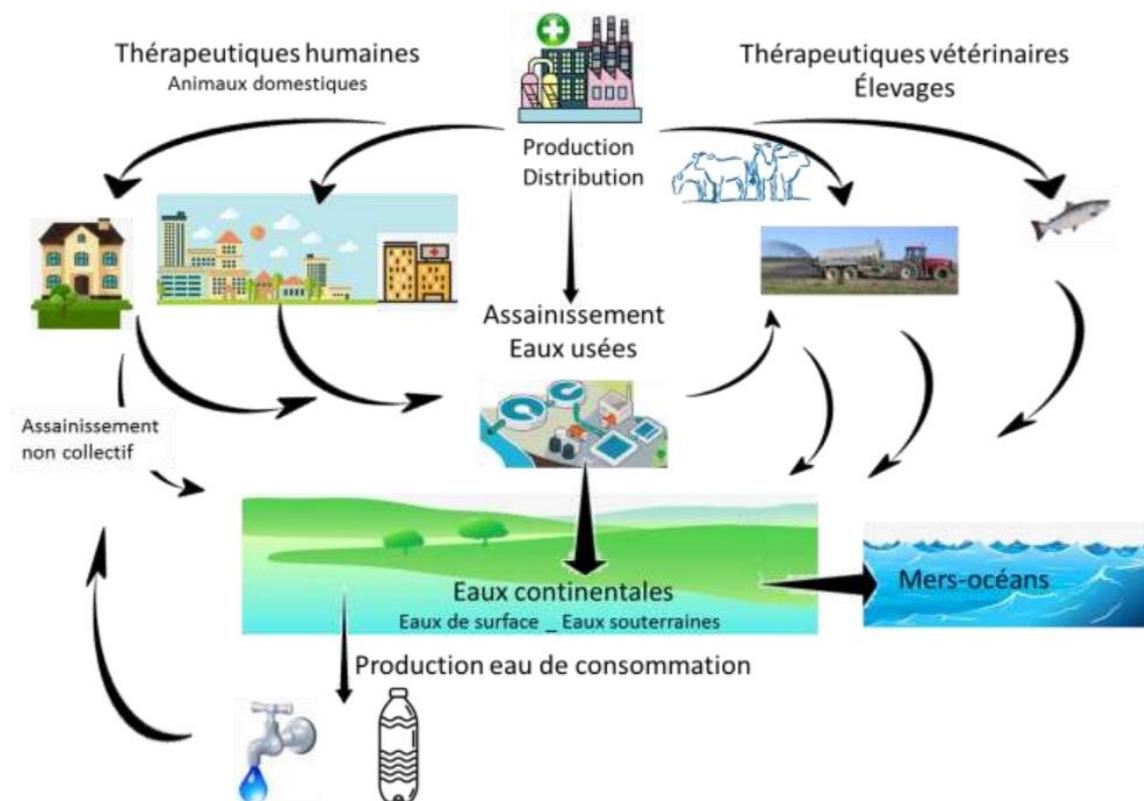


Figure I.1: Schéma de circulation de médicaments et de leurs résidus dans l'environnement [23].

I.2.3 Anti-inflammatoires

Les anti-inflammatoires (AI) sont des médicaments symptomatiques qui n'agissent pas sur la cause de l'inflammation mais seulement sur la conséquence. Ils sont indiqués quand l'inflammation processus normal de défense contre les agressions devient gênante notamment à cause de la douleur qu'elle provoque. Les AI ont aussi une action antalgique et antipyrétique [24]. Ils sont utilisés dans plusieurs cas comme:

- * La grippe;
- * Les maux de tête;
- * L'arthrite;
- * Les crampes menstruelles;
- * L'asthme;
- * Les problèmes cutanés;
- * La diminution de la fièvre.

Ils sont associés à d'autres soins anti-inflammatoires, par exemple la simple immobilisation de la région inflammée [24]. Les anti-inflammatoires se répartissent en deux classes, anti-inflammatoires stéroïdiens (AIS) et les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS).

I.2.3.1 Anti-inflammatoires non stéroïdiens

Les AINS sont des substances organiques artificielles considérées comme la classe thérapeutique la plus prescrite au monde, ils regroupent les substances qui diminuent la réaction inflammatoire de l'organisme et ne sont pas apparentées à des hormones (stéroïdes) [25]. Ils forment une classe chimiquement hétérogène mais présentant un caractère aromatique liposoluble à prédominance acide non stéroïdique [26]. Ils agissent directement sur les sites d'inflammation (action antalgique) par action direct sur l'hypothalamus (action antipyrétique), ou par inhibition de la cyclo-oxygénase 2 (COX-2) (action anti-inflammatoire). Ces AINS sont largement utilisés pour le traitement symptomatique au long cours comme le rhumatisme inflammatoire chronique, ou bien le traitement de courte durée comme les poussées aiguës d'arthrose, la douleur postopératoire, les douleurs plantaires, ainsi les inflammations telles que : ORL, dentaire, dysménorrhées [24]. Parmi ces anti-inflammatoires: acide tiaprofénique, diclofénac, ibuprofène, kétoprofène...etc.

I.2.3.2 Kétoprofène

Le kétoprofène (KTP) (acide 2-(3-benzoylphényl) propionique) est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien largement utilisé dans le monde en raison de sa disponibilité en vente libre et de son faible coût. Il est couramment utilisé pour traiter les douleurs musculaires et articulaires, ainsi que des troubles tels que l'arthrite, la goutte, l'arthrose, rhumatoïde et l'inflammation en général [27]. Bien sûr, c'est un bon médicament pour guérir les maux ci-dessus mais il a aussi certains effets secondaires. Il montre des problèmes digestifs de la diarrhée, de la constipation, des gaz, des brûlures d'estomac, une fatigue inhabituelle, des ballonnements,...etc [28]. Le KTP comme la plupart des médicaments est bioaccumulable et persistant dans le biote aquatique. De plus, il a le potentiel d'entraîner des conséquences dangereuses chez les animaux et les personnes par une exposition à faible dose tout au long du cycle de vie [27].

I.2.3.3 Présence et impact du KTP sur l'environnement

En raison de son utilisation répandue et de sa capacité à traiter la douleur associée aux maladies des personnes âgées, le KTP a été surnommé un "polluant de nouvelle génération" [27]. En général, les effets secondaires de l'utilisation à long terme du KTP sont liés à ses effets sur la (COX). Il peut provoquer des maux de tête et de la somnolence chez l'homme ainsi que des réactions cardiovasculaires, un dysfonctionnement plaquettaire, une augmentation des enzymes hépatiques et des problèmes dermatologiques [27]. La consommation de KTP a également été liée aux maladies du système nerveux central, cardiovasculaires, respiratoires, urogénitales de la peau, métaboliques et gastro-intestinales [29]. Des études ont montré que le KTP avait des propriétés cytotoxiques et génotoxiques à des concentrations plus élevées. Son utilisation en médecine vétérinaire a entraîné l'extinction des charognards et l'extinction des canards eider [30]. La mort des vautours Gyps sauvages a été confirmée par l'ingestion de tissus morts de bovins contaminés par le KTP en raison de sa dégradation tardive et difficile [31]. De plus, des études ont été réalisées pour explorer la phytotoxicité du KTP chez les plantes. Wang et al. [32] ont démontré que le KTP pouvait stimuler la croissance des plantes de riz à de faibles concentrations mais à des concentrations plus élevées (10 et 20 mg/L), il peut inhiber la croissance en réduisant la biomasse et en causant des dommages aux racines. Les dommages causés par une utilisation sans discernement ou un contact à long terme peuvent affecter les humains, les animaux, les organismes aquatiques et les plantes (figure I.2). Par conséquent, l'inquiétude croissante

quant à son impact sur l'environnement et la santé humaine a incité la communauté scientifique à améliorer les stratégies d'élimination.

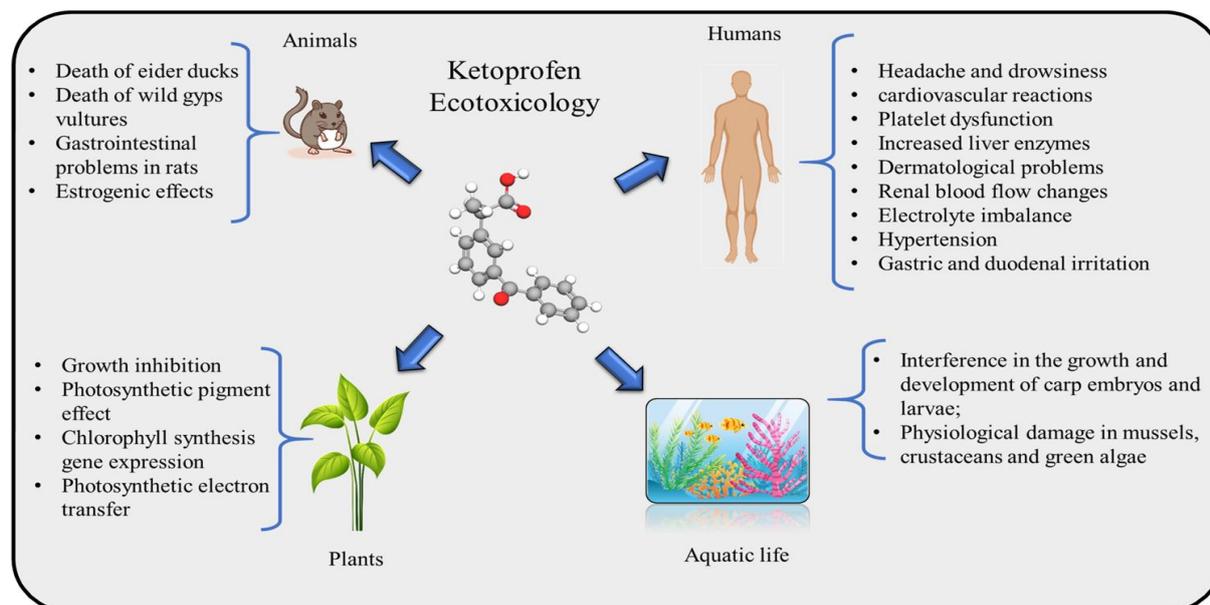


Figure I.2 : Effets toxiques causés à l'environnement et aux organismes vivants par les médicaments [27].

I.3 Procédés d'élimination des composés pharmaceutiques

La présence des médicaments dans l'environnement constitue une menace pour la santé humaine et un impact négatif sur l'écosystème aquatique et terrestre. Les AINS sont les plus fréquemment trouvés en raison de leur utilisation, parmi ces AINS, le KTP qui se trouve dans les eaux de surface et souterraines, un traitement de ces eaux usées s'impose avant d'être rejeté dans le milieu naturel. Il existe plusieurs procédés dont l'électrocoagulation et l'adsorption.

I.3.1 Procédé d'électrocoagulation

I.3.1.1 Définition

L'électrocoagulation (EC) est une technologie électrochimique efficace et respectueuse pour le traitement des eaux souhaitées épurer, qui utilise le courant électrique pour éliminer les solides, les métaux lourds et d'autres contaminants. Ce processus est une réaction électrochimique qui ne nécessite pas d'additifs chimiques [33]. Dans sa forme la plus simple, un réacteur d'EC peut être constitué d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode. Les plaques métalliques conductrices sont communément appelées « électrodes sacrificielles » et peuvent être constituées du même matériau ou des matériaux différents à

l'anode et/ou à la cathode [34]. De plus, elles peuvent avoir plusieurs configurations et peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube [35].

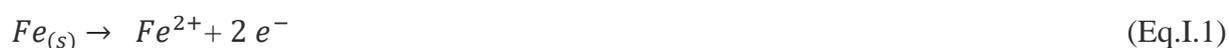
Le procédé d'EC implique la génération in situ de coagulants par dissolution d'anodes métalliques sacrificielles avec formation simultanée d'hydroxydes métalliques pour le traitement des eaux usées. Habituellement, l'aluminium (Al) et le fer (Fe) sont les deux électrodes sacrificielles les plus couramment utilisées (en raison de leur faible prix, de leur disponibilité et de la formation d'oxydes/hydroxydes/oxyhydroxydes métalliques principalement amorphes qui ont d'excellentes propriétés d'adsorption d'espèces solubles). Ces oxydes/hydroxydes/oxyhydroxydes sont aussi appelés collectivement des floccs [34].

I.3.1.2 Fonctionnement et formation des hydroxydes

Dans le processus d'EC, plusieurs réactions électrochimiques se produisent. L'oxydation de l'anode métallique conduisant à la formation de cations métalliques et l'oxydation de l'eau pour produire de l'oxygène gazeux (O_2) dans la solution d'électrolyte. A la cathode, l'eau est réduite en hydrogène gazeux (H_2) et en anions hydroxyle. Au cours de l'étape de production des floccs, les cations métalliques libérés en masse des réactions anodiques subissent des réactions de précipitation avec les espèces hydroxyle générées à la cathode pour former des hydroxydes métalliques entraînant une coagulation et permettent une élimination plus facile des polluants par sédimentation et flottation (figure I.3) [34].

I.3.1.3 Réactions aux électrodes

* Anode en fer ou aluminium

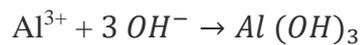


* Cathode



* Formation des hydroxydes métalliques





(Eq.I.6)

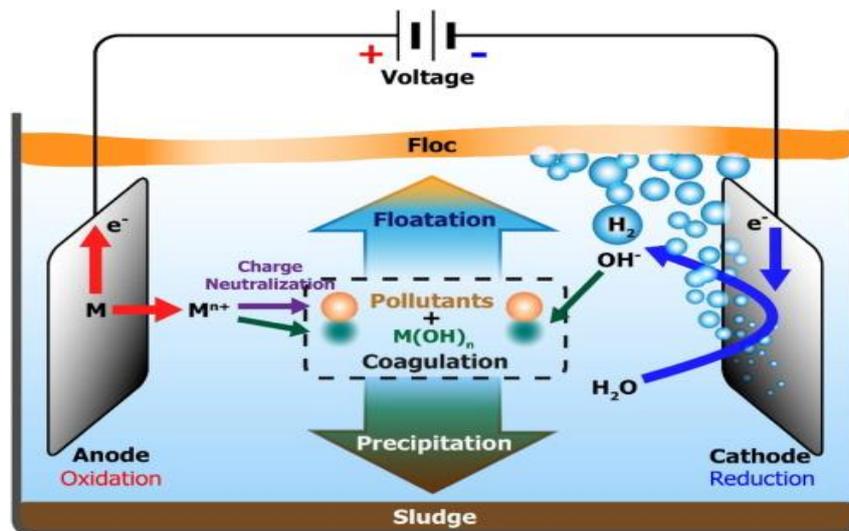


Figure I.3 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [36].

I.3.1.4 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

a. Avantages

- * C'est un procédé économique par rapport à d'autres procédés;
- * Une installation de traitement compacte;
- * Une utilisation facile;
- * Une efficacité d'élimination élevée;
- * Pas d'ajout de produits chimiques, il est nécessaire d'augmenter la conductivité électrique de l'effluent par l'addition des petites quantités de sel [37];
- * L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tels que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures [38].

b. Inconvénients

- * Formation de dépôts sur les électrodes [38];
- * Dépense de l'énergie électrique qui rend le procédé coûteux;
- * Formation des flocons avec des quantités importantes, rend le procédé un peu sal;
- * Ce procédé ne permet pas la séparation des mélanges parfaitement miscibles comme les mélanges eau-solvants oxygénés [39].

I.3.1.5 Effet de principaux paramètres sur l'élimination des polluants par le procédé d'électrocoagulation

a. Effet de la densité de courant

La production et le développement de l'agent coagulant dépendent largement de la densité de courant qui est un paramètre crucial qui peut affecter l'efficacité et la durée de vie des électrodes. Il régule également les réactions électrochimiques en solution (flottation électrique, taux de dissolution des électrodes, dégagement de gaz, réactions de l'eau, cinétique,...etc.). La dissociation des ions métalliques est généralement directement proportionnelle à la densité de courant utilisée [40].

Nigri et al. [41] ont étudié l'influence du paramètre densité de courant sur l'élimination des composés organiques (calcium et strontium) présents dans les effluents pétroliers par le procédé EC et adsorption simultanées en utilisant des électrodes en aluminium. Ils ont montré que l'application de la densité de courant de $7,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ présente une élimination du calcium et du strontium similaire à celles obtenues avec l'utilisation de $17,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, alors qu'un résultat moins bon a été obtenu en diminuant la densité de courant à $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (figure I.4).

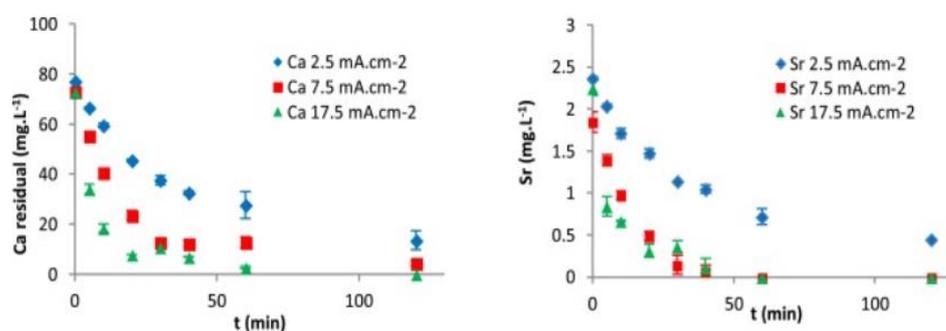


Figure I.4 : Effet de la densité de courant sur l'élimination de calcium et de strontium [41].

Des résultats similaires ont été observés chez Bako et al. [42], l'efficacité d'élimination augmente significativement avec l'augmentation de la densité de courant dans le cas de traitement d'un polluant qui est le bleu de méthylène (BM) par EC, en utilisant des électrodes en fer. Ils ont obtenu un meilleur taux de 52,4 % pour une densité de courant égale à $3,75 \text{ A.cm}^{-2}$. Ceci explique que l'augmentation de la densité de courant provoque l'augmentation de la dissolution de l'anode ce qui mène à la formation des floccs. La figure I.5 illustre l'effet de la densité de courant sur l'élimination de BM.

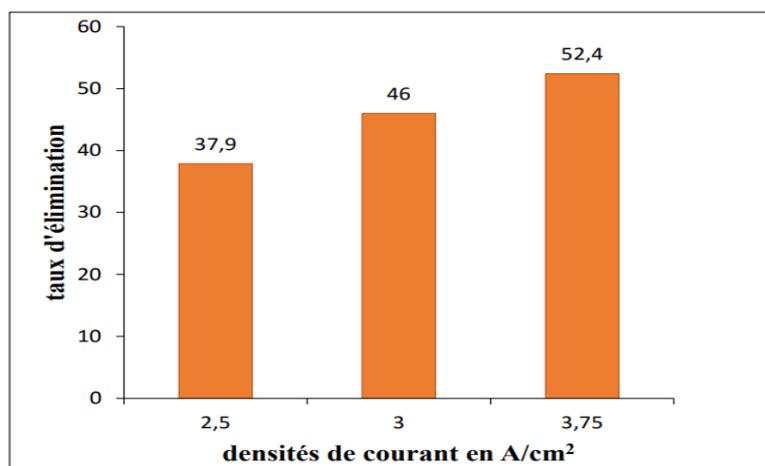


Figure I.5 : Evolution du taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la densité de courant. Conditions : pH = 7 ; temps d'électrolyse = 1h ; anode : lame en fer [42].

Madi et al. [43] ont rapporté les mêmes résultats c'est-à-dire une meilleure dégradation d'un polluant pharmaceutique (Kétoprofène) a été observé pour une forte densité de courant. Les résultats sont présentés dans la figure I.6.

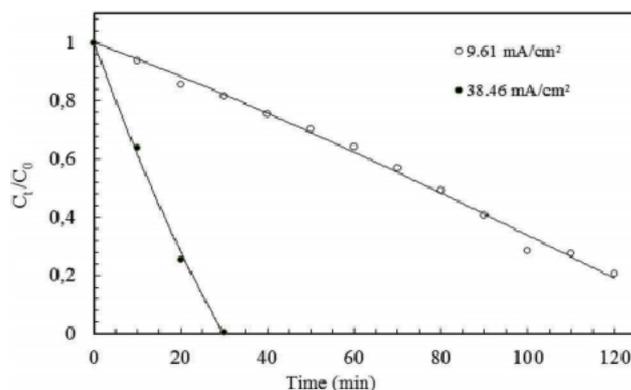


Figure I.6 : Effet de la densité de courant sur l'efficacité d'élimination de KTP. Conditions : Electrodes en fer, [KTP]₀ = 15 mg/L ; pH = 7 ; [NaCl] = 3,5 g/L [43].

b. Effet de la concentration initiale en polluant

La concentration initiale en polluant joue un rôle primordial dans le procédé d'EC. Plusieurs scientifiques ont contribué à l'étude de ce paramètre parmi eux on cite : Supriya et al. [44] qui ont étudié l'effet de la concentration initiale des nitrates par le procédé d'EC en utilisant des électrodes en fer. Ils ont remarqué que l'augmentation de la concentration initiale

en nitrates est inversement proportionnelle avec le taux de son élimination. Cependant, le pourcentage d'élimination des nitrates a diminué de 87,5 % à 27,85 % pour des concentrations de 10 mg/L à 100 mg/L (figure I.7). Ces observations s'avèrent que les hydroxydes métalliques générés par les électrodes sont insuffisants pour déstabiliser le maximum voire la totalité des polluants.

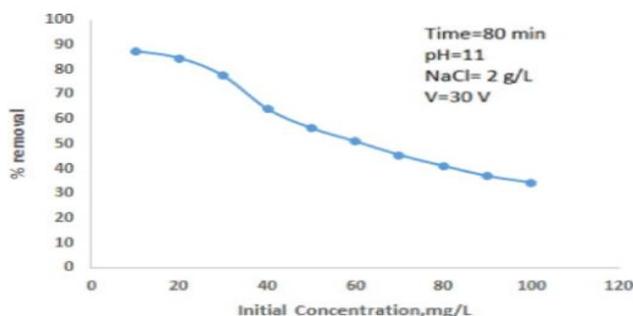


Figure I.7 : Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination des nitrates [44].

Une autre étude a été réalisée par Madi et al. [37]. Ces derniers ont prouvé qu'en diminuant la concentration du polluant, l'efficacité du traitement de colorant textile par EC augmente. Ils ont étudié l'effet de la concentration initiale du colorant rouge basique 46 (RB46) sur sa décoloration. Durant ce processus différentes concentrations ont été testées (30 à 200 mg /L). Ils ont observé que la concentration résiduelle diminue linéairement avec le temps après une faible période de latence qui a légèrement augmenté avec $[RB46]_0$ (figure I.8), cela signifie que pour un temps d'électrolyse constant l'efficacité d'élimination de la couleur a diminué progressivement avec une augmentation de la concentration initiale de colorant. En revanche, ce résultat est généralement attribué à la quantité de coagulant généré en solution par rapport à la concentration du polluant.

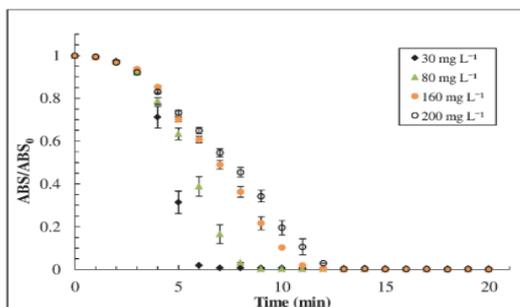


Figure I.8 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination du RB46
Conditions : $i = 9 \text{ mA /cm}^2$; $\text{pH} = 8$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $\omega = 120 \text{ tr /min}$; $t = 20 \text{ min}$ [37].

Dans une autre étude rapportée par Cheblaoui et al. [45] sur l'élimination du paracétamol (PC) par électrocoagulation, différentes concentrations initiales ont été étudiées à savoir : (5, 10 et 30 mg/L). Ils ont observé que l'efficacité d'élimination du paracétamol diminue lorsqu'ils augmentent la concentration initiale en paracétamol. Comme illustré dans la figure I.9, pour un temps d'électrolyse de 30 min, le taux d'élimination du paracétamol augmente de 13,18 %, 22,59 % et 85,92 % pour des concentrations initiales en paracétamol de 30,0 mg/L, 10,0 mg/L et 5,0 mg/L, respectivement. Avec des temps d'électrolyse plus longs, ce taux atteint une certaine constance. Ces résultats peuvent être attribués au fait qu'à une densité de courant constante, la même quantité d'ions de métal passe dans la solution à différentes concentrations de polluant. La quantité de complexe d'hydroxyde de métal formé était insuffisante pour coaguler le plus grand nombre de molécules polluantes à des concentrations plus élevées.

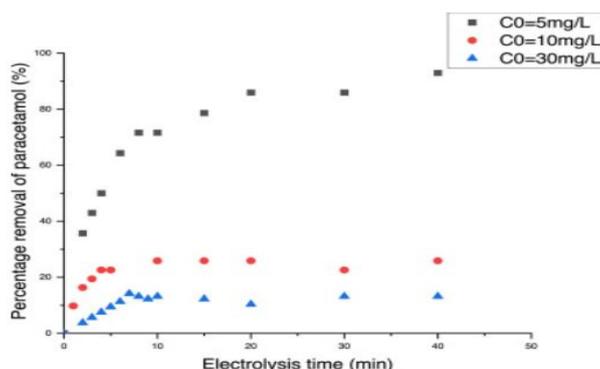


Figure I.9 : Cinétique d'élimination du paracétamol en fonction de la concentration initiale en PC. Conditions : $[\text{NaCl}] = 2,5 \text{ g/L}$; pHi libre ; $i = 0,326 \text{ mA/cm}^2$; $e = 2 \text{ cm}$; $T = 25 \pm 2$ °C ; nombre d'anodes= 7 [45].

c. Effet du pH

L'un des paramètres clés influençant le bon fonctionnement d'un processus électrochimique est le pH, ce dernier est responsable sur la dissolution de l'électrode et la formation d'hydroxyde (espèces monomères et polymères) comme coagulant dans le processus de traitement [46]. L'hydroxyde de fer se présente sous différentes espèces cela dépend du pH de la solution. Selon Supriya et al. [44], lorsque le pH augmente de 5 à 11, le pourcentage d'élimination des nitrates augmente sensiblement et lorsque le pH dépasse 11, le pourcentage d'élimination des nitrates tend à diminuer. Par conséquent, 11 a été choisi comme un pH optimal (figure I.10). Les charges négatives supplémentaires à la surface de l'électrode

provoquent une baisse significative du pourcentage de nitrates éliminés pour des valeurs de pH supérieures à 11.

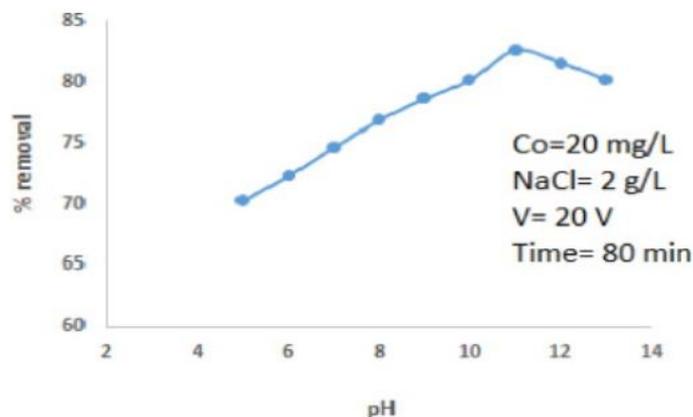


Figure I.10 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination des nitrates [44].

Des mêmes résultats ont été rapportés par Madi et al. [47], ils ont étudié l'effet de pH sur l'élimination d'une molécule pharmaceutique (KTP) par EC, et ils ont trouvé que ce dernier a un effet significatif sur l'efficacité du traitement. Les expériences ont été réalisées à un pH allant de 4 à 10, celui-ci influe positivement sur le taux d'élimination de KTP.

d. Effet de la température

L'effet de la température sur l'EC est très peu étudié, malgré le fait que ce procédé est connu depuis longtemps et que les installations industrielles se trouvent souvent à l'extérieur à température ambiante ou dans des locaux peu chauffés. Abrane [48] a étudié l'influence de paramètre température sur la dépollution d'un effluent de laiterie par EC en utilisant des électrodes plates en aluminium. Différentes températures à savoir (10, 20, 30 et 40 °C) ont été étudiées en fixant la densité de courant à 15 mA/cm², pH libre de 7,03 et un temps d'électrolyse de 15 minutes. La figure I.11 illustre le taux de réduction de la DCO et la turbidité en fonction de la température, le taux le plus élevé de réduction de la turbidité et de la DCO est obtenu à une température ambiante de 20°C, il est d'environ 95% et 80%, respectivement. Ceci pourrait être lié à la cinétique de formation des floes d'hydroxydes d'aluminium ralentis à basse température, rapides et stables à 20 °C, mais mobiles, instables et dissociables au-delà de cette température.

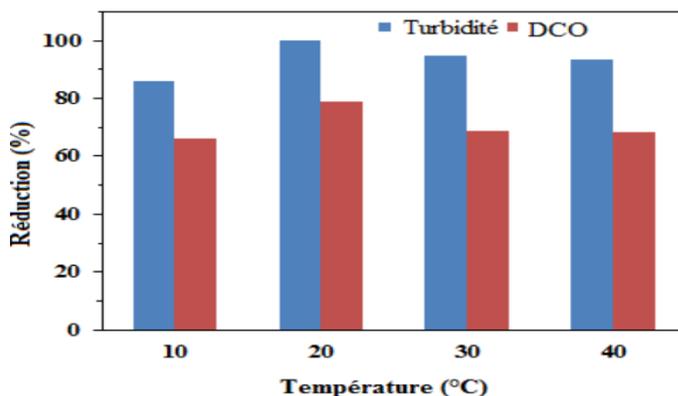


Figure I.11 : Effet de la variation de la température initiale sur l'EC. Conditions: $i = 15$ mA/cm², pH libre = 7,03, $t = 15$ min [48].

I.3.2 Procédés d'adsorption

I.3.2.1 Définition

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions (figure I.12). L'adsorption a été considérée comme l'une des techniques les plus économiquement viables pour le traitement des eaux et le charbon actif (CA) est l'adsorbant le plus largement utilisé. Ce dernier est un matériel solide résistant à des hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par un volume poreux et des groupements fonctionnels principalement oxygénés qui se trouvent à la surface [49]. Généralement, les charbons actifs peuvent être préparés à partir de matériaux, de biomasses résiduelles ou de déchets [50].

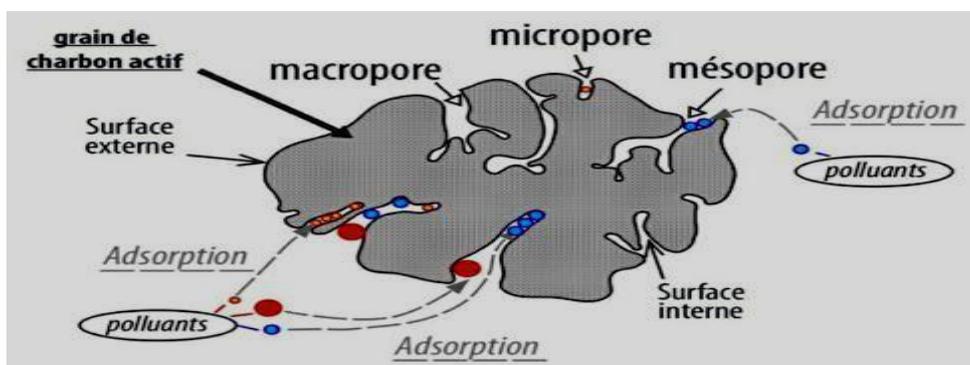


Figure I.12 : Schéma de l'adsorption de polluants sur la surface d'un charbon actif [51].

I.3.2.2 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et chimique [52, 53].

a. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non spécifiques (Forces de Van der Waals) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques. Elle est réversible et les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [54].

b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif [54, 55], le tableau I.1 illustre les différences entre l'adsorption chimique et physique.

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [56].

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
<i>Énergie d'adsorption</i>	10 à 100 kcal/mol	5 à 10 kcal/mol
<i>Température</i>	Elevée	Basse
<i>Nature des liaisons</i>	Chimique	Physique
<i>Énergie d'activation</i>	Importante	Non appréciable
<i>Cinétique</i>	Lente	Très rapide
<i>Etat de surface</i>	Formation de monocouche	Formation de mono /multi couche
<i>Désorption</i>	Difficile	Facile

I.3.2.3 Effet de principaux paramètres sur l'élimination des polluants par le procédé d'adsorption

a. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbant et des conditions opératoires lors de l'adsorption.

Une étude a été réalisée par Kerkhoff et al. [57] sur l'adsorption d'un polluant d'origine pharmaceutique (kétoprofène) en utilisant un adsorbant préparé à partir de l'endocarpe de *butia capitata* (BCEAC). Le suivi du rendement d'élimination et la quantité adsorbée du KTP en fonction de la concentration de BCEAC a été réalisé. Les résultats montrent que le pourcentage d'élimination de KTP est de 98% pour une concentration d'adsorbant de 1,5 g/L par contre la quantité adsorbée est meilleure (67,5 mg/g) pour une faible concentration en adsorbant qui est de 0,5 g/L (figure I.13).

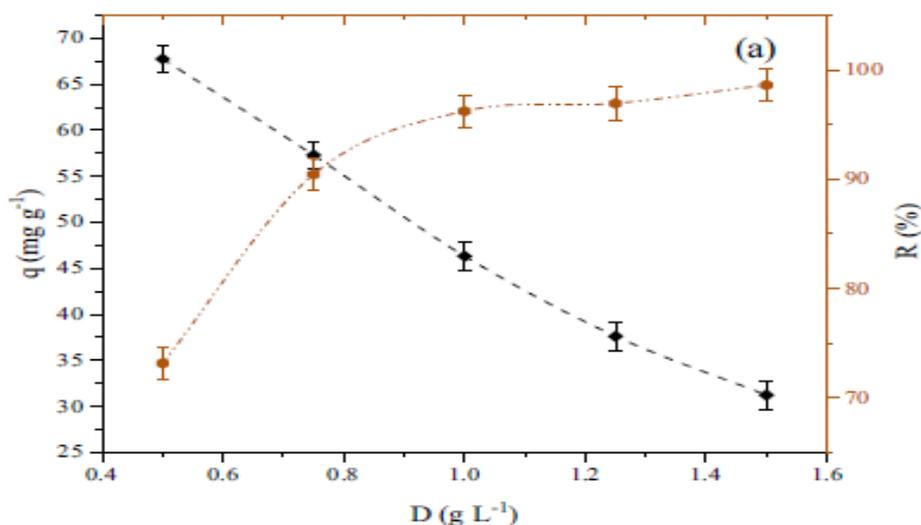


Figure I.13: Effet de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption de kétoprofène sur l'adsorbant BCEAC [57].

b. Effet de la température sur le procédé d'adsorption

L'adsorption physique s'effectue à de basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique).

La littérature décrit un grand nombre d'études sur l'effet de la température sur le procédé d'adsorption. A titre d'exemple, on prend Georgin et al. [27] qui ont réalisé une synthèse bibliographique sur l'élimination du KTP par adsorption. D'après leurs recherches, 40% des travaux rapportent que la capacité maximale d'adsorption est obtenue à une température ambiante. De plus, il a été constaté que 63,6 % des études rapportaient que l'adsorption du KTP est favorisée lorsque la température est ambiante. Cependant, il convient de noter que l'influence de la température sur l'adsorption du KTP peut varier en

fonction des matériaux adsorbants utilisés. Certains matériaux peuvent montrer une augmentation significative de l'adsorption avec l'augmentation de la température, tandis que d'autres peuvent présenter une diminution de l'adsorption ou une stabilité de performance dans un intervalle de température donnée.

c. Effet du pH sur le procédé d'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant, ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement. Donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Chaque adsorbat a un pH spécifique.

L'effet du pH sur l'adsorption du KTP par un charbon actif a été largement étudié dans la littérature scientifique. Selon Kerkhoff et al. [57] le pH de la solution joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption des polluants pharmaceutiques (kétoprofène et paracétamol) sur l'endocarpe de *butia capitata* (BCEAC). Il s'avère qu'une meilleure quantité adsorbée de KTP (46,19 mg/g) a été obtenue dans les milieux suivants: pH 2 ; 4 et 6 au-delà de cette valeur une diminution de la quantité adsorbée de 40,8 mg/g a été observée (figure I.14). Ce comportement est lié à la charge négative de l'adsorbat et l'adsorbant ce qui provoque une répulsion électrostatique. Par contre la quantité adsorbée en paracétamol a été remarquée pour un pH 8.

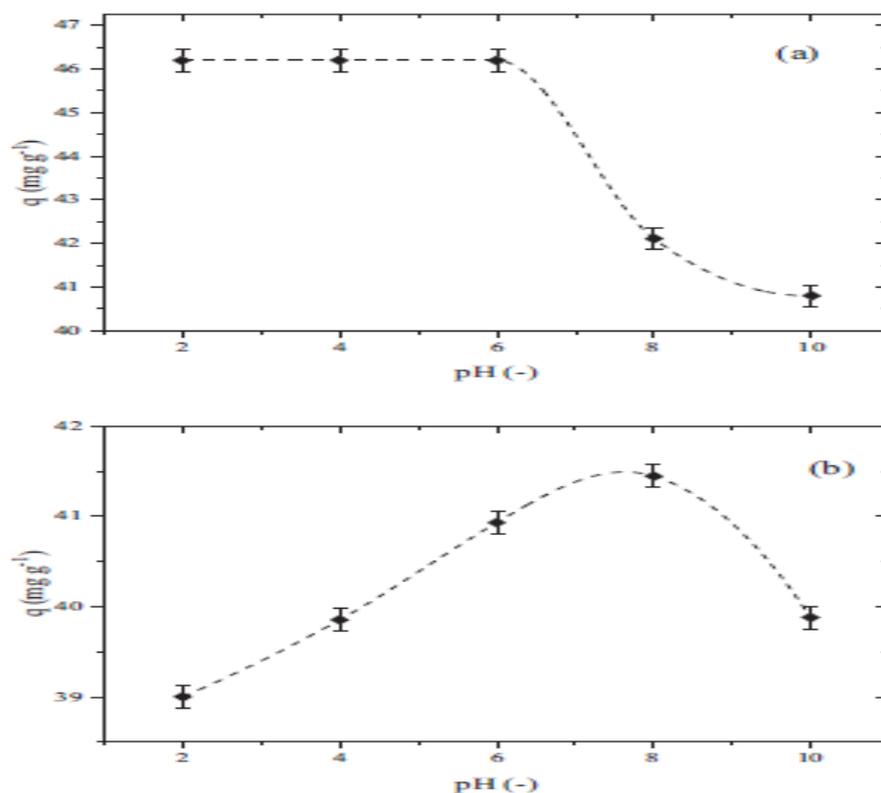


Figure I.14 : Effet du pH sur l'adsorption du (a) kétoprofène et (b) paracétamol sur l'adsorbant BCEAC [57].

I.3.3 Couplage de l'électrocoagulation et l'adsorption

Récemment, le procédé EC a été utilisé avec succès pour le traitement des eaux usées chargées de différents polluants, car il possède plusieurs avantages [58]. D'autre part, l'adsorption sur charbon actif s'est avérée être une alternative appropriée pour le traitement des eaux usées. Les contaminants sont généralement physiquement ou chimiquement adsorbés sur la surface de l'adsorbant. Il y a eu une augmentation considérable de l'utilisation de l'adsorption pour le traitement des eaux usées au cours des dernières décennies dans le but de rechercher un adsorbant à faible coût [59].

Par conséquent, afin d'améliorer l'efficacité d'élimination de ces polluants et de réduire le temps de traitement, donc la consommation d'énergie il devient possible d'envisager de combiner le procédé d'adsorption avec une technique électrochimique qui est l'EC.

Jusqu'à présent, il n'y a eu que quelques travaux pour aborder le couplage des deux procédés. On cite Nigri et al. [41] qui ont récemment étudié l'élimination des composés

organiques, du calcium et du strontium des effluents de l'industrie pétrolière par électrocoagulation et adsorption simultanées.

Références bibliographiques

- [1] : J. Bensaid, (2009), « Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium ». Thèse de Doctorat d'état, Université Mohammed 5-Agdal, Maroc.
- [2] : M.H. Chaudhery, R. Keçili, (2020), « Chapter 1-Environmental pollution and environmental analysis ». Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutions, p1-36.
- [3] : R. François, (2000), « les polluants, De l'environnement à l'homme ». Dictionnaire Encyclopédique des Pollutions, Paris, France, 690p.
- [4] : M. Aulinas, P. Tolchinsky, C. Turon, M. Poch, U. Cortés, (2012), « Argumentation-based framework for industrial wastewater discharges management ». Engineering Applications of Artificial Intelligence, 25, p317-325.
- [5] : L. Kochtcheeva, A. Singh, (2000), « An assessment of risks and threats to human health associated with the degradation of ecosystems ». UNEP, (United Nations Environment Programme), Nairobi.
- [6] : J.F. Brisou, F.A. Denis, (1980), « Techniques de surveillance de l'environnement maritime ». Ed. Masson, Paris, France, 495p.
- [7] : N. Oubagh, (2011), « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques ». Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- [8] : O. Atteia, (2005), « Chimie et pollutions des eaux souterraines ». Tec et Doc, Ed. Lavoisier.
- [9] : D.B. Walker, D.J. Baumgartner, C.P. Gerba, K. Fitzsimmons, (2019), « Chapter 16-surface water pollution ». Environmental and Pollution Science, 3^{ème} Ed, p261-292.
- [10] : L. Xiaoa, J. Liu, J. Ge, (2021), « Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries ». Agricultural Water Management, 243, 106417.
- [11] : S.J. Buckerfield, R.S. Quilliam, L. Bussiere, S. Waldron, L.A. Naylor, S. Li, D.M. Oliver, (2020), « Chronic urban hotspots and agricultural drainage drive microbial pollution

of karst water resources in rural developing regions ». *Science of the Total Environment*, 744, 140898.

[12] : S. Mishra, S.S. Yadav, S. Rawat, J. Singh, J.R. Koduru, (2019), « Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution : Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties ». *Journal of Environmental Management*, 246, p362-373.

[13] : E. Alver, A.U. Metin, F. Brouers, (2020), « Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite ». *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, p104-113.

[14] : Z. Zhang, D.P. Grover, J.L. Zhou, (2009), « Chapter 14 - Monitoring Pharmaceutical residues in sewage effluents ». *Handbook of water purity and quality*, p315-342.

[15] : B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda, P. Drogui, R.D. Tyagi, G. Buelna, (2017), « Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach ». *Bioresource Technology*, 224, p1-12.

[16] : B. Roig, (2008), « Presentation and synthesis ». Bruxelles, Commission Européenne, 45 p.

[17] : O. C. Olatunde, A.T. Kuvarega, D.C. Onwudiwe, (2020), « Photo enhanced degradation of contaminants of emerging concern in waste water ». *Emerging Contaminants*, 6, p283-302.

[18] : X. Gao, S. Kang, R. Xiong, M. Chen, (2020), « Environment-friendly removal methods for endocrine disrupting chemicals ». *Sustainability*, 12, 7615.

[19] : V. Gabet-Giraud, (2009), « Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans l'eau de surface ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon, France.

[20] : D.G.J. Larsson, (2014), « Pollution from drug manufacturing: review and perspectives ». *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 369, 20130571.

[21] : S.P. Kaur, R. Rao, S. Nanda, (2011), « Amoxicillin : a broad-spectrum antibiotic ». *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3, p30-37.

-
- [22] : L.J. Carter, E. Harris, M. Williams, J.J. Ryan, R.S. Kookana, A.B.A Boxall, (2014), « Fate and uptake of pharmaceuticals in soil-plant systems ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, p816-825.
- [23] : Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie, (2019), « Médicaments et environnement ».
- [24] : T. Boulanger, (2017), *Pharmacologie: anti-inflammatoires*, IFSI, (Institut de Formation en Soins Infirmiers).
- [25] : D. Mellahi, T. Soualmi, (2015), « Optimisation de quelques paramètres de lyophilisation d'un anti-inflammatoire à base du diclofénac sodique ». *Mémoire de Master*, Université de Bejaia, Algérie.
- [26] : K. Beroual, S. Torche, L. Bensegueni, « les anti-inflammatoires ». *Notes de cours*, Institut des Sciences Vétérinaires, Université de Constantine Mentouri1, Algérie.
- [27] : J. Georjin, D.S.P. Franco, K.B. Martinello, E.C. Lima, L.F.O. Silva, (2022), « A review of the toxicologie presence and removal of ketoprofen through adsorption technologie ». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 107798.
- [28] : Z.A. Alothman, A.Y. Badjah, O.M. Alduhaish, K. Rathinam, S. Panglisch, I. Ali, (2021), « Synthesis, characterization, kinetics and modeling studies of new generation pollutant ketoprofen removal in water using copper nanoparticles ». *Journal of molecular liquids*, 323, 115075.
- [29] : M. Schattenkirchner, (1991), « Long-term safety of ketoprofen in an elderly population of arthritic patients ». *Scandinavian Journal of Rheumatology*, 20, p27–36.
- [30] : F. Cuklev, J. Fick, M. Cvijovic, E. Kristiansson, L. Förlin, D.G.J. Larsson, (2012), « Does ketoprofen or diclofenac pose the lowest risk to fish? ». *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, p100–106.
- [31] : V. Naidoo, K. Wolter, D. Cromarty, M. Diekmann, N. Duncan, A.A. Meharg, M.A. Taggart, L. Venter, R. Cuthbert, (2010), « Toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs to Gyps vultures: a new threat from ketoprofen ». *Biology Letters*, 6, p339-341,
- [32] : H. Wang, M. Jin, W. Mao, C. Chen, L. Fu, Z. Li, S. Du, H. Liu, (2020), « Photosynthetic toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) on green algae *Scenedesmus obliquus* ». *Science of The Total Environment*, 707,136176.

- [33] : A.R. Nazeri, A.L. Allene, J.J. Calvin, A.J. Nur Syahida, K.M. Chieng, W.S. Wan, B. Wan, B. Nooranisha, N.A.S. Shaleen, A.M. Nurshazatul'aini, (2023), « Kinetic modelling of peat water treatment with continuous electrocoagulation using aluminium electrodes ». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 109559.
- [34] : I.D. Tegladza, Q. Xu, K. Xu, G. Lv, J. Lu, (2021), « Electrocoagulation process : A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal ». *Process Safety and Environmental Protection*, 146, p169-189.
- [35] : K. Madi, (2016), « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants et d'autres contaminants en milieu aqueux », Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie.
- [36] : A. Chunjiang, G. Huang, Y. Yao, S. Zhao, (2017), « Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater : A review ». *Science of The Total Environment* 579, p537-556.
- [37] : K. Madi, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, C. Vial, F. Audonnet, L. Favier, (2019), « Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment ». *Environmental Engineering and Management Journal*, 3, p563-573.
- [38] : M. Bennajah, (2007), « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France.
- [39] : O. Ishaka, (2019), « Optimisation du traitement du phosphore des eaux usées par électrocoagulation ». Thèse de Doctorat, Université de Kara, Togo.
- [40] : A.A. Al-Raad, M.M. Hanafiah, (2021), « Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology : A review of emerging applications and mechanisms ». *Journal of Environmental Management*, 300, 113696.
- [41] : E.M. Nigri, A.L.A. Santos, S.D.F. Rocha, (2020), « Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption ». *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101442.
- [42] : Y.F.R. Bako, I. Zongo, Y. Karanga, I. Tapsoba, I. Sawadogo, B. Baga, (2021), « Etude des paramètres opératoires d'électrocoagulation pour le traitement d'un effluent de textile : exemple du bleu de méthylène ». *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 15, p790-802.

- [43] : K. Madi-Azegagh, I. Yahiaoui, F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, C. Vial, F. Audonnet, L. Favier, (2018), « Applied of central composite design for the optimization of removal yield of the ketoprofen (KTP) using electrocoagulation process ». Separation Science and Technology.
- [44] : V. Supriya, B. Sowjanya, D.K. Kumar, V.R. Poiba, M. Vangalapati, (2023), « Modelling and optimization of adsorbed on iron plate electrodes by electrocoagulation process analysed by response surface methodology ». Materials Today: Proceedings.
- [45] : R. Cheblaoui, F. Mohellebi, N. Mameri, (2023), « Acetaminophen removal using activated bentonite characterized by (BET, XRF, SEM) and bipolar electrocoagulation : A comparative study. Application of coupling process on a pharmaceutical effluent ». Chemical Data Collections, 44, 100998.
- [46] : S.K. Patel, S.C. Shukla, B.R. Natarajan, A.K. Prajapati, (2023), « Treatment of debrominated wastewater by electrocoagulation using Mild Steel electrodes ». Materialstoday : Proceedings.
- [47] : K. Madi-Azegagh, F. Aissani-Benissad, I. Yahiaoui, (2018), « Treatment of medical waste using electrocoagulation process ». Symposium on Materials and Sustainable Development, p527–539.
- [48] : R. Abrane, (2021), « Dépollution d'un effluent de laiterie par électrocoagulation et comparaison d'efficacité avec d'autres techniques de traitement ». Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
- [49] : B.S. Khodja, (2015), « Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la step de Tiaret ». Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie.
- [50] : P. Myllymäki, R. Lahti, H. Romar, U. Lassi, (2018), « Removal of total organic carbon from peat solution by hybrid method electrocoagulation combined with adsorption ». Journal of Water Process Engineering, 24, p56-62.
- [51] : R. Boudia, (2021), « Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants naturel et active ». Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, Algérie.
- [52] : M. El Azzouzi, (1990), « Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol eau ». Thèse de doctorat d'état, Université Mohamed V, Maroc.

[53] : E. Mecherafi, **(2002)**, « Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat, Université Mohamed V, Maroc.

[54] : I. Benhamed, **(2015)**, « Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique ». École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie Civil et Procédés. Toulouse, France.

[55] : S. Guesmia, **(2015)**, « L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite ». Mémoire Master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.

[56] : S. Amrouche, S. Lehlali, **(2013)**, « Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun (Tébessa, Algérie) ». Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie.

[57] : C.M. Kerkhoff, K.da.B. Martinello, D.S.P. Franco, M.S. Netto, J. Georgin, E.L. Foletto, D.G.A. Piccilli, L.F.O. Silva, G.L. Dotto, **(2021)**, « Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarpo ». *Journal of Molecular Liquids*, 339,117184.

[58] : A. Barhoumi, S. Ncib, A. Chibani, K. Brahmi, W. Bouguerra, **(2019)**, « High-rate humic acid removal from cellulose and paper industry wastewater by combining electrocoagulation process with adsorption onto granular activated carbon ». *Industrial Crops and Products*, 140, 111715.

[59] : N.V. Narayanan, M. Ganesan, **(2009)**, « Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation ». *Journal of Hazardous Materials*, 161, p575-580.

Chapitre II

Chapitre II

Plans d'expériences

Les expérimentateurs quel que soit leur domaine d'étude, réalisent des expériences dans le but d'améliorer leur processus de production, mais souvent ils trouvent des difficultés qui conduisent à de nombreuses expériences difficiles à exploiter lors de l'exécution de leurs études. Cela leur oblige à trouver des méthodes plus efficaces et moins coûteuses comme la planification des expériences.

II.1 Définition des plans d'expériences

Un plan d'expériences constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions adéquates de manière efficace et économique. Elle est applicable à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt (réponse) et des variables (facteurs) qui peuvent modifier la valeur de cette réponse. C'est une méthode qui permet d'obtenir le maximum d'informations avec le minimum d'expériences [1-3]. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques bien définies et adopter une démarche rigoureuse [4].

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de type : $y = f(xi)$ (y : réponse du système ; xi : facteurs ou variables d'entrée du système, elles peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives), permet d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une boîte noire (Figure II.1), dont le contexte d'utilisation consiste à entreprendre les essais sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié. De ce fait, il est à noter que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [5].



Figure II.1 : schéma de principe des plans d'expériences [6].

II.2 Principe

La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée. Cette méthodologie offre de nombreux avantages entre autres [7]:

- * Diminution du nombre d'expériences;
- * Nombre de facteurs étudiés important;
- * Détection des interactions entre les différents facteurs;
- * Meilleure précision;
- * Modélisation des réponses étudiées;
- * Optimisation.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des hauteurs raisonnables. C'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents [1]. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats [8].

II.3 Terminologie

Dans la science des plans d'expériences plusieurs termes sont utilisés, dont nous essayerons de donner leur signification ainsi leur définition.

II.3.1 Facteur

Les facteurs sont des paramètres d'entrée qui interagissent sur un système et qui influent sur la réponse. Il existe plusieurs types de facteurs (continues, discrets, ordonnables ou booléens) [1]. Lors de la réalisation des essais, un facteur est limité par deux bornes : une borne supérieure appelée niveau haut et une borne inférieure appelée niveau bas. L'ensemble des points que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux s'appelle le domaine de variation [2].

II.3.2 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur sur la réponse s'obtient en comparant les valeurs prises par la réponse quand le facteur passe du niveau bas au niveau haut, en ignorant les effets de tous les autres facteurs. L'effet d'un facteur est positif si la réponse augmente lorsque le facteur passe du niveau bas au niveau haut. Autrement l'effet est négatif [9].

II.3.3 Réponse

Une réponse Y (variable de sortie) est une grandeur qui intéresse l'expérimentateur et qui est mesurée à chaque expérience. C'est une grandeur d'intérêt qui dépend de plusieurs variables (facteurs) [2]. Une réponse doit être représentative, quantifiable et la moins dispersée possible pour des variables d'entrées maîtrisées et constantes [10].

II.3.4 Surface de réponse

A chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (figure II.2). La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Le nombre et de l'emplacement des points d'expérience est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [11].

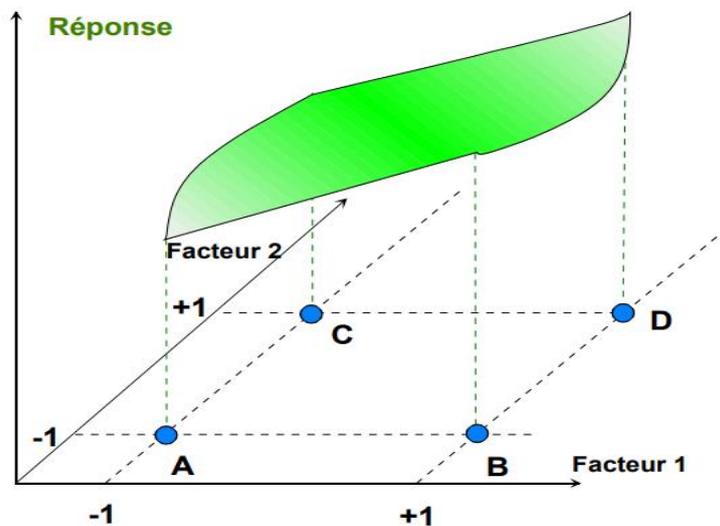


Figure II.2 : Surface de réponses [11].

II.4 Formules de codage

Le traitement des données opératoires issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables sans dimension (x_1, x_2, \dots, x_k) appelées aussi variables centrées réduites ou variables codées à la place des variables réelles (Z_1, Z_2, \dots, Z_k). Le passage des variables réelles (Z) aux variables codées (x) sont données par les relations suivantes [4] :

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, j=1, 2, \dots, k \quad (\text{Eq.II.1})$$

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad (\text{Eq.II.2})$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2\alpha} \quad \text{pour un plan composite centré} \quad (\text{Eq.II.3})$$

Avec :

- * X_1, X_2, \dots, X_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;
- * Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles) ;
- * $Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamentale ;
- * ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;
- * Z_{jmin} : Valeur minimale de la variable réelle ;
- * Z_{jmax} : Valeur maximale de la variable réelle ;
- * Le nombre N des combinaisons possibles (nombre d'essais dans la matrice des expériences) sur les deux niveaux est égale à 2^k ($N=2^k$) ;
- * K : Nombre de facteurs indépendants.

II.5 Modélisation

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [8, 12]. Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \quad (\text{Eq.II.4})$$

Avec :

- * y : Réponse expérimentale;
- * Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés;
- * ε : Erreur expérimentale.

f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k). Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme.

L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [13] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u=1, u \neq j}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (Eq.II.5)$$

Où

- * \hat{y} : Réponse prédite par le modèle de y (réponse expérimentale) ;
- * x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimés en variables centrées réduites, ($j=1, \dots, k$) ;
- * b_0 : Terme constant de l'équation de régression ;
- * b_j : Effets linéaires ;
- * b_{uj} : Effets d'interactions ;
- * b_{jj} : Effets quadratiques.

Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [14] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (Eq.II.6)$$

II.5.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus utilisés en raison de leurs simplicités et la rapidité à les mettre en œuvre. Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante : $N = 2^k$; où k est le nombre de facteurs [15]. Ces plans ont l'avantage de conduire à des interprétations simples en termes d'effets principaux et d'interactions, et une modélisation mathématique immédiate [16].

Soit par exemple, une matrice de planification des expériences d'un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 (tableau II.1).

Tableau II.1 : Matrice de planification des expériences d'un plan 2^3 [17].

Valeurs réelles				Valeurs codées				Réponses
N de l'essai	Z_1	Z_2	Z_3	X_0	X_1	X_2	X_3	Y
1	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3min}	1	-1	-1	-1	y_1
2	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3max}	1	-1	-1	1	y_2
3	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3min}	1	-1	1	-1	y_3
4	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3max}	1	-1	1	1	y_4
5	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3min}	1	1	-1	-1	y_5
6	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3max}	1	1	-1	1	y_6
7	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3min}	1	1	1	-1	y_7
8	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3max}	1	1	1	1	y_8

II.5.1.1 Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients du modèle est simple et provient des propriétés algébriques de la matrice [X] des effets des plans factoriels. Il s'agit de trouver les coefficients de l'équation de régression par la méthode des moindres carrés. Le vecteur solution B est donné par la relation suivante :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot X^T \cdot Y \tag{Eq.II.7}$$

Avec :

- * [X] : Matrice des variables indépendantes;
- * $[X^T]$: Matrice transposée de [X];
- * $[X^T \cdot X]^{-1}$: Matrice inverse de la matrice $[X^T \cdot X]$;
- * Y : Vecteur des observations.

II.5.1.2 Analyse statistique

L'objectif de cette analyse est de vérifier si les effets retenus comme influents sont réellement associés au facteur ou à l'interaction considérée ou s'ils ne sont que les manifestations de la variabilité naturelle du phénomène étudié [18].

II.5.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student. Deux cas peuvent être distingués :

*** Cas où chaque essai est répété m fois :**

Dans ce cas, on détermine d'abord la moyenne des résultats des essais parallèles [13, 14, 19-22] :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (\text{Eq.II.8})$$

Avec :

- * m : Nombre de répétitions pour chaque essai ;
- * N : Nombre d'expériences.

Ensuite, on détermine les variances de sondage

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (\text{Eq.II.9})$$

Si les variance de sondage sont homogène on détermine la variance de reproductibilité

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{Eq.II.10})$$

*** Cas où l'essai au centre est répété n₀ fois :**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental:

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{Eq.II.11})$$

Avec :

- * n₀ : Nombre de répétitions au centre;
- * y_i : Résultats expérimentaux au centre;
- * \bar{y}_0 : Moyenne sur les mesures au centre:

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{Eq.II.12})$$

- * (n₀ - 1) = f degrés de liberté.

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (Eq.II.13)$$

Où :

- * t_j : suit une loi normale;
- * b_j : est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.
- * S_{bj} : est l'écart quadratique qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par:

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (Eq.II.14)$$

Afin de vérifier la signification de chaque coefficient, on utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- * Si $t_j > t_\alpha(f)$: Coefficient α_i est significativement différent de zéro ;
- * Si $t_j < t_\alpha(f)$: Coefficient α_i est non significatif [13, 23].

II.5.1.2.2 Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, il est impératif de vérifier l'absence de biais : un modèle est sans biais, s'il décrit correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs choisis [13,14, 19-22].

* Recherche de biais du modèle

L'absence de biais peut être vérifiée par le test de Fisher Snedecor, qui consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 . La variance résiduelle est estimée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad (Eq.II.15)$$

Avec :

- * $(N - 1)$: Degrés de liberté;
- * 1 : Nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression;

- * y_i : Réponse expérimentale;
- * \hat{y}_i : Réponse calculée à partir du modèle.

Le modèle est considéré « sans biais » si l'inégalité suivante est vérifiée:

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{0.95}(N-l, n_0-1) \quad (Eq.II.16)$$

* Validation de l'équation de régression

Après la vérification que le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de la validité de l'équation de régression qui est basé sur la statistique de Fisher:

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{(l-1)}}{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{(N-l)}} \quad (Eq.II.17)$$

$$\text{Avec : } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (Eq.II.18)$$

- * \bar{y} : Moyenne de toutes les mesures;
- * $\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$: Somme des carrés dus à la régression;
- * $\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$: Somme des carrés des résidus.

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = (l-1)$ et $f_2 = (N-l)$ dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont dans leur ensemble un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

II.5.1.2.3 Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation (R^2) est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale défini par [13, 24]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (Eq.II.19)$$

Le modèle ajusté est d'autant plus proche des réponses observées que R^2 est proche de 1. Un seuil classique consiste à valider le modèle dès lors que $R^2 \geq 0.95$ [24]. L'erreur systématique porte une correction lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible. La formule de correction est la suivante :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} \quad (Eq.II.20)$$

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur.

II.5.1.2.4 Analyse des résidus

Un résidu ou erreur observée est définie comme étant la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée par un modèle de régression. L'analyse des résidus est une analyse graphique, qui consiste à comparer les résidus en fonction des réponses prédites. Elle nous permet de découvrir les défaillances d'un modèle et de détecter, s'il existe une relation entre les résidus et la réponse prédite. D'où il faut arriver à des diagrammes qui ne laissant apparaître aucune relation entre les grandeurs étudiées [8].

$$e_i = (y_i - \hat{y}_i) \quad (Eq.II.21)$$

II.5.2 Plans composites centrés

Un plan composite centré (plan de Box et Wilson) est un plan utilisé dans la construction d'une surface de réponse. Ils permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [14, 25]. Le nombre de niveaux d'un plan composite est de cinq par facteur : le point central (0), les deux niveaux du plan factoriel (-1, +1) et les deux niveaux des points en étoile (- α , + α).

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de :

- * n_f : Essais d'un plan factoriel complet ;
- * $2k$: Essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine ;
- * n_0 : Essais au centre du domaine.

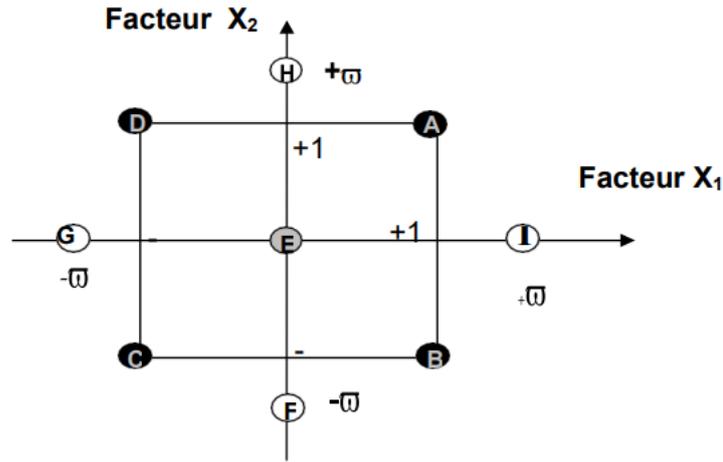


Figure II.3 : Plan composite centré pour deux facteurs (k=2) [25].

II.5.2.1 Propriétés des plans composites

a. Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. En général, les interactions sont d'ordre deux [6, 14, 19-22, 25-30]. Pour deux facteurs (k = 2), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \tag{Eq.II.22}$$

b. Matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais [X] est la suivante [31] :

$$X = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & -\omega & 0 & 0 & +\omega^2 & 0 \\ +1 & +\omega & 0 & 0 & +\omega^2 & 0 \\ +1 & 0 & -\omega & 0 & 0 & +\omega^2 \\ +1 & 0 & +\omega & 0 & 0 & +\omega^2 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice $[X]$ n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T \cdot X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonal de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [28].

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \quad (Eq.II.23)$$

Alors l'estimation des coefficients se calcule de la même manière que pour le plan factoriel complet à l'aide de l'équation (Eq.II.7).

Les valeurs du paramètre ω et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs «k», du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

c. Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points des expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [14, 27].

* Critère d'iso-variance par rotation

Pour que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance « $\bar{\omega}$ » égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotabilité « $\bar{\omega}$ », est calculé en utilisant la relation suivante [14, 27] :

$$\bar{\omega} = n_f^{1/4} \quad (Eq.II.24)$$

* Critère de presque orthogonalité

L'objectif de ce critère est de se rapprocher le plus possible d'une situation d'orthogonalité. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondante aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $[X^T \cdot X]^{-1}$ est diagonale si $\bar{\omega}$ choisi satisfait la condition suivante [14, 27] :

$$\bar{\omega} = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (Eq.II.25)$$

La matrice de dispersion correspondante $[X^T \cdot X]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

*** Critère de précision uniforme**

Si la fonction de variance est pratiquement constante à l'intérieur d'une sphère ayant le même centre que le domaine expérimental, et l'iso variance est déjà assurée le plan expérimental présente des propriétés de précision uniforme. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (II.2) regroupe les valeurs de $\bar{\omega}$ et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité [14, 27].

Tableau II.2 : Valeurs de $\bar{\omega}$ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite [14, 27].

k	2	3	4	5	(2^{5-1})	6	(2^{6-1})
$N_f 2^k$ (ou 2^{k-p})	4	8	16	32	16	64	32
N_e	4	6	8	10	10	12	12
Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1				
n_0	5	6	7	10	6	15	9
Précision uniforme							
Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
$\bar{\omega}$	1,41	1,68	2	2,38	2,00	2,83	2,38

Avec :

- * N_f : Nombre d'essais du plan factoriel;
- * N_e : Nombre d'essais en étoiles;
- * n_0 : Nombre d'essais au centre du domaine;
- * k : Nombre de facteur.

Références bibliographiques

- [1] : J. Goupy, (2001), « Introduction aux Plans d'expériences ». 3^{ème} Ed. Dunod, Paris.
- [2] : G. Sado, M.C. Sado, (2001), « Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité ». Afnor, 404p.
- [3] : S.N. Deming, S.L. Morgan, (1993), « Experimental design: achemometric approach ». 2^{ème} Ed. Data Handling In Science and Technology, 11.
- [4] : I. Yahiaoui, (2015), « Les plans d'expériences: Initiation à la construction et à l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré ». Notes de Cours, Université A. MIRA-Bejaia, Algérie.
- [5] : S. ZIANI, (2007), « Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de pâte de carbone modifiée ». Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie.
- [6] : K. Madi, (2016), « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants et d'autres contaminants en milieu aqueux ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie.
- [7] : J. C. Chauveau, J. P. Chassaing, « Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode de Taguchi ». Compléments au cours d'asservissement, C.N.E.D (Centre National d'Enseignement à Distance) Génie Electrotechnique.
- [8] : J. Faucher, (2006), « les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue ». Thèse de doctorat, institut national de Toulouse, France.
- [9] : V. Ponnusami, V. Krithika, R. Madhuran, S.N. Srivastava, (2007), « Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factoriel design analysis ». Journal of Hazardous Materials, 142, p397-403.
- [10] : F. Bouhbel, L. Seghir, (2020), « Calage du modèle de mohr coulomb à partir de l'essai a la boîte de cisaillement, en utilisant la méthode d'optimisation de taguchi ». Mémoire de Master. Université de Guelma, Algérie.
- [11] : J. Goupy, (2006), « Les plans d'expériences ». Reveu Modulad, 34, p77-78.
- [12] : J. Goupy, (1996), « Unconventional experimental designs theory and application ». Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 33, p3-16.

-
- [13] : V. Kafarov, (1974), « Méthodes cybernétiques et technologie chimique ». Ed. Mir Moscou.
- [14] : K. Madi, N. Benmehdi, (2010), « Modélisation et optimisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque (jaune viocryle) ». Mémoire d'ingénieur d'état. Université de Bejaia, Algérie.
- [15] : P. Ozil, (1997), « Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI ». Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG (Institut National Polytechnique de GRENOBLE).
- [16] : P. Dagnelie, (2012), « Principes d'expérimentation: Planification des expériences et analyse de leurs résultats ». Les presses Agronomiques de Gembloux, Belgique.
- [17] : I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, (2010), «Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design ». Arabian Journal of Chemistry, 3, p187-190.
- [18] : Y. Bounouri, (2010), « Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences ». Mémoire de Magistère, Université de Bejaia, Algérie.
- [19] : K. Madi et N. Benmehdi, (2011), « Etude cinétique et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode Pb/PbO₂ ». Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie.
- [20] : I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade et A. Amrane, (2012), « Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO₂ electrode ». Environmental Progress & Sustainable Energy, 31, p515-523.
- [21] : I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad et H. Ait-Amar, (2010), « Optimization of silver cementation yield in fixed bed reactor using factorial design and central composite design ». Canadian Journal of chemical Engineering, 88, p1099-1106.
- [22] : W. Djoudi, F. Aissani-Benissad et S. Bourouina-Bacha, (2007), « Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments ». Chemical Engineering Journal, 133, p1-6.
- [23] : G. Saporta, (1978), « Théories et méthodes de la statistique ». Ed. Technip, 386p.

[24] : P. Robert, J.P. Scharff, **(1997)**, « Chimie industrielle ». 2^{ème} Ed. Paris, Milan, Barcelone: Masson.

[25] : J. Goupy, **(2005)**, «What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods? ». *Analytica chimica Acta*, p184-190.

[26] : S. Adjabi, « Méthodes statistiques de la prévision ». Ed. LAMOS, Université Bejaia, Algérie.

[27] : J. Goupy, **(2006)**, « Factoriel experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 80, p156-166.

[28] : A.R. Amani-Ghadim, S. Abera, A.Olad et H. Ashassi-Sorkhabi, **(2013)**, «Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions». *Chemical Engineering and processing*, 64, p68-78.

[29] : I. Yahiaoui, A. Belattaf, F. Aissani-Benissad, et L. Yahia cherif, **(2011)**, «Full factoriel design applied to a biosorption of lead (II) ions from aqueous solution using a brewer's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) ». *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, p3999-4005.

[30] : I. Yahiaoui, **(2013)**, « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique direct sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie.

[31] : G. Sado, M.C. Sado, **(1991)**, « Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité ». Ed. Afnor Technique.

Chapitre III

Chapitre III

Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériel, les méthodes et les produits utilisés pour l'étude de l'élimination d'un anti-inflammatoire dit kétoprofène (KTP) par le procédé combiné électrocoagulation et adsorption (EC/Ads).

III.1 Dispositif expérimentale

Le montage utilisé pour la réalisation des expériences du procédé combiné EC/Ads est schématisé sur la figure III.1. Ce dispositif est constitué de deux électrodes en fer (grille) de forme rectangulaire de surface 95,135 cm², dont une est remplie de charbon actif qui joue le rôle de l'anode (4) et l'autre grille joue le rôle de cathode (5) ; ces électrodes sont immergées verticalement dans un réacteur en verre de capacité maximale de 1000 mL ou de 500 ml et séparées par une distance de 1cm. A l'aide des fils électriques, ces derniers sont reliés à un générateur de courant du type GWINSTEK GP. 3030D.

III.1.1 Electrodes utilisées

Il est bien connu que le matériau des électrodes joue un rôle crucial sur l'efficacité de procédé d'EC. En effet, le choix des électrodes utilisées est basé sur la disponibilité et l'efficacité ainsi le faible coût du matériau. Comme mentionné précédemment dans plusieurs études, le fer et l'aluminium sont les matériaux les plus couramment utilisés en raison de leur fiabilité et de leur disponibilité [1].

Les électrodes utilisées dans cette étude sont des grilles en fer préalablement immergées dans une solution d'acide chlorhydrique (0,2 M) pendant 5 min dans le but d'homogénéiser celles-ci et d'éliminer la couche de zinc. Après lavage et séchage, le charbon actif est inséré dans l'anode.

III.2 Matériels et produits utilisés

Les produits chimiques utilisés ainsi leurs caractéristiques sont rassemblés dans le tableau (III.1):

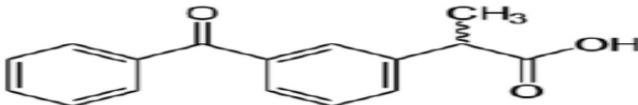
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produit chimique	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Solubilité dans l'eau (g/l) à 25 °C
Chlorure de sodium	NaCl	58,4	99,5	358,5
Acide chlorhydrique	HCl	36,45	37	700
Soude	NaOH	40	97	1090

III.2.1 Produit pharmaceutique

Le produit pharmaceutique utilisé dans cette étude est le kétoprofène ; un anti-inflammatoire non stéroïdien dérivé de l'acide aryl carboxylique du groupe des propioniques, qui est largement utilisé dans le traitement de diverses maladies inflammatoires chroniques [2]. Les caractéristiques et la structure chimique du KTP sont présentées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la molécule de KTP.

Nom commerciale	Formule brute	λ_{\max} (nm)	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	pKa	Solubilité dans l'eau (mg/L) à 25 °C	Point de fusion (°C)
kétoprofène	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	260	254,28	≥ 98 %	4,4	51	94 à 97
	Structure chimique						
							

III.2.2 Charbon actif

Le charbon actif (CA) est l'adsorbant le plus employé en industrie. C'est un solide amorphe très poreux, généralement préparé sous forme de grains ou de poudre [3]. Le CA utilisé dans cette étude est un adsorbant commercial qui se présente sous forme bâtonnets de couleur noire (figure III.3).



Figure III.3 : Charbon actif sous forme bâtonnet.

III.2.3 Matériels utilisés

- * **Balance:** toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque RADWAG PS 600/C/2.
- * **Plaque agitatrice:** l'agitation et le chauffage des solutions en KTP, ont été réalisés sur une plaque chauffante de marque VELP SCIENTIFICA, la vitesse d'agitation a été fixée à 240 tr/min.
- * **Générateur de courant:** permet la production de l'énergie électrique dans un circuit précis, il est du type GWINSTEK GP. 3030D.
- * **Centrifugeuse:** la séparation du mélange (solution, boue et floccs) a été réalisée dans une centrifugeuse de marque NTRA SPIN à une vitesse de 6000 tr/min pendant 5 minutes.
- * **pH mètre:** la mesure du pH des solutions aqueuses a été effectuée à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA pH 210, muni d'une électrode combinée en verre. L'appareil est préalablement étalonné avant chaque utilisation avec des solutions tampons de pH: 4, 7 et 10. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations 0,1 M.
- * **Multimètre:** sert à vérifier la continuité du courant électrique dans un circuit.

III.3 Procédure opératoire

III.3.1 Préparation des solutions

- * Une solution mère (solution de kétoprofène) de concentration 40 mg/L a été préparée en dissolvant la poudre de KTP. Cette solution a été utilisée pour préparer des solutions filles de différentes concentrations par dilution;
- * Une solution électrolyte support a été préparée par l'ajout de 3,5 g de chlorure de sodium (NaCl) à un litre d'eau distillée;
- * Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0,2 M a été préparée et utilisée pour le décapage des électrodes avant usage;
- * Une solution de soude (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl) de concentrations 0,1 M ont été préparées pour l'ajustement du pH des solutions.

III.3.2 Lavage du charbon actif

Le lavage du charbon actif est indispensable pour garantir la qualité et l'efficacité de ce matériau. Il vise à éliminer les impuretés et les substances adsorbées sur la surface du charbon actif afin de restaurer sa capacité d'adsorption optimale.

Pour réaliser cette opération, il est nécessaire de porter de l'eau distillée à ébullition, puis de la verser sur le charbon actif (CA) et de laisser également bouillir pendant environ quinze minutes. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que la conductivité de l'eau diminue à 5 $\mu\text{S}/\text{m}$.

Après lavage, le charbon actif est séché dans une étuve pendant 24 heures pour éliminer l'excès d'humidité et restaurer ses propriétés physiques. Cette méthode de lavage garantit la performance et la durabilité du charbon actif, ce qui le rend idéal pour diverses applications telles que le traitement de l'eau contaminées par les produits pharmaceutiques.

III.3.3 Mise en œuvre expérimentale

A partir de la solution mère de KTP à 40 mg/L, nous avons préparées des solutions de 400 ml de concentrations désirées par dilution, tout en ajoutant du sel (NaCl) pour obtenir une concentration de 3,5 g/L.

La solution est ensuite versée dans un réacteur qui contient un barreau magnétique, et l'ensemble est placé sur une plaque agitatrice avec une vitesse d'agitation fixée à 240 tr/min. Avant de fixer les électrodes sur leur support, il est essentiel de vérifier leur continuité de courant en utilisant un multimètre, puis nous remplissons l'anode par la quantité de CA désirée.

Les électrodes sont disposées verticalement et séparées d'une distance de 1 cm entre elles. Une fois le montage effectué, nous allumons le générateur de courant et l'agitateur, puis nous déclenchons le chronomètre. Des échantillons de la solution électrolysée sont prélevés à un intervalle de temps spécifique. Ces derniers sont ensuite soumis à une centrifugation et à une filtration à l'aide de filtres seringues de 0,45 μm avant d'être analysés.

III.4 Technique d'analyse

III.4.1 Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide haute performance est une technique utilisée pour séparer et quantifier des composés chimiques dans un mélange. Son principe repose sur la séparation de ces composés dans une colonne contenant du gel de silice appelée phase stationnaire par pompage d'un solvant appelée phase mobile, à travers la colonne selon l'affinité unique de chaque composant existant entre la phase mobile et stationnaire. Les composés migrent le long de la colonne à différentes vitesses et ressortent à différents temps, établissant ainsi une séparation du mélange. Les composés qui ont une grande affinité envers la phase mobile migrent plus rapidement vers le bas de la colonne, tandis que ceux qui ont une grande affinité envers la phase stationnaire migrent lentement [4].

* Conditions chromatographiques

Les analyses ont été réalisées sur un système chromatographique Dionex Ultimate 3000 équipé d'un détecteur de type UV-Visible 3000 et d'un injecteur de type Auto sampler 3000 (figure III.4). Les données d'analyses ont été traitées sur un ordinateur HP avec le logiciel Chromeleon. La phase mobile impliquait un mélange d'eau bi-distillée (30 %), et d'acétonitrile (70 %), pompé à un débit de 0.5 ml/min à travers une colonne C₁₈.



Figure III.4 : Appareil HPLC utilisé.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage correspondante, nous avons préparé des étalons de différentes concentrations allant de 5 à 40 mg/L, filtrés puis analysés par HPLC.

La figure III.5 ci-dessous présente l'aire (Air) en fonction de la concentration ($[KTP]_0$) de la solution en KTP.

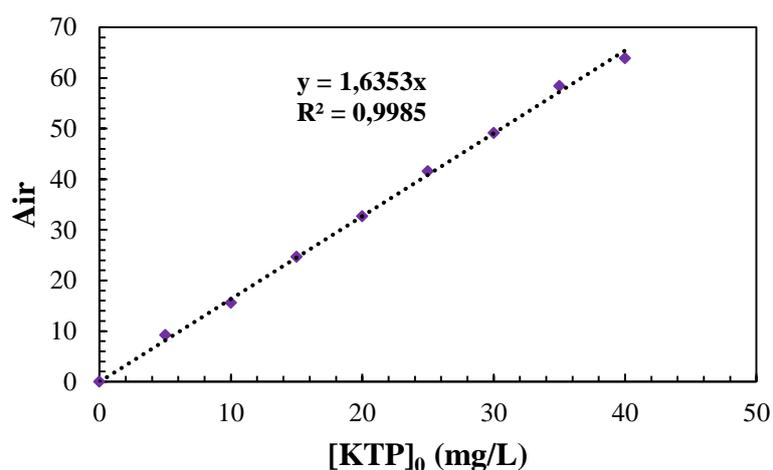


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du KTP.

Références Bibliographiques

- [1] : N. Mohd, L. Singh, M. Zahari, S. Norsita, S. Krishnan, W. Norul, A.W. Zularisam, (2017), « treatment of palm oil mill effluent by electrocoagulation with presence of hydrogen peroxide as oxidizing agent and polialuminum chloride as coagulant-aid ». Water Resources and Industry, 17, p7-10.
- [2] : J.A.S. Osamah, M. Mónica, M.S.Jasim, A.A.J. Raed, S.H. Khalid, S. Viola, J. Miklós, (2023), « Ketoprofen and aspirin removal by laccase immobilized on data stones ». Chemosphere, 311, 137133.
- [3] : G. Mckay, (1995), « Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater », CRC press, 202p.
- [4] : Y. Shen, R.D. Smith, (2008), « Electrophoresis, High performance liquid Chromatography », TELEDYNE ISCO.

Chapitre IV

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, il est question de présenter les résultats des tests préliminaires réalisés afin d'étudier l'élimination du KTP par le couplage de deux procédés : électrocoagulation (EC) et l'adsorption (Ads). Pour ce faire, nous avons procédé dans un premier temps à la comparaison des différents procédés à savoir l'électrocoagulation, l'adsorption et le couplage entre l'électrocoagulation et l'adsorption. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les différents paramètres opérationnels susceptibles d'influencer le couplage EC et Ads, soit : la densité de courant i (mA/cm²), le pH de la solution, la température T (°C) et la quantité de charbon actif q_{CA} (g). Enfin, une partie sur la modélisation de ces paramètres par la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée en utilisant un plan composite centrée et un plan factoriel complet à deux niveaux.

Dans cette présente étude, nous avons fixés quelques paramètres à savoir : la vitesse d'agitation est fixée (ω) à 240 tr/min, la concentration de l'électrolyte support [NaCl] à 3,5 g/L, la distance inter-électrodes (e) à 1 cm et le temps d'électrolyse (t) à 60 min.

IV.1 Comparaison entre les procédés EC, Ads, EC/Ads

L'EC est un procédé simple et efficace pour le traitement de nombreux types d'eaux usées contenant divers polluants. En outre, l'adsorption est une méthode de plus en plus attrayante car elle est peu coûteuse, plus efficace et bénéfique pour l'environnement. Mais, afin d'atteindre une efficacité d'élimination acceptable avec une consommation d'énergie électrique minimale et afin de réduire le temps de traitement, le procédé d'EC combiné avec l'adsorption sur charbon actif est recommandé.

Pour sélectionner le procédé à utiliser, nous avons comparé entre les trois procédés cités précédemment (EC, Ads et EC/Ads). Nous avons fixé les paramètres suivants :

- * Une anode en fer (grille), une cathode en acier ($S=107,52$ cm²) ;
- * Un volume de l'expérience $V= 600$ ml;
- * Une température ambiante $T=20^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$;

La figure IV.1 présente la concentration résiduelle de KTP en fonction du temps d'électrolyse et du procédé d'élimination utilisé.

Les résultats obtenus indiquent que les trois courbes présentent des similitudes après 5 minutes de traitement. Cependant, une élimination rapide est observée dans les procédés EC/Ads et EC avec des rendements respectifs de 84,11% et 59,69% au bout 30 minutes d'électrolyse. En revanche, l'Ads montre une diminution asymptotique et atteint un rendement de 29,04% après 30 minutes de traitement. Ces résultats démontrent que les procédés EC et Ads sont réalisables, et l'ajout d'un gramme de charbon actif au procédé d'EC entraîne une augmentation significative de l'efficacité d'élimination du KTP. Après 60 minutes, une élimination presque totale est observée dans les deux procédés EC/Ads et EC, ce qui peut être attribué au temps d'électrolyse. Cependant, l'élimination du KTP par Ads présente un rendement inférieur mais son efficacité augmente si le temps de traitement est prolongé.

Afin de réduire le facteur temps de traitement, nous avons opté pour le procédé de couplage EC/Ads qui nous a semblé meilleur pour l'élimination du KTP.

IV.2 Nature de la cathode

L'électrode est la pièce maîtresse dans le processus d'EC, c'est pour cette raison qu'il est très important de trouver le métal approprié. En effet, la cathode joue un rôle clé dans la formation des coagulants. Deux expériences ont été réalisées afin de sélectionner une cathode pour la suite de notre travail, les deux cathodes testées à préciser une en acier et l'autre est une grille en fer et en ce qui concerne l'anode (pour les deux expériences) est une grille en fer. Les paramètres fixés sont: $S = 95,135 \text{ cm}^2$; $q_{CA} = 1 \text{ g}$; $i = 10,51 \text{ mA/cm}^2$ et $[KTP]_0 = 20 \text{ mg/L}$.

L'efficacité d'élimination du KTP en fonction du temps et de la nature de l'électrode est présentée dans la figure IV.2. D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que le cas d'utilisation d'une cathode grille en fer est plus efficace que la cathode en acier. En effet, au bout de 10 min d'électrolyse, nous avons observé un rendement d'élimination de KTP identique, puis une élimination très remarquable dans le cas d'une cathode grille en fer, un rendement de 95 % et 43.13% après 40 min d'électrolyse sont obtenus en utilisant une cathode grille en fer et en acier, respectivement. A 60 min, une élimination presque totale (98,48 %) dans le cas d'utilisation de la grille en fer par contre avec l'autre cathode un taux de 52,78% est atteint.

Ce résultat peut s'expliquer par les propriétés électrochimiques de chaque métal. En effet, le fer a une capacité de réduction supérieure à celle de l'acier, ce qui signifie qu'il est plus apte à fournir des ions OH^- et des bulles d' H_2 (qui circulent librement à travers la grille métallique) selon la réaction suivante : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$. Ces ions hydroxyle

réagissent ensuite avec les ions métalliques formés à l'anode pour former des hydroxydes de fer qui sont des agents coagulants et ils ont la capacité d'adsorber et piéger la molécule polluante (KTP).

Donc on en déduit qu'en terme de performance, l'utilisation d'une cathode grille en fer est la plus performante.

IV.3 Comparaison entre deux modes de présence du charbon dans la solution

a. Charbon actif en suspension (CAS) ou piégé dans l'anode (CAG)

Afin d'étudier l'efficacité de charbon actif dans les solutions à traiter, des expériences ont été effectuées dont la première, le charbon actif a été dispersé en suspension (CAS) dans la solution à traiter par contre dans la deuxième le charbon actif a été piégé dans l'anode en grille (CAG), une concentration initiale en polluant KTP de 20 mg/L a été testée. La variation d'efficacité du charbon en fonction du temps est représentée dans la figure IV.3.

D'après les résultats obtenus, un même rendement d'élimination a été obtenu après 10 min d'électrolyse mais au-delà de ce temps, nous avons constaté que l'élimination est meilleure lorsque le CA est piégé dans l'anode, en effet, un rendement de 95,41 % a été enregistré lors de l'utilisation du CA à l'intérieur de la grille, tandis que le rendement est de 58,97 % lorsque le CA était en suspension. Ceci peut être attribué à une interaction plus efficace entre le CA et le KTP présent dans la solution favorisant une adsorption plus rapide et efficace. En revanche, lorsque le CA est simplement en suspension dans la solution, il peut y avoir un temps de contact plus court et une interaction moins intense entre le charbon et le KTP. Ainsi pour faciliter la récupération du CA usé à la fin de l'expérience, il est préférable de l'utiliser dans la grille qu'en suspension afin d'éviter la filtration. Ce résultat nous a menée à utiliser le CA dans la grille durant la suite des expériences.

b. Comparaison entre CAG-anode et CAG- cathode

Il est recommandé de réaliser une étude expérimentale pour évaluer les performances du procédé EC/Ads dans différentes configurations électrolytiques et déterminer quelle configuration (charbon actif dans l'anode ou dans la cathode) offre les meilleures performances en termes d'élimination du KTP et de réduction des coûts opérationnels.

Nous avons réalisé deux expériences dont l'une le CA est piégé dans l'anode (CAG-anode) et l'autre dans la cathode (CAG-cathode) en fixant $[KTP]_0 = 20$ mg/L, $q_{CA} = 1$ g, $i = 10,51$ mA/cm², pH= 6.

D'après les résultats obtenus lors de l'analyse figure ci-dessous, on observe que l'élimination du KTP dans la solution est plus efficace quand le CA est utilisé dans la grille comme anode plutôt que comme cathode, telle que dans l'anode une élimination presque totale est obtenue au bout de 40 min, alors que dans la cathode au bout d'une heure l'élimination n'atteint même pas 50%.

Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, en électrocoagulation, il se produit une oxydation électrochimique à l'anode entraînant la formation de coagulants métalliques. Ces coagulants métalliques peuvent jouer un rôle crucial dans la flottation et la précipitation du polluant KTP présent dans la solution. De plus, la formation de composés oxydants à l'anode peut également contribuer à l'oxydation et à la dégradation des molécules de KTP.

Le CA a une grande surface spécifique et une capacité adsorbante élevée, en piégeant le charbon actif dans l'anode, ce dernier est en contact direct avec les molécules de KTP non réagi avec les hydroxydes formés, ce qui favorise une interaction plus étroite entre le CA et les molécules de KTP. C'est pour cela un meilleur rendement l'élimination du KTP a été obtenu.

IV.4 Paramètres influençant le procédé combiné EC/Ads

a. Effet de la température

La température joue un rôle très déterminant qui peut affecter sur le procédé combiné EC/Ads. Les travaux rapportés par Abrane [1], en suivant l'influence de la température sur le procédé d'électrocoagulation et Georgin et al. [2] sur le procédé d'adsorption attestent qu'une meilleure élimination du polluant a été observé à température ambiante.

Afin de suivre l'effet de la température sur notre procédé, nous avons réalisé des expériences à différentes températures (20 et 65°C) pour deux concentrations en KTP (3 mg/L et 20 mg/L). La vitesse d'agitation ω , la densité de courant i et le pH ont été maintenus constants à 240 tr/min, 14,71 mA/cm², et 6, respectivement. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.5. Ces résultats révèlent qu'à température ambiante, le procédé EC/Ads présente une meilleure efficacité d'élimination du KTP. Les mêmes résultats ont été rapportés par Abrane [1] et Georgin et al. [2]. Ceci est remarquable dans le cas d'une concentration de 20 mg/L. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait qu'à température élevée la solution s'évapore ce qui la rend plus concentrée en KTP d'où l'efficacité d'élimination du polluant devient faible.

Dans la suite des expériences, nous avons négligé ce paramètre et nous avons travaillé avec des températures ambiantes.

b. Effet de la densité de courant

La densité de courant est le rapport entre l'intensité de courant appliqué et la surface de l'électrode utilisé. Elle est considérée comme un paramètre crucial qui affecte l'efficacité du traitement par le procédé d'EC [3]. Pour étudier l'effet de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination de KTP par le procédé EC/Ads, différentes densités de courant à savoir : 2,10 mA/cm², 6,31 mA/cm², 10,51 mA/cm² et 14,71 mA/cm² ont été testés, pour une concentration initiale en KTP de 20 mg/L. Les autres paramètres ont été maintenus fixes.

La figure IV.6 illustre l'effet de la densité de courant sur l'élimination de KTP en fonction du temps. D'après nos résultats, la densité de courant augmente l'efficacité d'élimination du KTP augmente, en raison de la formation rapide des ions de fer. En effet, des rendements de 27,17 % et 83 % ont été obtenus lorsqu'on passe d'une densité de courant de 2,10 mA/cm² à 10,51 mA/cm² au bout de 30 minutes d'électrolyse, tandis que pour une densité de 14,71 mA/cm², un taux d'élimination en KTP est presque similaire à celui obtenu avec une densité de 10,51 mA/cm². D'où, nous avons opté pour 10.51 mA/cm² densité de courant optimale.

Des résultats similaires ont été observés par Narayanan et al. [4]. Ils ont attribué ce phénomène à la formation d'un taux élevé en oxydés de fer dans la solution qui entraîne une grande quantité de coagulant. Nasr et al. [5] suggèrent que la génération des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue avec l'augmentation de la densité de courant, ce qui permet une élimination des polluants par flottation.

c. Effet de la quantité du charbon actif

Pour mettre en évidence l'influence de la quantité de l'adsorbant sur l'élimination de KTP en utilisant le procédé hybride EC/Ads, des essais ont été effectués à différentes masses de CA, 0,1 et 1 g pour une concentration en KTP de 22,5 mg/L, sous les conditions opératoires suivantes: pH=6,5; i= 8,41 mA/cm² et T= 20±2°C.

Vu les résultats obtenus, nous avons remarqué une légère différence entre les deux testes réalisé. Ces résultats s'expliquent par le fait que l'augmentation de la masse de l'adsorbant permet d'avoir plus de site vacant ce qui permet l'adsorption des molécules de KTP sur le charbon actif [7].

d. Effet du pH de la solution

L'étude de l'influence du pH sur l'élimination du KTP par le procédé d'EC/Ads a été menée en utilisant des solutions de 22,5 mg/L de KTP, 0,55 g de CA, une densité de courant de i= 8,41

mA/cm² pour un milieu acide pH 3 et l'autre basique pH 10, la figure IV.8 représente les résultats obtenus.

L'analyse de ces résultats montre que la capacité d'élimination de KTP par EC/Ads dépend du pH de la solution telle que l'élimination semble meilleure dans un milieu basique (pH = 10).

Il est important de noter que différents contaminants peuvent réagir différemment en fonction du pH de la solution. Dans ce cas, le KTP semble être plus facilement éliminé dans des conditions basiques. Cela peut être dû à plusieurs facteurs, tels que l'ionisation du KTP dans la solution, la charge électrique des adsorbants ou les mécanismes de coagulation et de sorption qui sont favorisés à un pH basique.

IV.5 Modélisation par la méthodologie des plans d'expériences (k=4)

IV.5.1 Plans d'expérimentation (k=4)

La synthèse bibliographique, les expériences préliminaires menés sur l'élimination du KTP par le procédé de couplage d'électrocoagulation et d'adsorption nous ont permis de bien cerner les intervalles de variation des quatre paramètres (pH, concentration initiale du KTP, densité de courant et la quantité du charbon actif) à optimiser. D'autres paramètres ont été fixés comme suit: V= 400 mL, la distance inter-électrodes $e = 1$ cm, $\omega = 240$ tr/min, $t = 60$ min et $[\text{NaCl}] = 3,5$ g/L.

Les paramètres opératoires étudiés et leur domaine de variation sont présentés dans le tableau (IV.1):

Avec:

- * 0: centre du domaine;
- * -1 et 1: niveau bas et haut respectivement du plan factoriel à deux niveaux;
- * -2 et 2: niveau bas et haut respectivement des points axiaux.

IV.5.2 Elaboration du modèle de deuxième degré

Le modèle mathématique postulé s'écrit sous la forme suivante:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2$$

Avec:

- * \hat{y} : Réponses calculée à partir du modèle;

- * x_1, \dots, x_4 : Variables centrées réduites;
- * b_0 : Valeur moyenne de la réponse;
- * b_0, \dots, b_4 : Effets linéaires;
- * $b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$: Effets d'interactions doubles;
- * $b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{44}$: Effets quadratiques.

Pour ce faire, on réalise les essais du PFC (tableau IV.2) suivie par les essais au centre du domaine d'étude (tableau IV.3) et compléter par les expériences du plan en étoile (tableau IV.4).

Tableau IV.2 : Matrice des essais du plan factoriel complet à deux niveaux (k=4).

N de l'essai	Valeurs réelles				Valeurs codées					Réponses (%)		
	pH	[KTP] ₀ (mg/L)	i (mA/cm ²)	q _{CA} (g)	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y	Y	e _i
1					1	-1	-1	-1	-1			
2					1	-1	-1	-1	1			
3					1	-1	-1	1	-1			
4					1	-1	-1	1	1			
5					1	-1	1	-1	-1			
6					1	-1	1	-1	1			
7					1	-1	1	1	-1			
8					1	-1	1	1	1			
9					1	1	-1	-1	-1			
10					1	1	-1	-1	1			
11					1	1	-1	1	-1			
12					1	1	-1	1	1			
13					1	1	1	-1	-1			
14					1	1	1	-1	1			
15					1	1	1	1	-1			

16					1	1	1	1	1			
----	--	--	--	--	---	---	---	---	---	--	--	--

Les résidus: $e_i (\%) = y (\%) - \hat{y} (\%)$.

Tableau IV. 3 : Matrice des essais au centre du domaine d'étude (k=4).

N de l'essai	Valeurs réelles				Valeurs codées					Réponses (%)		
	pH	[KTP] ₀ (mg/L)	i (mA/cm ²)	q _{CA} (g)	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	y	ŷ	e _i
1					1	0	0	0	0			
2					1	0	0	0	0			
3					1	0	0	0	0			

Le rendement moyen des essais au centre est:

Tableau IV.4 : Matrice des essais en étoiles.

N de l'essai	Valeurs réelles				Valeurs codées					Réponses (%)		
	pH	[KTP] ₀ (mg/L)	i (mA/cm ²)	q _{CA} (g)	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	y	ŷ	e _i
1					1	-2	0	0	0			
2					1	2	0	0	0			
3					1	0	-2	0	0			
4					1	0	2	0	0			
5					1	0	0	-2	0			
6					1	0	0	2	0			
7					1	0	0	0	-2			
8					1	0	0	0	2			

IV.5.3 Calcul des coefficients du modèle (k=4)

Les coefficients du modèle sont donnés par le produit matriciel suivant:

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot X^T \cdot Y$$

Ces coefficients sont regroupés dans le tableau (IV.5) :

Tableau IV. 5 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression (k=4).

Terme constant	Effets linéaires				
b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	
Effets d'interactions doubles					
b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₂₃	b ₂₄	b ₃₄
Effets quadratiques					
b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃		b ₄₄	

IV.5.4 Analyse statistique de l'équation de régression (k=4)

a. Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. On calcule les valeurs de t_j à partir de cette relation :

$$t_j = \frac{|b_j|}{\sqrt{S_{bj}^2}}$$

Avec:

S_{bj} : Ecart quadratique moyen définie par: $S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2$

S_{rep}² : Variance de reproductibilité.

La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental:

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

La valeur de la variance de reproductibilité S_{rep}^2 est de 36,75. Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{jj} de la diagonale de la matrice de dispersion $[X^T \cdot X]^{-1}$ (tableau IV.6) par la variance de reproductibilité.

Tableau IV.6 : Matrice de dispersion.

0,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08
0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0	0	0
-0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,05	0,02	0,02	0,02
-0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,05	0,02	0,02
-0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,05	0,02
-0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,02	0,05

Les valeurs des t_j du test du Student sont rassemblées dans le tableau (IV.7).

Tableau IV.7 : Valeurs de t_j correspondants aux différents coefficients du modèle (k=4).

Terme constant	Effets linéaires			
t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
Effets d'interactions doubles				

t ₁₂	t ₁₃	t ₁₄	t ₂₃	t ₂₄	t ₃₄
Effets quadratiques					
t ₁₁	t ₂₂	t ₃₃	t ₄₄		

Selon la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe A), pour un niveau de signification $\alpha = 0,05$, et un nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 2$, la valeur tabulée du test de Student $t_\alpha (f)$ est égale à 4,30. Comme les valeurs de $t_1, t_2, t_{12}, t_{13}, t_{14}, t_{23}, t_{24}, t_{11}, t_{11}, t_{22}$ et t_{44} sont inférieures à $t_\alpha (f)$, les coefficients correspondants ne sont pas significatifs et par conséquent éliminés de l'équation de régression.

b. Test de validation de l'équation de régression

*** Recherche de biais**

La recherche de biais se fait à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

La valeur de la variance résiduelle calculée pour $N= 27$ et $l = 5$ est donnée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l} =$$

\hat{y}_i : Valeurs du rendement de dégradation du KTP calculée à partir du modèle pour $N=27, l=5$ avec l est le nombre de coefficients significatifs.

D'où :

$$F =$$

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification $\alpha= 0.05$ et les nombres de degrés de liberté $(N- l) = 22$ et $(n_0 - 1) = 2$ varie entre 19,4 et 19,5. Cet intervalle étant supérieur à la valeur calculée, le modèle est alors considéré sans biais.

* Test de signification de la régression

Après la vérification que le modèle est sans biais, la validité de l'équation de régression a été testé à l'aide du test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)} =$$

D'après la table de Fisher (Annexe B), $F_{0,05}(l - 1, N - l) = F_{0,05}(4, 22)$ est égale à 2,82, cette valeur est inférieure à celle calculée, pour cela l'équation de régression de second ordre peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95%.

L'équation du modèle s'écrit alors:

* Validation du modèle par le point au centre

La valeur du rendement de l'élimination de KTP donnée par le modèle au centre du domaine d'étude est $\hat{y}(0, 0, 0, 0) =$ et celle des résultats des 3 essais au centre est $\bar{y}_0 =$, ce résultat indique que le modèle obtenu est adéquat et simule parfaitement l'expérience.

c. Calcul du coefficient de détermination

Le calcul du coefficient de détermination est égale à:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} =$$

Et celle ce coefficient corrigé égale à:

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} =$$

D'après les valeurs de R^2 et R^2 corrigé, on peut conclure que le modèle choisit n'est pas adéquat.

d. Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle se fait par une analyse des résidus, en calculant leur moyenne par :

$$Moy_{résidus} = \frac{\sum_{i=1}^{N=27} e_i}{N} =$$

Avec :

e_i : Résidu

N : nombre d'essais.

Selon le diagramme ci-dessus, il est évident que le modèle sélectionné ne parvient pas à expliquer toutes les informations relatives à la réponse étudiée. En d'autres termes, il existe une corrélation entre les résidus et les valeurs prédites, car les points sont très proches les uns des autres, et l'écart entre les réponses expérimentales et les réponses prédites dépasse 5 %. Par conséquent, ce modèle ne peut pas être considéré comme valide et ne parvient pas à simuler le phénomène étudié.

IV.6 Modélisation par la méthodologie des plans d'expériences (k=3)

Après avoir réalisé un plan composite centré avec quatre paramètres, nous avons procédé à l'optimisation des paramètres étudiés précédemment en éliminant le facteur pH. Pour modéliser ce procédé, les paramètres suivants sont maintenues constants: $t = 60$ min, $V = 400$ mL, $\omega = 240$ tr/min, $e = 1$ cm et $[\text{NaCl}] = 3,5$ g/L.

IV.6.1 plan d'expérimentation (k=3)

Les niveaux de variation des paramètres à optimiser sont donnés dans le tableau (IV.8) ci-dessous.

IV.6.2 Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique postulé s'écrit dans ce cas sous la forme suivante:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Avec:

- * \hat{y} : Réponses calculée à partir du modèle;
- * x_1, x_2, x_3 : Variables centrées réduites;
- * b_0 : Valeur moyenne de la réponse ;
- * b_0, \dots, b_3 : Effets linéaires;
- * b_{12}, b_{13}, b_{23} : Effets d'interactions doubles;
- * b_{123} : Effets d'interaction triples.

Afin d'élaborer un modèle du premier degré, on réalise les huit essais du plan factoriel (k=3) ainsi trois essais au centre du domaine d'étude. Les deux matrices des expériences du plan du premier degré (tableaux IV.9 et IV.10) sont présentées ci-dessous.

Tableau IV.9: Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^{k=3}$).

N de l'essai	Variables réelles			Variables codées				Réponses (%)		
	[KTP] ₀ (mg/L)	i (mA/cm ²)	q _{CA} (g)	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	y	ŷ	e _i
1				1	-1	-1	-1			
2				1	-1	-1	1			
3				1	-1	1	-1			
4				1	-1	1	1			
5				1	1	-1	-1			
6				1	1	-1	1			
7				1	1	1	-1			
8				1	1	1	1			

Tableau IV.10 : Matrice des essais au centre du domaine (k=3).

N de l'essai	Variables réelles			Variables codées				Réponse
	[KTP] ₀ (mg/L)	i (mA/cm ²)	q _{CA} (g)	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	y(%)
1				1	0	0	0	
2				1	0	0	0	
3				1	0	0	0	

Le rendement moyen des essais au centre est:

IV.6.3 Calcul des coefficients du modèle (k=3)

Les valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression sont regroupés dans le tableau ci-dessous (IV.11).

Tableau IV.11 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression (k=3).

Terme constant	Effets linéaires		
b ₀	b ₁	b ₂	b ₃
Effets d'interactions doubles			

b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Effets d'interactions triples		
b ₁₂₃		

IV.6.4 Analyses statistiques de l'équation de régression (k=3)

a. Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student, les valeurs de t_j sont calculées à partir de la relation suivante:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}}$$

Avec:

S_{bj} est l'écart quadratique moyen défini par:

$$S_{bj} = \sqrt{\frac{S_{rep}^2}{N}}$$

S_{rep}² est la variance de reproductibilité.

La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental:

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

On obtient:

$$S_{rep}^2 =$$

$$S_{bj} =$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student, en calculant les valeurs de t_j, qui sont rassemblées dans le tableau (IV.12).

Tableau IV.12 : Valeurs de t_j correspondants aux différents coefficients du modèle ($k=3$).

Terme constant	Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3
Effets d'interactions doubles			
t_{12}	t_{13}	t_{23}	
Effets quadratiques			
t_{123}			

Selon la table de student relative à un test bilatéral (Annexe A), pour un niveau de signification $\alpha = 0,05$, et un nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 2$, la valeur tabulée du test de Student $t_{\alpha}(f)$ est égale à 4,30. Comme les valeurs de t_{13} et t_{123} sont inférieures à $t_{\alpha}(f)$, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs et seront donc éliminés de l'équation de régression.

b. Test de validation de l'équation de régression

*** Recherche de biais**

La recherche de biais se fait à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

La valeur de la variance résiduelle calculée pour $N = 8$ et $l = 6$ est:

$$S_{rés}^2 =$$

Ce qui mène à une valeur de: $F = \frac{0,95}{0,97} =$

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degrés de liberté $(N - l) = 2$ et $(n_0 - 1) = 2$ est égale à 19. Cette valeur étant supérieur à la valeur calculée, le modèle est alors considéré sans biais.

* Test de signification de la régression

Nous pouvons vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - l)}$$

D'après la table de Fisher (Annexe B), pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degré de liberté $(l - 1) = 5$ et $(N - l) = 2$, les valeurs du test de Fisher calculées et tabulées sont respectivement 19,3. La valeur de F calculée étant supérieure à celle tabulée, l'équation de régression est adéquate et le modèle est valide à 95%. L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc:

* Validation du modèle par le point au centre

On compare la valeur du rendement d'élimination de KTP calculé à partir du modèle $\hat{y} (-0,83, -0,83, -0,83) =$, à la valeur de l'expérience réalisée expérimentalement, soit $y =$. L'écart absolu entre ces deux valeurs étant de l'ordre de 4,12 % donc inférieure à 5 %, ce résultat indique que le modèle obtenu est adéquat et simule parfaitement l'expérience.

c. Calcul du coefficient de détermination

Le calcul du coefficient de détermination est égal à:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} =$$

Et celle de coefficient corrigé égale à :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} =$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est convenable et approprié.

d. Analyse des résidus

En calculant la moyenne des résidus:

$$Moy_{résidus} = \frac{\sum e_i}{N} =$$

En raison de la valeur moyenne des résidus étant égale à zéro, ainsi que l'absence de toute relation discernable entre les valeurs et les résidus, d'après le diagramme des résidus (représenté dans la figure IV.10) où les points sont disposés de manière aléatoire, il est possible

de conclure que le modèle mathématique linéaire obtenu offre une simulation parfaite du phénomène étudié.

e. Analyse du modèle

L'analyse du modèle établi précédemment nous renseigne sur les paramètres les plus influents:

- * La concentration initiale, la densité de courant ainsi la quantité de charbon actif influent positivement avec des coefficients de respectivement.
- * Les interactions concentration initiale – densité de courant et quantité de charbon actif - densité de courant sont faibles (figure IV.11 et figure IV.12).

IV.7 Optimisation

A partir du modèle obtenu précédemment établi, la recherche des valeurs optimales des trois paramètres opératoires étudiés a été réalisée par le tracé des courbes de surfaces de réponses et iso-réponses, en utilisant le logiciel STATISTICA.

IV.7.1 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Vue l'importance des courbes iso-réponses, leurs tracés doivent accompagner les courbes de surfaces de réponses afin de visualiser l'optimum et de cerner la zone où se situent les résultats recherchés. Pour ce faire:

- * Nous avons tracé dans le plan concentration initiale (x_1) et densité de courant (x_2) pour différentes valeurs de masses de charbon (x_3) à savoir: Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses présentées dans les figures IV.13 et IV.14 donnent un rendement maximal de 90% pour une faible masse de CA et des concentrations initiales en KTP comprise entre et une densité de courant variant entre et.
- * Nous avons tracé également dans le plan concentration initiale en KTP (x_1) et masse de charbon (x_3) pour différentes densités de courant (x_2) à savoir: Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses présentées dans les figures IV.15 et IV.16 conduisant à un rendement maximal de 99,6 % pour une densité de courant de et des concentrations initiales variant entre et une masse de CA variant entre et.
- * Dans le dernier plan, nous avons tracé la densité de courant (x_2) et la masse de charbon (x_3) en variant la concentration initiale en KTP à savoir: (figures IV.17 et IV.18). Un rendement de 90 % a été obtenue pour une densité de courant varie entre et une masse de CA varie entre à une concentration initiale de.

Références bibliographiques

- [1] : R. Abrane, (2021), « Dépollution d'un effluent de laiterie par électrocoagulation et comparaison d'efficacité avec d'autres techniques de traitement ». Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
- [2] : J. Georgin, D.S.P. Franco, K.B. Martinello, E.C. Lima, L.F.O. Silva, (2022), « A review of the toxicologie presence and removal of ketoprofen through adsorption technologie ». Journal of Environmental Chemical Engineering, 10, 107798.
- [3] : A.S. Naje, S. Chelliapan, Z. Zakaria, S.A. Abbas, (2015), « Treatment performance of textile waste water using electrocoagulation (EC) process under combined electrical connection of electrodes ». International Journal of Electrochemical Science, 10, p5924-5941.
- [4] : N.V. Narayanan, M. Ganesan, (2009), « Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation », Journal of Hazardous Materials, 161, p575-580.
- [5] : M. Nasr, A.E. Shahawy, (2016), « Artificial intelligence for electrocoagulation treatment of olive mill wastewater ». Journal Bioremediation Biodegrad, 7, p1-8.
- [6] : E.M. Nigri, A.L.A. Santos, S.D.F. Rocha, (2020), « Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption ». Journal of Water Process Engineering, 37, 101442.
- [7] : Y. El Maataoui, A.M. El M'Rabet, A. Dahchour, (2019), « Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution ». Environmental Science and Pollution Research, 26, p15953-15972.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'éliminer un polluant d'origine pharmaceutique qui est le kétoprofène, par un procédé d'EC et d'Ads simultanée en utilisant des électrodes grille en fer et un charbon actif commercial. L'étude du procédé hybride EC/Ads a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Dans la phase initiale de notre étude, nous avons effectué des expériences préliminaires pour choisir le procédé approprié ainsi qu'une cathode performante. Par la suite, des expériences ont été menées pour évaluer l'impact de la densité de courant appliquée, la température, la quantité de charbon actif et le pH initial du milieu. Les résultats expérimentaux ont clairement indiqué que:

- * L'augmentation de la densité de courant fait augmenter le rendement d'élimination de notre polluant pharmaceutique, en effet un rendement de 83 % a été obtenu au bout de 30 minutes pour une densité de courant de 10,51 mA/cm² et une concentration initiale en KTP de 20 mg/L.
- * Il a été montré que la température ambiante est la plus appropriée dans notre cas.
- * Le pH basique de 10 a montré une forte élimination de KTP.
- * Le taux d'élimination du KTP est proportionnel à la quantité de charbon actif, en effet le meilleur rendement a été enregistré avec une masse d'un gramme de charbon actif.

Dans la seconde phase, un modèle mathématique de premier degré a été élaboré grâce à la méthodologie des plans d'expériences afin de mettre en évidence les trois paramètres suivants: la concentration initiale en KTP, la densité de courant et la quantité de charbon actif ayant une influence sur le taux d'élimination de KTP par le procédé employé.

Le modèle élaboré est le suivant :

Selon l'analyse, le modèle obtenu simule parfaitement le procédé étudié. D'après ce dernier, nous avons constaté que :

- * La concentration initiale en KTP influe positivement sur le taux d'élimination de KTP avec un facteur de.
- * La densité de courant influe positivement sur l'efficacité d'élimination de KTP avec un facteur de.

Conclusion générale

- * Le paramètre quantité charbon aussi influe positivement sur la dépollution avec un facteur de.
- * Existence de deux faibles interactions : concentration initiale en KTP – densité de courant ainsi que la quantité de charbon actif - densité de courant.

Le tracé des courbes de surfaces de réponses et les iso-réponses a permis de cerner les domaines dans lesquels les rendements optimaux sont obtenus. Un rendement optimal de 99,6% est obtenu dans le cas suivant.

À la fin de ce travail, nous avons pu aisément mettre en œuvre une méthodologie expérimentale fiable pour optimiser et modéliser les réponses liées à l'élimination du KTP.

En guise de perspectives :

- * Réaliser des tests de désorption sur le charbon actif usé récupéré à la fin des expériences afin d'estimer le taux d'élimination de KTP par Ads;
- * Suivre la dégradation du KTP par DCO;
- * Examiner d'autres paramètres influençant l'efficacité du procédé hybride EC/Ads;
- * Tester d'autres électrodes en utilisant la même procédure;
- * Appliquer le procédé combiné sur des mélanges de polluants;
- * Calculer le coût opérationnel total du procédé étudié.

Annexes

Annexe A

Table de Student

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
v					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Annexe B

Table de Fisher

Valeurs des 95^{èmes} centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 : degrés de liberté au numérateur

V_2 : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'élimination du kétoprofène par un procédé hybride « Electrocoagulation-Adsorption ». Les principaux objectifs de cette étude sont : La détermination des paramètres ayant une influence sur l'élimination du kétoprofène ainsi que leurs domaines de variation. La modélisation et l'optimisation par la méthodologie des plans d'expériences du procédé hybride EC/Ads. Un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisi pour simuler le phénomène étudié et mettre en évidence les différentes interactions significatives entre les paramètres opératoires. L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité du procédé combiné EC/Ads sur charbon actif commercial afin d'éliminer le produit pharmaceutique.

Mots clés : Procédé Hybride EC/Ads, Charbon Actif, Kétoprofène, Plans d'Expériences.

Abstract

In this manuscript, we are interested in the elimination of ketoprofen by a hybrid process "Electrocoagulation-Adsorption". The main objectives of this study are: The determination of the parameters having an influence on the elimination of ketoprofen as well as their ranges of variation. Modeling and optimization by the methodology of the experimental plans of the hybrid EC/Ads process. A full factorial design was chosen to simulate the phenomenon studied and to highlight the different significant interactions between the operating parameters. All the results obtained confirm the effectiveness of the combined EC/Ads process on commercial activated carbon in order to eliminate the pharmaceutical product.

Keywords: EC/Ads Hybrid Process, Activated Carbon, Ketoprofen, Design of Experiments.