REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés et environnement
Spécialité : Génie des procédés pharmaceutiques.

Dégradation de Ciprofloxacine par Electrocoagulation. Modélisation et Optimisation par la Méthodologie des Surfaces de Réponses (RSM)

Présenté par :
BELLAGUE Amani
TIRES Omnia

Proposé et Dirigé par :
Dr, TIR Mohamed

Soutenu le 13 / 06 / 2023 devant le jury composé de :

Président : NEDJHIOUI. M, Professeur, Université de Médéa
Examinateur : Ainas. M, MCA, Université de Médéa
Encadreur : TIR. M, MCA, Université de Médéa

Promotion 2023

Remerciement.

Cicéron a dit : « la gratitude n'est pas seulement la plus grande des vertus, mais elle est aussi la mère de toutes les autres ».

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers ALLAH le tout-puissant, qui nous a donné la force, la volonté et surtout la patience d'élaborer ce travail. C'est avec une profonde reconnaissance et considération particulières, que nous permis de mener à bien notre humble travail de fin d'études.

Un remerciement spécial à notre encadreur Mr. TIR Mohamed pour son courage, sa patience que dieu vous accorde santé et le bien-être.

Notre reconnaissance et nos remerciements s'adressent aussi à Mr. NEDJHIOUI Mohamed, professeur au sein de l'université de Médéa, en étant que président de jury ainsi que Mr. AINAS Mahfoud membres du jury qui ont accepté d'évaluer notre mémoire.

A toute et tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin au bon déroulement de ce travail, nous leurs disons : merci, dieu vous bénisse et vous récompensera.

DEDICACES

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père ***MUSTAPHA.***

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère ***TOURYA.***

A mon cher frère : ***ABDERHMENE*** *et mes petites princesses :* ***IHSSEN*** *et* ***IMEN, MANEL*** *qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

A ma grande mère ***nanna*** *et mon grand-père* ***jedou*** *rabi yerhamhoum.*

A mes grands-parents, mes oncles et mes tantes. Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A tous les cousins, les amis et surtout ma belle copine ***KHEIRA.***

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

A la fin et le meilleur pour la fin, sans oublier ma chère sœur, mon binôme unique ***OMNIA*** *et toute* ***sa famille,*** *pour le soutien moral la patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

Amani.

Merci à dieu qui nous a octroyé le bon état d'esprit pour étudier et le bienfait du cœur pour aimer et espérer et le bienfait de parler pour le remercier. Je le supplie pour répondre à mes prières parce qu'il est mon espoir de satisfaction et pour éclairer mon chemin pour le respect des autres.

A la fin de chaque voyage, il y a une route derrière, construite et définie par ceux et celles qui nous entourent. Avec beaucoup d'amour, je tiens à offrir cet ouvrage à :

- *La mémoire de mon défunt grand père (Rabah), en attendant de te revoir, profite du repos éternel que tu as tant mérité. Repose en paix. Puisse dieu tout puissant t'accorder sa sainte miséricorde et t'accueillir en son vaste paradis. Allah yerahmek djedou.*
- *La source de réconfort et de sagesse, à le lien entre le passé et le futur AYI ma grand-mère, je suis tellement chanceuse de t'avoir dans ma vie, je voulais te dire à quel point tu es importante pour moi et ma famille. Je t'aime plus que tout au monde.*
- *Qui son cœur m'a vu avant ses yeux, à mes prunelles des yeux, la source de tendresse et de la force : ma mère, ma mère, et puis ma mère. Quoi que je fasse ou que dise, je ne sauri point te remercier comme il se doit.*
- *Mon père que dieu prolonge sa vie avec une bonne santé.*
- *Les fleurs de ma vie NASSIMA et NIHAL et une dédicace spéciale à mon cher frère ANISS.*
- *Mes oncles : DJILAILI, ISMAIL, MOHAMED, YOUCEF. Mes tantes : RABEA, SALIHA. Mes cousines et cousins : HAYAT, HADJER, REDA, NESSRINE, AHMAD, MOHA, NINOU, NADA et mon âme sœur : LYDIA.*
- *Ma famille paternelle.*
- *L'accompagnante de mon chemin : ma copine au paradis incha'allah AMANI et sa famille, ma copine Kheira et sa mère.*
- *Tous ceux qui sont proche à mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.*

Omnia.

الملخص

تعتبر حاليا مياه الصرف الدوائية أحد المصادر الرئيسية للتلوث البيئي. الهدف من هذه الدراسة هو نمذجة وتحسين المعاملات التي تؤثر على كفاءة التخلص من المضاد الحيوي (*سيبروفلوكساسين*) من خلال عملية التخثير الكهربائي. يتم إجراء منهجية أسطح الاستجابة (*RSM*) لتقييم التأثيرات الرئيسية للمعلمات وتفاعلاتها المتزامنة من أجل الحصول على الظروف المثلى لعملية التخثير الكهربائي. تعتبر خمس متغيرات مستقلة مثل كثافة التيار ودرجة الحموضة في المحلول والتركيز الأولي للمضادات الحيوية ووقت EC والمسافة بين الأقطاب من العوامل في خطة *Box-Behnken*. وفقًا للنتائج التي تم الحصول عليها من تحليل التباين (*ANOVA*)، فقد وجد أن البيانات التجريبية مناسبة بشكل أفضل لنموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية بقيمة معامل التحديد (R^2) تبلغ 0.9510. في النهاية، تكون نتائج التحسين على النحو التالي:

A : 15,25 mA/cm^2 / A : 15,25 mA/سم^2؛ ب: B(pH)= 15,7 ؛ C: 82,79mg/L, D : 21,69 min ; E :1,5cm;
TE=99,41%

الكلمات المفتاحية: مضاد حيوي ; معالجة ; التخثير الكهربائي ; نمذجة ; تحسين ; خطط التجارب

Résumé

Les eaux usées pharmaceutiques restent actuellement l'une des principales sources de pollution de l'environnement. L'objectif de cette étude est la modélisation et l'optimisation des paramètres influençant l'efficacité d'élimination d'un antibiotique (Ciprofloxacine) par le procédé d'électrocoagulation (EC). La méthodologie de surface de réponse (RSM) est menée pour évaluer les principaux effets des paramètres, leurs interactions simultanées afin d'obtenir les conditions optimales pour le processus d'EC. Cinq variables indépendantes tel que, la densité de courant, le pH de la solution, la concentration initiale d'antibiotique, le temps d'EC et la distance inter-électrodes, sont considérés comme des facteurs dans le plan Box-Behnken. Selon les résultats obtenus à partir de l'analyse de la variance (ANOVA), on constate que les données expérimentales sont mieux adaptées au modèle polynomial du second ordre avec une valeur de coefficient de détermination (R^2) de 0,9510. En fin, les résultats de l'optimisation numérique sont comme suit : A : 15,25 mA/cm^2 ; B : 7,15 ; C : 82,79 mg/L ; D : 21,69 min ; E : 1,5 cm ; TE = 99,41%.

Mots clés : Antibiotique ; Traitement, Electrocoagulation ; Optimisation ; Plans d'expériences

Abstract

Pharmaceutical wastewater remains one of the major sources of environmental pollution. The objective of this study is to model and optimize the parameters that influence the efficiency of antibiotic (Ciprofloxacin) removal using the electrocoagulation process. Response surface methodology (RSM) was employed to evaluate the main effects of the parameters and their simultaneous interactions in order to obtain the optimal conditions for the EC process. Five independent variables, namely current density, solution pH, initial antibiotic concentration, EC time, and inter-electrode distance, were considered as factors in the Box-Behnken design. According to the results obtained from the analysis of variance (ANOVA), it was found that the experimental data were best fitted to the second-order polynomial model with a coefficient of determination (R^2) value of 0.9510. Finally, the results of the numerical optimization are as follows: A: 15.25 mA/cm² ; B : 7.15 ; C : 82.79 mg/L ; D : 21.69 min ; E : 1.5 cm. TE = 99.41%.

Keywords: Antibiotic, Treatment, Electrocoagulation, Optimization, Experimental design

Listes des figures :

CHAPITRE I

Figure I.1 : les observations du docteur Alexander FLEMING ……..04

Figure I.2 : Lauréats du prix Nobel de physiologie-médecine pour la découverte de la pénicilline ……04

Figure I.3 : Histoire chronologique des antibiotiques ……...05

Figure I.4 : structure générale de la pénicilline et de la céphalosporine ……...06

Figure I.5 : structures des macrolides les plus mentionnés dans la littérature environnementale ……..07

Figure I.6 : Principales sources de rejets des antibiotiques dans l'environnement ….……...09

CHAPITRE II

Figure II.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation ……12

Figure II.2 : Diagramme de POURBAIX .…….……..14

Figure II.3 : Différents modes de connexion des électrodes ……..……15

Figure II.4 : Facteurs influençant le processus d'électrocoagulation …….…18

CHAPITRE III

Figure III.1 : Démarches de la méthodologie des plans d'expériences ……..23

Figure III.2 : Domaine de variation d'un facteur entre le niveau bas (–1)

et le niveau haut (+1) ……..23

Figure III.3 : Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs ……24

Figure III.4 : Illustration de l'effet d'un facteur ……..27

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Structure chimique moléculaire de Ciprofloxacine ……..29

Figure IV.2 : Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales du taux d'élimination de CPI …….34

Figure IV.3 : Probabilité normale des résidus du taux d'élimination (TE, %) de CPI …..35

Figure IV.4 : Diagramme des résidus ……..36

Figure IV.5 : Taux d'élimination de CPI en fonction de la densité de courant (A) et la concentration de CPI (C). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse …….39

Figure IV.6 : Taux d'élimination de CPI en fonction de la concentration de CIP (C) et le temps d'EC (D). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse ……40

Figure IV.7 : Taux d'élimination de CPI en fonction du pH de la solution (B) et le temps d'EC (D). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse ……42

Figure IV.8 : Taux d'élimination de CPI en fonction de la densité de courant (A) et la distance inter-électrodes (D). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse ……..43

Figure IV.9 : Procédure graphique de l'optimisation numérique ……..44

Liste des tableaux :

CHAPITRE I

Tableau I.1 : résumé des structures des dérivées de la pénicilline ……....07

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Principales applications d'EC dans l'élimination des antibiotiques ……..…26

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : les intervalles de variation des cinq paramètres ……34

Tableau IV.2 : la matrice d'essais ……..35

Tableau IV.3 : l'analyse de la variance ……..36

Liste des abréviations :

STEP : Station d'épuration.

OMS : organisation mondiale de la santé.

EC : électrocoagulation.

RE : Le rendement énergétique.

EO : électro-oxydation.

DCO : la demande chimique en oxygène.

MES : mécanisme européen de stabilité.

DOE : dossier des ouvrages exécutés.

ANOVA : analyse de la variance.

UICPA : union internationale de chimie pure et appliquée.

CIP : ciprofloxacine.

DL : degré de liberté.

RSM : méthodologie de réponse de surface.

SOMMAIRE :

REMERCIMENT

DEDICACES

RESUME

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

SOMMAIRE

Introduction générale ……01

CHAPITRE I : synthèse bibliographique sur les antibiotiques.

I.1 – introduction ……03

I.2 - Histoire des antibiotiques ……03

I.3 - Définition, classification et mode d'action des antibiotiques……05

I.3.1 - Définition générale sur les antibiotiques ……..05

I.3.2 - Classification et mode d'action ……06

a /- Les β-lactamines ……..06

b /- Tétracyclines ……...07

c /- Les macrolides ……..07

d/- Quinolones ……08

I.4 - Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement ……08

a /- Usines de fabrication ……..08

b/- Usage et excrétion humains ……08

c/- Usage vétérinaire ……08

I.5 - Dangers et impact des antibiotiques sur l'environnement ……09

I.6 - Procédés de traitement des eaux contaminées par des antibiotiques ……10

a/- Procédés physiques ……..10

b/- Procédés chimiques ……..10

c/- Procédés physico-chimiques ……10

d/- Procédés biologiques ……..11

I.7 - Les avantages et les inconvénients de techniques de traitement des eaux de rejet. 11

CHAPITRE II : généralité sur la voie d'électrocoagulation.

II.1 – définition d'EC ……12

II.2 – principe d'EC ……..12

II.3 - Les différents modes de connexions électriques ……..15

II.4 -Principales lois d'électrocoagulation ……15

II.5 -Facteurs influençant sur l'électrocoagulation ……17

II.5.1 - La nature du matériau d'électrode ……17

II.5.2 - Le pH initial du milieu ……..17

II.5.3 - Effet de la densité de courant ……18

II.5.4 - La conductivité ……..19

II.6 – avantages et inconvénients. ……..19

II.6.1 – avantages ……..19

II.6.2 – inconvénients ……20

II.7 - Principales applications d'EC dans l'élimination des antibiotiques …….21

CHAPITRE III : Généralités sur les plans d'expériences.

III.1 – introduction ……22

III.2 - Objectif d'un plan d'expérience ……22

III.3 - Notion du domaine expérimentale ……23

III.3.1 – facteur ……23

III.3.2 – réponse ……...24

III.3.3 – matrice d'expérience ……..24

III.4 - Classification des plans d'expériences ……25

III.4.1./- Les plans de criblage ……...25

III.4.2./- Les plans pour surface de réponse ……..25

III.4.3./- Les plans des mélanges ……..25

III.5 - Modélisation en surface de réponse ……25

III.5.1./- Définition du modèle empirique ……26

III.6. / Analyse des résultats ……...27

III.6.1. Calcul d'effets des facteurs ……27

III.6.2. Analyse de la variance……27

III.6.3. Qualité de modèle mathématique ……..27

III.6.4. Analyse graphique des résultats ……28

a/- Graphiques des effets principaux ……28

b/- Graphiques des effets d'interactions ……...28

III.7. / Conclusion ……28

CHAPITTRE IV : Modélisation et optimisation.

IV.1. - Introduction ……29

IV.2. – Choix de l'antibiotique étudié ……29

IV.2.1 -propriétés physico-chimiques d'antibiotique étudié ……29

a/- Propriétés chimiques ……..29

b/- Propriétés physiques ……30
IV.3. - Construction du plan d'expériences ……30
IV.4. - la matrice d'essais……31
IV.5. Modélisation en surface de réponse (RSM)……32
IV.5.1. –analyse statistique……...32
IV.5.1.1.- L'analyse de la variance pour le modèle quadratique ……32
IV.5.1.2. - Analyse graphique ……...34
IV.5.1.3. - Analyse de l'équation du modèle ……36
IV.5.2. - Etudes des effets des paramètres sur l'efficacité d'élimination du CPI……38
IV.5.2.1. Effet de la densité de courant ……38
IV.5.2.2. Effet de la concentration de l'antibiotique (CIP)……38
IV.5.2.3. Effet du temps de l'électrocoagulation……41
IV.5.2.4. Effet de pH ……..41
IV.5.2.5. effet de la distance inter électrodes ……..42
VI.5.3. Processus d'optimisation ……43
Conclusion générale ……44
Références bibliographiques.

Introduction générale.

Introduction générale

L'eau est une exigence fondamentale pour tous les êtres vivants de la planète et est considérée comme la source la plus précieuse de la civilisation humaine. La pollution de l'environnement et plus spécialement, celui de l'eau est devenu un sujet d'une cruciale importance à cause de sa raréfaction fortement ressentie, surtout dans les pays en voie de développement. L'homme est le principal responsable de la pollution du fait de l'extension croissante de l'agriculture, l'urbanisation et l'industrialisation.

Parmi les polluants les plus connus sont les produits pharmaceutiques qui constituent une des principales préoccupations environnementales de la communauté scientifiques. Les antibiotiques sont utilisés pour traiter ou prévenir les infections chez les humains et les animaux. Ainsi les substances pharmaceutiques et/ou leurs métabolites sont rejetés continuellement dans les eaux usées, les eaux naturelles et même l'eau potable, fait l'objet d'un intérêt croissant du fait de la possibilité d'un impact néfaste sur la qualité et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Par ailleurs cette présence pourrait contribuer à l'apparition des souches bactériennes antibio-résistante et de ce fait représente un risque pour la santé.

Des techniques de traitement des eaux usées sont connues, elles incluent une gamme de procédés électrochimiques biologiques physico-chimiques qui exigent l'addition de produits chimiques. Parmi c'est procédé, on peut citer l'électrocoagulation qui est caractérisée par un équipement simple et facile à maintenir, un temps de traitement court, sans ajout de produits chimiques et une faible production de boues. Le Fer ou l'aluminium sont généralement utilisés comme matériaux d'électrodes sacrificielles. Les ions métalliques dissouts, à un pH approprié, peuvent former un large éventail d'espèce complexe métallique qui déstabilisent et agrègent les particules en suspension où précipitent et adsorbent les contaminants dissous, pour les transformer finalement en flocs facilement extractibles par précipitation, filtration ou flottation.

Le procédé d'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années principalement pour son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre, mais surtout en raison de sa grande efficacité. Il semble à ce titre être une alternative intéressante pour le traitement de composés réfractions.

L'objectif de notre travail, consiste à l'application d'un procédé d'EC en vue de l'élimination des antibiotiques dans les eaux usées, en utilisant des électrodes en aluminium.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à synthèse bibliographique sur les antibiotiques, il donne quelques généralités sur les antibiotiques et leurs dangers, leurs impacts sur l'environnement et les procédés de traitement des eaux contaminées par les antibiotiques.
- Le deuxième chapitre s'attache à d'écrire le procédé l'électrocoagulation.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une description générale sur les plans d'expériences.
- Le dernier chapitre (chapitre IV) présente l'ensemble des résultats de la modélisation en surface de réponse avec une optimisation numérique des paramètres étudiés.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale puis donne des perspectives de futures recherches.

CHAPITRE I :

Généralités sur les antibiotiques

I.1. Introduction

Les antibiotiques sont des composés biologiquement actifs largement utilisés pour traiter les infections microbiennes chez les humaines et les animaux [1]. Leur découverte est considérée comme l'une des réalisations scientifiques les plus importantes du XX^{ème} siècle, révolutionnant la médecine humaine et vétérinaire. Cependant, les antibiotiques ont été récemment reconnus comme des contaminants émergents, persistent dans l'environnement à travers un cycle complexe de transformation et de bioaccumulation [2]. Dans ce chapitre, nous avons essayé de donner un bref historique sur les antibiotiques, les différents classe, les sources de contamination et les méthodes de traitement.

I.2. Histoire des antibiotiques

Les antibiotiques n'ont pas été découverts comme la plupart des autres substances dans un laboratoire. Bien au contraire sa découverte provient d'un hasard pendant des recherches scientifiques visant à combattre les maladies infectieuses.Les antibiotiques sont connus avant l'apparition du médecine moderne, ou les anciens égyptiens utilisaient les champignons et les moisissures pour traiter les plais et les brulures [3].

Depuis les années 1870, *Louis Pasteur* et *Jules François Joubert*se sont intéressé au développement de bactéries en présence de moisissures. Leur expérience consistait en effet, à injecter des bactéries du charbon chez des animaux. Ils ont alors découvert que ses bactéries empêchent le développement de maladies bactériennes [4]. Le premier antibiotique, l'acide mycophénolique, a été découvert en 1893 par le microbiologiste italien Bartolomeo Gosio, est isolé à partir de P. glaucum, inhibe la croissance de Bacillus anthracis [5]. En 1909, Paul Ehrlich et ses collaborateurs découvrent le Salvarsan (arsphénamine), le premier antibiotique synthétique dérivé de l'arsenic, efficace contre Treponema pallidum [6], le pathogène responsable de la syphilis.

En 1928, le bactériologiste écossais Alexander Fleming découvre par inadvertance qu'un champignon (Penicillium notatum) inhibe le développement des colonies de Staphylococcus aureus [7]. Il a postulé que le champignon devait avoir excrété un composé qui inhibait la bactérie, et en 1929, il a pu isoler la molécule active et l'a nommée "pénicilline", c'est le premier véritable antibiotique (*Figure I.1*).

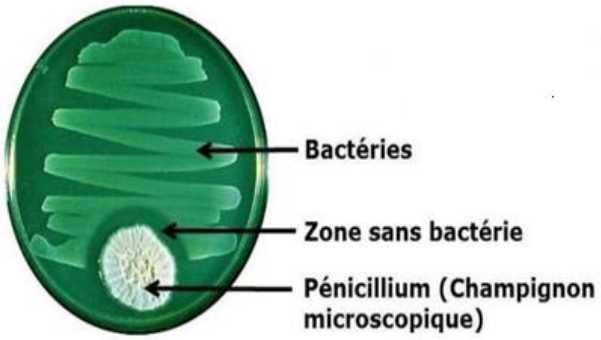


Figure I.1. Les observations du docteur *Alexander Flemming [4]*

Cependant, ce sont les travaux de HowardWalter Florey et Ernst Boris Chain qui ont élucidé la structure de la pénicilline G. En 1939 ont pu purifier efficacement l'antibiotique et augmenter la production [7]. La structure de la pénicilline a été élucidée par analyse cristallographique aux rayons X par Dorothy Crowfoot Hodgkin la même année, ce qui lui a permis d'être classée comme le premier membre de la famille des -lactamines d'antibiotiques naturels [6].

A partir de 1942, la production de pénicilline débuta dans les grandes firmes pharmaceutiques américaines et fut disponible dans toutes les pharmacies du pays en 1945. En même année, les scientifiques ***Fleming***, ***Florey*** et **Chain** (*Figure I.2)* ont reçu le prix Nobel de physiologie-médecine témoignant de la découverte de la pénicilline et ses effets curatifs de nombreuses maladies infectieuses. En effet, cette découverte a marqué le début des antibiotiques modernes et a permis de faire un grand pas dans la lutte contre les maladies infectieuses.

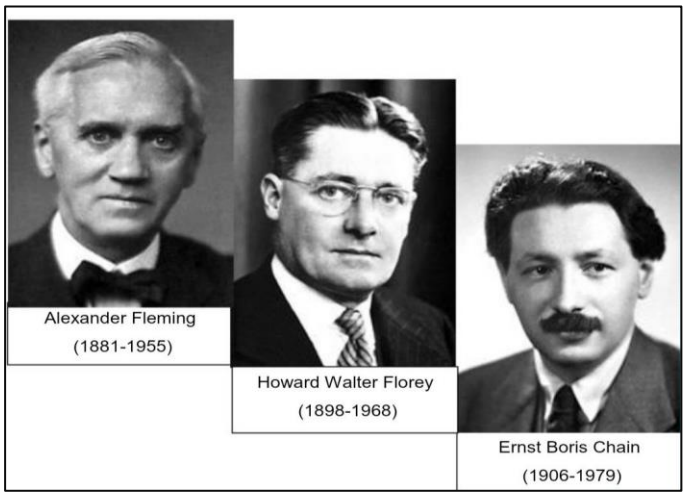


Figure I.2. Lauréats du prix Nobel de médecine pour la découverte de la pénicilline [4]

Aux États-Unis, Selman Waksman a développé plusieurs techniques de cultures (plateforme de Waskman) afin de mettre en évidence des antagonismes entre espèces bactériennes [3]. Grace à cette plateforme, Waksman en 1940 découvre plusieurs antibiotiques et antifongiques majeur comme l'actinomycine, la streptomycine et la néomycine.

L'industrie pharmaceutique s'est inspirée de la plateforme de Waksman, qui a conduit à la découverte de tous les antibiotiques actuels (figure I.3). Au cours de cet âge d'or, plus de 20 classes d'antibiotiques ont été découvertes à partir de dizaine d'espèces bactériennes et de champignons.

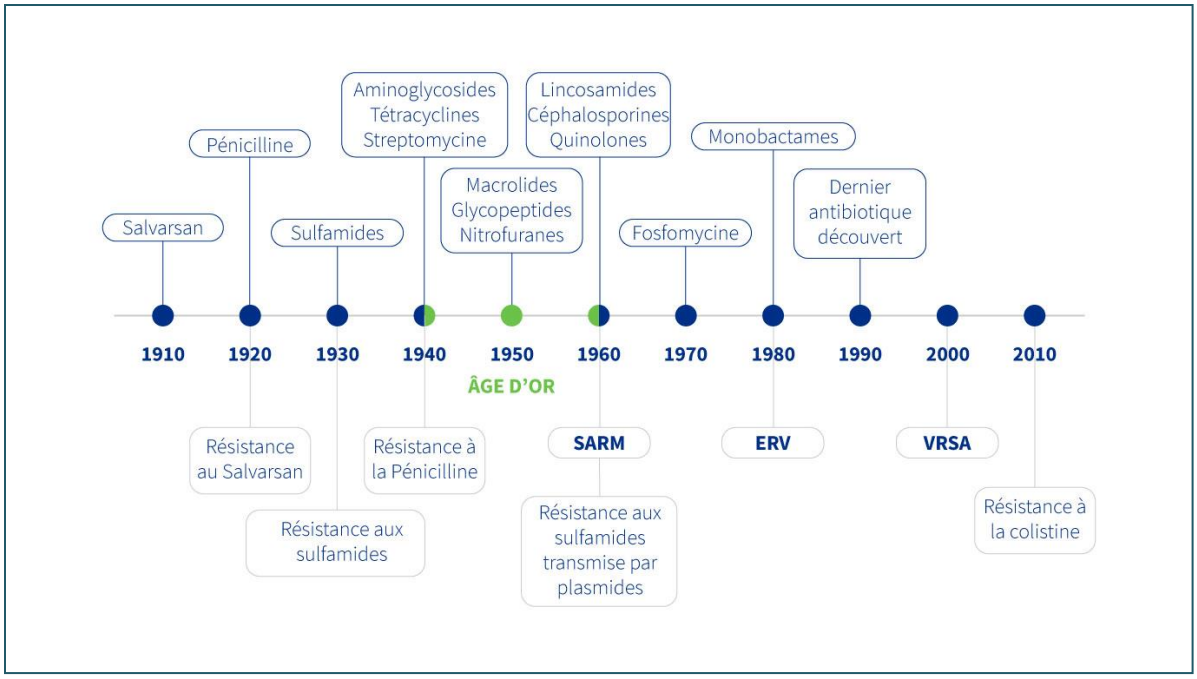


Figure I.3. Histoire chronologique des antibiotiques

I.3. Définition, classification et mode d'action des antibiotiques

I.3.1. Définition générale des antibiotiques :

Les antibiotiques sont connus comme les « médicaments miracles » pour combattre les bactéries. Un antibiotique est toute substance naturelle d'origine biologique élaborée par un organisme vivant, ou substance chimique synthétique ou semi synthétique obtenue par modification chimique d'une molécule de base naturelle ayant les propriétés suivantes [8] :

- Activité antibactérienne
- Activité en milieu organique
- Une bonne absorption et bonne diffusion dans l'organisme.

Les antibiotiques, aussi connus sous le nom d'anti-infectieux, antimicrobiens ou antibactériens. Les anti-infectieux peuvent être en plusieurs d'origine [9] :

- **Origine naturelle :** comme c'est le cas de la benzyle-pénicilline, produite par le champignon penicillium notatum.
- **Origine semi synthétique :** comme l'azithromycine dérivée de l'érythromycine (produite par l'actinomycète Saccharopolysporaerythraea).
- **Origine synthétique :** comme la sulfaméthoxazole.

I.3.2. Classification et mode d'action des antibiotiques

Il existe plusieurs familles d'antibiotiques : Les principales sont les bêta-lactamines, les macrolides, les aminosides, les cyclines et les quinolones.Ces grandes familles d'antibiotiques se différencient par[10] :

- ✓ Leur origine (naturelle, artificielle…)
- ✓ Leur structure chimique (dérivés d'acides aminés, hétérosides, polycycliques)
- ✓ Leur spectre d'activité (bactéricide, bactériostatique)
- ✓ Leur mode d'action (sur la paroi, la synthèse des protéines, d'ADN).

a) Les β-lactamines :

Les β-lactamines sont des molécules bactéricides ayant la particularité de posséder un noyau beta-lactame dans leur structure chimique, il s'agit d'une large famille d'antibiotiques la plus utilisée en antibiothérapie, elle est composée de plusieurs sous-classes parmi lesquelles les dérivés de la pénicilline et les céphalosporines (figure I.4).Ces molécules exercent leur effet antibiotique sur les germes possédant une paroi riche en peptidoglycane et sont sans effet sur les organismes dépourvus de paroi (Mycoplasmes)[10].

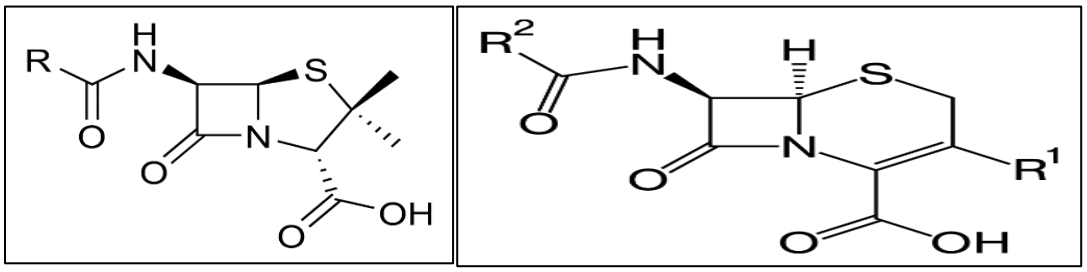


Figure I.4. Structure générale de pénicilline et de céphalosporine.

Les β – lactamines, agissent sur la synthèse de peptidoglycane, un composant essentiel de la paroi cellulaire des procaryotes. L'activité antibactérienne des β – lactamines découle de leur capacité à inhiber la transpeptidase, une enzyme responsable de catalyser la transpeptidation, une des étapes nécessaires à la réticulation du peptidoglycane[11].

b) Les tétracyclines :

Les tétracyclines sont des bactériostatiques, elles pénètrent bien dans les cellules. Ces molécules présentent une grande homogénéité[12]. L'activité antibactérienne des tétracyclines est basée sur l'inhibition de la synthèse de protéines. Pour induire leur effet anti-infectieux, les tétracyclines doivent traverser les membranes cellulaires pour se rendre aux ribosomes [5].

c) Les macrolides :

Ce sont des antibiotiques fréquemment utilisés en pratique de ville à cause de leur facilité d'emploi. Ils ont un spectre étroit, et sont parfaitement actifs sur les germes intracellulaires. Ils ont une excellente pénétration tissulaire, les macrolides possèdent un noyau lactone central qui est à la base de leur classification, selon le nombre d'atomes de carbone. Ce sont des molécules lipophiles[12].

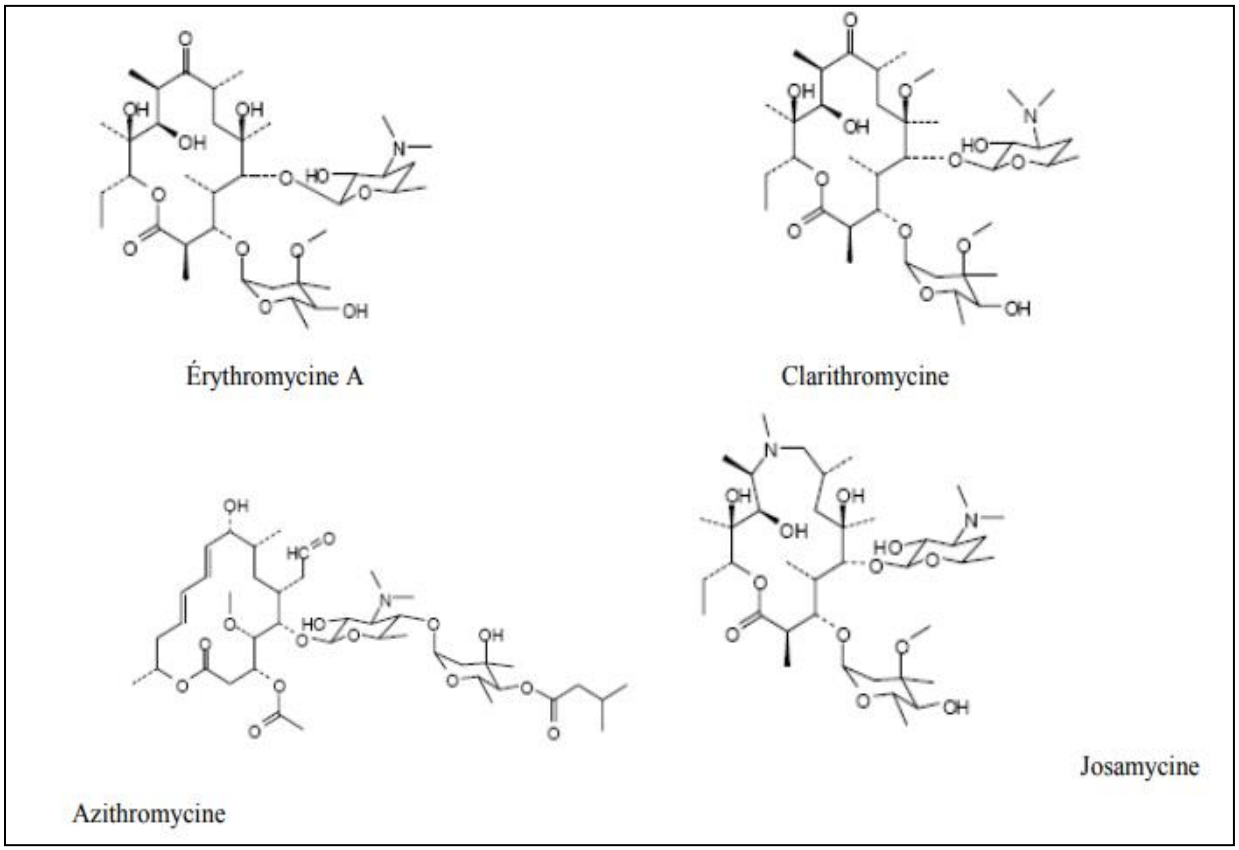


Figure I.5 : Structures des macrolides les plus mentionnés dans la littérature environnementale.

d) Quinolones :

Les fluoroquinolones sont des quinolones de deuxièmegénération couramment utilisés pour traiter les infections urinaires et pulmonaires. Ces antibiotiques comprennent : ofloxacine, ciprofloxacine, norfloxacine [13]. Le mécanisme de fonctionnement des quinolones consiste en leur capacité à traverser la paroi cellulaire des bactéries et inhiber la synthèse de l'ADN [11].

I.4. Principales sources de rejets des antibiotiques dans l'environnement :

Les antibiotiques utilisés en médecine humaine et vétérinaires peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières. Les principales sources de rejets des antibiotiques dans l'environnement sont présentées à la figure I.5.

I.4.1. Les usines de fabrication des antibiotiques :

Les déchets pharmaceutiques sont tout d'abord conduits vers des stations d'épurations (STEP). Les pollutions industrielles peuvent être liées à des procédures de purification ou bien des chutes d'emballage ou lors du transport ou encore les rejets des déchets de stockage.

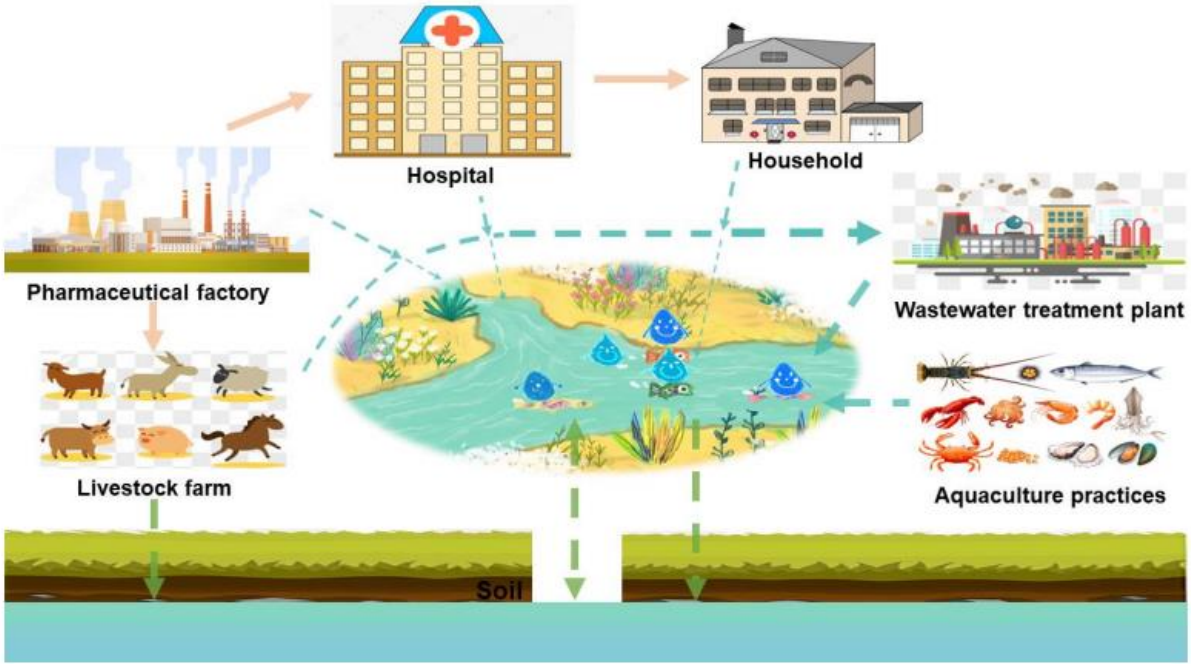
I.4.2. Usage et excrétion humains :

Les médicaments consommés, métabolisés et excrétés par l'homme, et les non utilisés et périmés via les éviers et les toilettes sont rejetés dans les eaux usées domestiques. Ces eaux usées rejoignent la station d'épuration (STEP) via un réseau d'assainissement.Les STEPS peuvent, également recueillir les rejets hospitaliers et industriels des usines de fabrication pharmaceutique. Cependant, les STEP n'étant pas conçues pour le traitement optimal de ces résidus de médicament, ils sont finalement déversés dans les eaux superficielles.

I.4.3. Usage vétérinaire :

Les médicaments vétérinaires sont métabolisés et excrétés par les animaux et introduits dans l'environnement directement par traitement des animaux et par leurs déjections ou indirectement par épandage de fumier et de lisier. Ils se retrouvent ensuite dans les milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration des eaux dans les sols.

Les proportions des substances pharmaceutiques provenant de l'usage vétérinaire rejetées dans l'environnement restent inconnues [14].



Figue I.6. Principales sources de rejets des antibiotiques dans l'environnement [15]

I.5. Dangers et impact des antibiotiques sur l'environnement :

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même aux faibles concentrations auxquelles ils sont détectés. L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continuelle dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation.

Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les beta-lactamines telles que la pénicilline G ou la méticilline entraine des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine.

De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [16].

Actuellement, des alternativesécologiques sont développées pour réduire l'utilisation des antibiotiques. Cependant, de nombreuses stratégies sont proposées pour ladégradation des antibiotiques avant leur rejet dans le milieu aquatique. Parmi ces méthodes on peut citer :la photo-dégradation, l'oxydation chimique et électrochimique, l'adsorption physique et la biodégradation.

I.6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des antibiotiques :

L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime à 1.2 milliard le nombre de personnes au monde qui n'ont pas accès à de l'eau potable saine, sans danger pour la santé. Elle estime, également, que 80% des maladies qui affectent la population sont directement associées à l'eau. Plus de 2.5 millions de personnes meurent chaque année de maladies dues à l'eau contaminée et à un mauvais système sanitaire. La qualité et la gestion de l'eau seront parmi les problèmes majeurs du 21^{éme} siècle. D'âpres les experts le prix de l'eau dépasserait celui du pétrole dans les années 2050, si des précautions sérieuses de préservation ne sont pas prises. L'homme, qui en consomme de plus en plus, et donc produit de plus en plus de rejets polluants, doit supprimer ou à défaut, limiter ses rejets d'eaux usées directement dans la nature. Tout type d'effluent (provenant des activités industrielles, agricoles et domestiques) doit être traité avant rejet [14].

Les caractéristiques des eaux brutes sont extrêmement variées, il existe des nombreux processus destinés à les traiter selon le type et l'ampleur de la contamination. Les objectifs de purification déterminent le type de traitement à mettre en application [16 ,17]

Parmi ces techniques de traitement qui l'utilisent les professionnels de l'eau sont :

- **Procédés physiques** : ce sont des opérations de séparation de phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide, parmi ces procédés les plus courants sont : Le dégrillage, La filtration, La décantation, La flottation.
- **Procédés chimiques** : en utilisant des produits chimiques, se sont principalement concentrées sur la variation du pH pour éliminer les particules colloïdales et ils sont très utilisés dans le traitement final des effluents, on peut citer les procédés suivants : L'oxydation avancées, Les échanges d'ions, La neutralisation [17,18]
- **Procédés physico-chimiques** : le traitement par voie physico-chimique regroupe le brassage de l'eau et son aération, mais également sa clarification (décantation), donc c'est un procédé qui combine les principes de la chimie et de la physique. Certaines substances sont particulièrement stables en suspension et leur durée de décantation peut être trop longue. Afin de favoriser leur décantation est probablement conditionnée avec des réactifs chimiques qui facilitent l'agglomération des particules. Deux techniques sont utilisées : Electrocoagulation, Coagulation-Floculation [17].
- **Procédés biologiques** : le traitement biologique reproduit dans des réacteurs spécifiques, le principe consiste à l'utilisation de la flore bactérienne dans les eaux usées pour dégrader les

matières organiques polluants. La technologie de remédiassions biologique se présente sous deux types :Traitement aérobie et anaérobie. Les trois étapes de réaction que la technologie anaérobie suit pour décomposer le polluant organique en CO_2, méthane sont l'hydrolyse, l'acidogène et la méthanogènes. Alors que le traitement aérobie décompose la matière organique en biomasse et en CO_2. [18 ,19]

I.7. Les avantages et les inconvénients des techniques de traitement des eaux de rejet :

Les processus de traitement physique sont économiques et faciles, mais ont une efficacité de suppression plus faible. Les méthodes de traitement chimique sont également largement utilisées dans le traitement des effluents industriels. Malgré une meilleure solution pour éliminer les polluants, les écologistes manquent d'attention sur le traitement chimique car il nécessite un coût en capital plus élevé pour l'exploitation et la maintenance. Les technologies de traitement physico-chimique produisent une quantité énorme de sous-produits qui nécessitent une attention et une main-d'œuvre qualifiée. Par conséquent, de nos jours, le traitement biologique a été acceptée dans le monde entier, ce traitement est largement adopté en raison de l'efficacité de la suppression élevée des polluants, de l'opération simple et de l'investissement moindre mais elle peut être déstabilisée par des écarts par rapport aux conditions optimales, rendant le processus de traitement moins attrayant et elle génère des excès de boues et n'est pas adaptée aux eaux usées à haute teneur en matières organiques [18].

CHAPITRE II :

Théorie d'électrocoagulation

II.1. Introduction

L'électrocoagulation (EC) est une technique électrochimique, elle est considérée comme une technique alternative à la coagulation chimique pour de nombreux traitement des eaux usée. Il combine les avantages de la coagulation, de la flottation et de l'électrochimie. Il s'agit d'un processus électrochimique qui utilise le courant électrique pour éliminer les polluants en suspension, émulsionnés ou dissous de l'eau. La technologie de traitement électrochimique des eaux usées a commencé à regagner l'attention car c'est une option respectueuse de l'environnent qui peut produire le moins de boues, ne nécessite pas d'additifs chimiques et la plus petite empreinte ; sans affecter la qualité de l'eau après traitement [20].

II.2. Principe d'électrocoagulation

L'électrocoagulation a presque le même principe que la coagulation sauf que on l'ajout l'effet du champ électrique. Elle consiste à générer in situ dans la cellule d'électrolyse des ions (coagulants) susceptible de provoquer la coagulation des particules colloïdales par dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel [21].

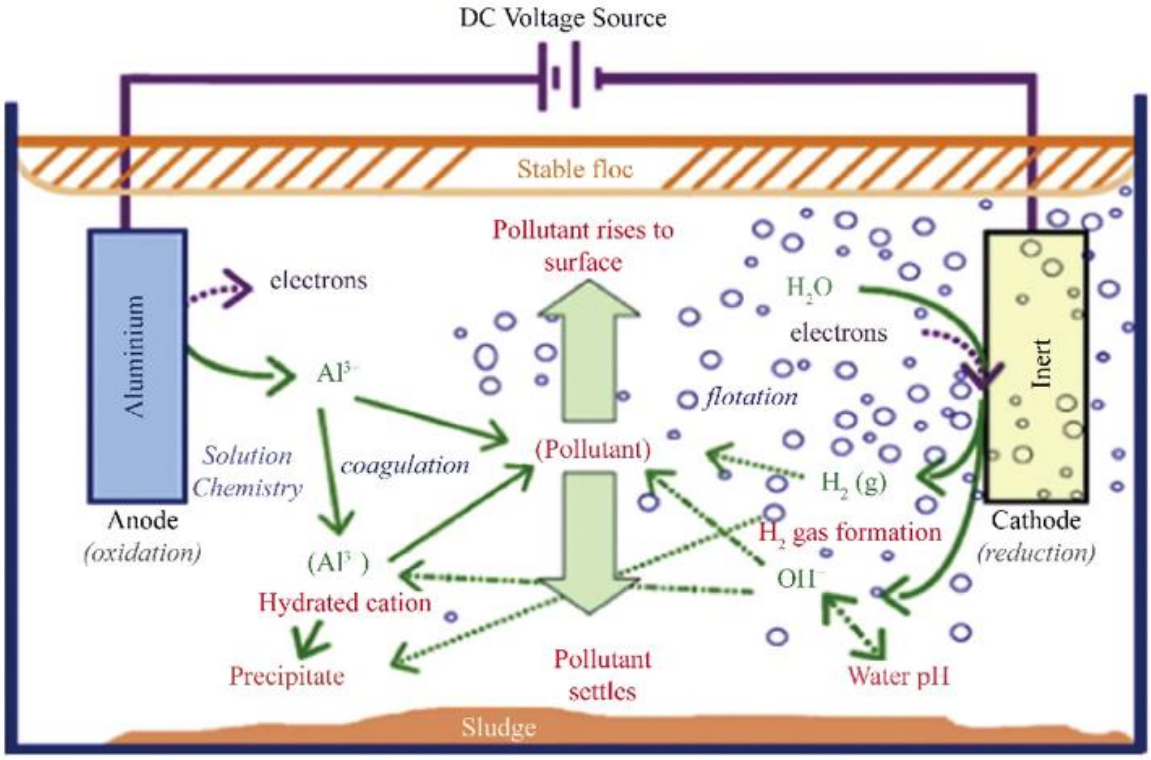


Figure II.1. Schéma du principe de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation se caractérise par une génération d'ions métalliques (Fe^{2+} ou Al^{3+}) due à l'oxydation de l'anode (eq. II.1). Les ions métalliques réagissent à leur tour avec les ions hydroxyles (OH^-) produits à la cathode avec un dégagement d'hydrogène (H^2) (eq.II.2). Les matières en suspension interagissent avec les bulles de gaz pour former des flocs qui seront ensuite concentrés, collectés et éliminés. L'électrocoagulation (EC), l'électro-flottation (EF) et l'électro-oxydation (EO) se produisent simultanément pour éliminer les contaminants. Ce processus contribue aussi à une coagulation par neutralisation des particules colloïdales chargées négativement. À titre d'exemple, l'oxydation du fer dans le système électrolytique produit l'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_n$) où n est égal à 2 ou à 3 (figure II.1) [22].

$$M_{(S)} \longrightarrow M_{(aq)}^{n+} + n\acute{e} \qquad \text{(II.1)}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2\acute{e} \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^{-} \qquad \text{(II.2)}$$

Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium. Les principales réactions qui se déroulent avec des électrodes en Fer sont :

Premier mécanisme

Anode:

$$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8\acute{e} \qquad \text{(II.3)}$$

$$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)3 + 8H^+ \qquad \text{(II.4)}$$

Cathode:

$$8H^+ + 8\acute{e} \rightarrow 4H_2 \qquad \text{(II.5)}$$

Global:

$$4Fe + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4H_2 \qquad \text{(II.6)}$$

Deuxième mécanisme :

Anode :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\acute{e} \qquad \text{(II.7)}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad \text{(II.8)}$$

Cathode:

$$2H_2O_{(l)} + 2\acute{e} \rightarrow H_{2(aq)} + 2OH^- \qquad \text{(II.9)}$$

Global:

$$Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)} \qquad \text{(II.10)}$$

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. On trouve les complexes tels que : $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)^{4-}$, FeO(OH) , $Fe_2(OH)_2^{4+}$ et $Fe_2(OH)_{42}^{+}$ [13].

Les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_{n(s)}$) restent dans la solution aqueuse sous forme d'une suspension gélatineuse, pouvant éliminer les polluants de l'eau usée soit par :

a) **Complexassions de surface :** le polluant est comme un ligand (L) qui se fixe chimiquement à l'ion hydraté $Fe(OH)_n$.
b) **Attraction électrostatique :** les particules d'oxydes de fer hydratées possèdent des zones chargées positivement et négativement, qui vont attirer les charges opposées des polluants, et les éliminer de la solution par décantation. Contrairement aux électrodes d'aluminium, les électrodes de fer ne sont que peu utilisées dans le traitement des eaux potables. On les retrouve surtout dans les usines de traitement des eaux usées. Les hydrates de fer sont efficaces pour la coagulation pour des pH supérieurs à 5,5 [3]. Cependant, en examinant le diagramme de Pourbaix (diagramme Eh-pH) (POURBAIX, 1974), celui-ci montre que l'ion Fe^{3+} est stable seulement dans un milieu acide très oxydant, par contre l'ion Fe^{2+} est stable dans un intervalle Eh-pH relativement large. Le composé insoluble $Fe(OH)_3$ est l'espèce prédominante en fer dans un large intervalle Eh-pH (figure II.2).

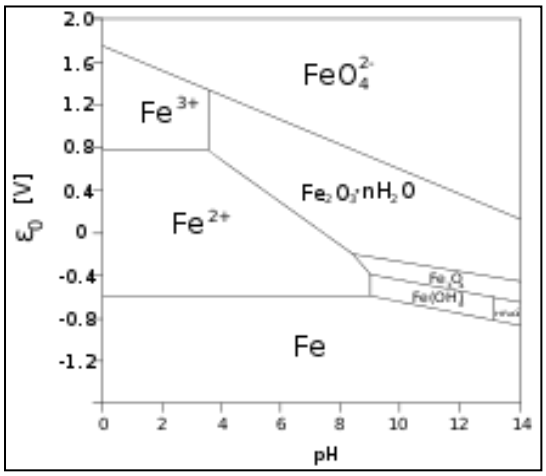


Figure II.2. Diagramme de POURBAIX [23]

II.4. Les différents modes de connexions électriques

Le procédé d'EC, largement utilisés dans le domaine de traitement des eaux, ont montré leur flexibilité pour l'élimination des différentes formes de pollution et de polluants. Dans la majorité des procèdes d'EC destinés à des applications industrielles ou à des installations de faibles et moyennes échelles, les électrodes se présentent sous diverses formes géométriques ; plaques planes parallèles, cylindres, sphères en lit fixes, ou sous formes de système rotatif.

La simplicité de manipulation et d'entretien des plaques planes parallèles rend les expériences sur l'électrocoagulation plus aisées.

La disposition des électrodes dans le réacteur d'électrocoagulation a également une influence sur la capacité d'élimination des polluants et le coût de la consommation d'énergie [24].

Trois modes de connexion sont étudiés (figure II.3) : Les trois modes de connexions différentes par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse [25, 26].

- Connexion mono polaire en parallèle.
- Connexion mono polaires en série.
- Connexion bipolaire en série.

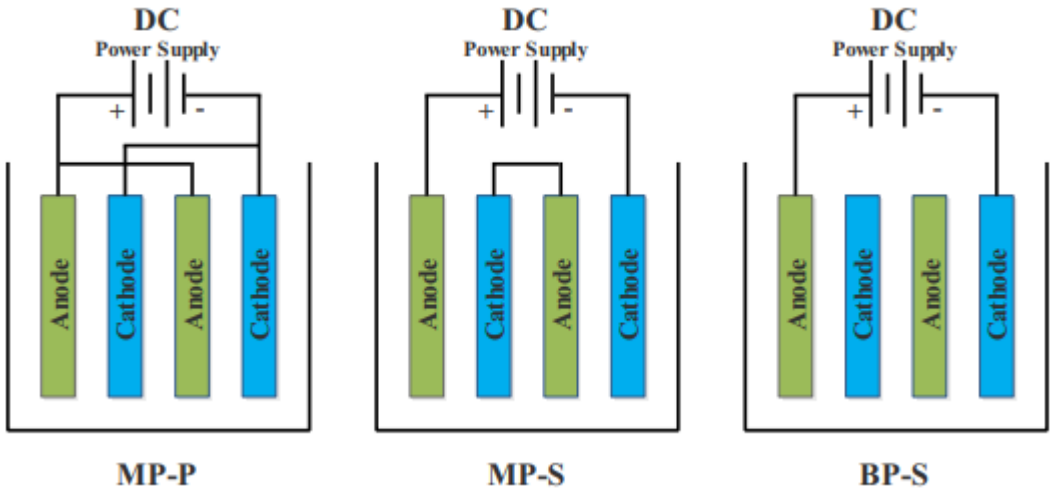


Figure II.3. Différents modes de connexion des électrodes [27]

II.4. Principale loi d'électrocoagulation

En 1832, Michael FARADAY a déterminé la relation entre la charge traversant le système et la qualité de substance oxydée ou réduite à une électrode.

- ***Première loi de Faraday*** : la quantité de substance libérée lors de l'électrolyse à une électrode est proportionnelle au temps et à l'intensité du courant électrique.
- ***Seconde loi de Faraday :*** les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Ottewill et Walsh expriment la seconde loi de Faraday relative à une électrode par la relation suivante :

$$M_{Th} = \frac{ItM}{nF} \qquad \text{(II.11)}$$

Avec :

M_{th} : masse du métal dissous ou de gaz formé (g)

I : intensité du courant imposé (A).

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g/mol).

t : Temps d'électrocoagulation (s).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée

F : constante de Faraday (96500 C/mol).

La loi de Faraday s'applique à toutes les réactions électrochimiques mais la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et du mode de connexion. Dans le mode bipolaire, pour (P) électrodes, le système sous tension est constitué de (P-1) anode et la masse dissoute s'exprime par :

$$M_{Th} = \frac{ItM}{nF}(P-1) \qquad \text{(II.12)}$$

A partir de la loi de Faraday, il est possible d'estimer la masse d'électrode consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique.

$$R_{anode} = \frac{M_{\exp dissoute}}{M_{Th\ (donnée\ par\ la\ loi\ de\ Faraday)}} \times 100 \quad \text{(II.13)}$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de faraday, de même le rendement cathodique peut être exprime par :

$$R_{cathode} = \frac{M_{\exp formée}}{M_{Th\ (donnée\ par\ la\ loi\ de\ Faraday)}} \times 100 \quad \text{(II.14)}$$

II.4.3. Energie consommée

L'énergie totale consommée au cours des processus électrochimiques est calculée selon l'équation suivante :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \quad \text{(II.15)}$$

Avec :

E : énergie consommée (KWh/m^3) ;

U : tension d'électrolyse (volt) ;

I : intensité de courant d'électrolyse (A) ;

t : temps d'électrolyse (h) ;

V : volume de la solution traitée (m^3).

II.5. Les facteurs influençant le processus d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique très utilisée dans le domaine de traitement des eaux car elle a montré son efficacité et flexibilité pour l'élimination de plusieurs particules colloïdales et polluants, mais elle est également très influencée par quelques paramètres (figure II.4).

- **La nature du matériau d'électrode.**

Dans chaque nouvelle technologie, les matériaux jouent un rôle important. Les électrodes est la partie la plus importante dans l'installation d'un traitement électrochimique donc leur choix faut être bien précis [30].

- **Le pH initial du milieu** :

Le pH de la solution détermine la spécification des ions métalliques. Le pH influence l'état des espèces en solution et la solubilité des produits formés. Ainsi le pH de la solution affecte le

rendement global et l'efficacité de l'électrocoagulation. Le pH de la solution peut être aisément change.

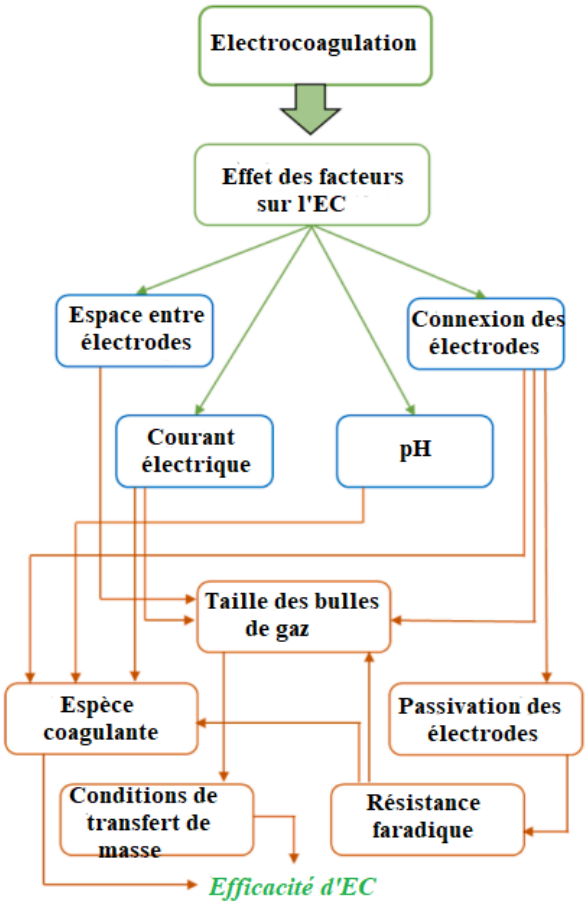


Figure II.4. Facteurs influençant le processus d'électrocoagulation [28]

- **La densité de courant** :

La densité de courant est un paramètre déterminant de l'efficacité du procédé d'électrocoagulation. En effet, celui-ci influence la dissolution des électrodes et intervient dans l'estimation du coût du procédé. Plusieurs travaux ont indiqué que l'augmentation de la densité du courant entraîne une augmentation du taux d'élimination de la turbidité et des polluants présents dans l'effluent et réduit le temps de traitement [29]**.** Par ailleurs, d'autres auteurs montrent que la densité de courant est directement proportionnelle à la cinétique des réactions électrochimiques survenant à la surface de l'électrode et expliquent que la dissolution des électrodes est la principale réaction qui a lieu à des pH acides ou neutres [30]**.** Une forte densité de courant accélère donc la dissolution des électrodes qui résulte en une plus grande production de résidus métalliques favorables à l'élimination des polluants [31]**.** De plus, la formation des bulles d'hydrogène générées augmente et favorise l'enlèvement des particules par flottation.

- **La conductivité** :

C'est la conductivité du milieu qui permet un bon transfert ionique dans l'effluent, ce qui signifie qu'elle doit être assez élevée selon le courant qui est imposé. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est très forte, ce qui oblige l'application d'une tension très élevée pour faire passer le courant. Une tension très élevée implique une grande dépense énergétique, ce qui n'est pas désirable sur le plan économique. Dans le cas où un effluent n'est pas suffisamment conducteur, l'utilisation d'un électrolyte est nécessaire pour améliorer la conductivité électrique.

II.6. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

Comme tous les procédés d'épuration des eaux, l'électrocoagulation possèdent des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications [32-34].

II.6.1. Avantages d'électrocoagulation :

- L'électrocoagulation est un processus simple. Il comporte peu de pièces mobiles et peut donc être surveillé à distance avec un contrôle et une maintenance réduite. Le processus peut également être ajusté pour s'adapter à différentes quantités de particules sans effort supplémentaire si nécessaire.

- Le traitement d'une eau usée par EC donne une eau agréable au goût, claire, sans couleur et inodore.

- L'EC évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval.

- L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés chimiques qui nécessite des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.

- Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.

- La technique d'EC peut être utilisée dans les zones rurales ou l'électricité n'est pas disponible par simple raccordement à un panneau solaire qui génère assez d'électricité pour le processus.

- L'électrocoagulation offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuse pollution et composés dissous tel que la DCO, MES, les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.

- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

- La technique de l'électrocoagulation peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.

- Les procédés complexes de traitement des eaux peuvent être remplacés par L'EC.

- Les flocs formés par l'EC sont semblables aux flocs obtenus par floculation chimique, sauf que les flocs d'EC tendent à être beaucoup plus large, plus stable et peut donc être séparé plus rapidement par filtration.

II.6.2. Inconvénients d'électrocoagulation :

Les inconvénients majeurs de l'EC sont principalement :

- La conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes.
- La présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonates provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmente ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité.
- Il est important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide des solutions acides.
- L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voire difficile dans certaines régions.

II.7. Principales applications d'EC dans l'élimination des effluents

Type d'effluent	Electrode utilisé	Conditions opératoires	Efficacité d'élimination	Référence
Industrie laitière.	Al-Al.	Densité du courant = 6.16 mA/cm^2. Temps = 25.00 min. pH=5.00.	COD = 57%	**[35]**
Eaux usées hospitalières	Al-Al.	Temps de réaction = 20.00 min. distance inter électrode=1.00 cm. densité du courant = 12.50 mA/cm^2.pH= 78.00.	Ciprofloxacine (CIP)=88.57%	**[36]**
Eaux usées pharmaceutique	Al-acier inoxydable.	Dimensiond'électrode =8.50×9.50cm. température=30±5°C.densitédu courant= 3.47-12.15mA/cm^2.pH=4.50-10.50.	Couleur=97.83 COD=58.35.	**[37]**
Eau textile.	Fe-Fe.	Densité du courant=14.00-17.00mA/cm^2.espace entre les électrodes=4.00cm. pH=8.50.	COD=76.00. Couleur=95.00.	**[38]**
Métaux lourds (As, Cr)	Al-Fe.	Eaux synthétiques contenant du chrome.	78 à 99.6% d'abattement.	**[39]**
Oxytétracycline chlorydrate.	Al-Al	Concentration de NaCl=1 g/l.densité du courant=8mA/cm^2.temps=10.00min	95.75%.	**[40]**
Rejets d'industrie de raffinage mécanique et chimique.	Fe-Al.	Concentration en cuivre=10mg/l.	DCO=75%. Elimination du cuivre=99%.	**[41]**
Colorant synthétique textile (azorubine).	Al-Al.	Intensité de courant=0.3A. Distance inter électrodes =1cm. Concentration de Nacl=5g/l.	99.29%.	**[42]**

CHAPITRE III : Généralités sur les plans d'expériences.

III.1. Introduction

Traditionnellement, La plupart des chercheurs effectuent des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Malheureusement, cette stratégie couramment utilisée pour mener ces expériences sont souvent coûteuses et peu performantes et elles conduisent à de nombreuses expériences difficilement exploitables. Pour ces raisons, de nombreux chercheurs font appel à la planification des expériences [43, 44].

La méthodologie des plans d'expériences (*Design of Experiments ou DOE*), aide l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à trouver des solutions aux problèmes rencontrés. Dans cette partie, nous allons décrire l'intérêt des plans d'expériences.

III.2. Objectif d'un plan d'expérience :

Le plan d'expérience a pour but de déterminer des modèles mathématiques reliant les grandeurs d'intérêt aux variables contrôlables, on obtient donc le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Les plans d'expériences apportent une aide notoire aux expérimentateurs et constituent un outil indispensable à toute élaboration de stratégies expérimentales sans restriction disciplinaire. Parmi les industries pouvant utiliser la méthodologie de plans d'expériences, on peut citer : Industries chimique, pétrochimique, mécanique, métallurgique et pharmaceutique [43].

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle **d'espace expérimental** et celle de **modélisation mathématique** des grandeurs étudiées [45].

La méthodologie des plans d'expériences s'article sur les étapes suivantes :

- Formalisation du problème ;
- Planification ;
- Expérimentation ;
- Analyse des résultats.
- Optimisation de la réponse ;

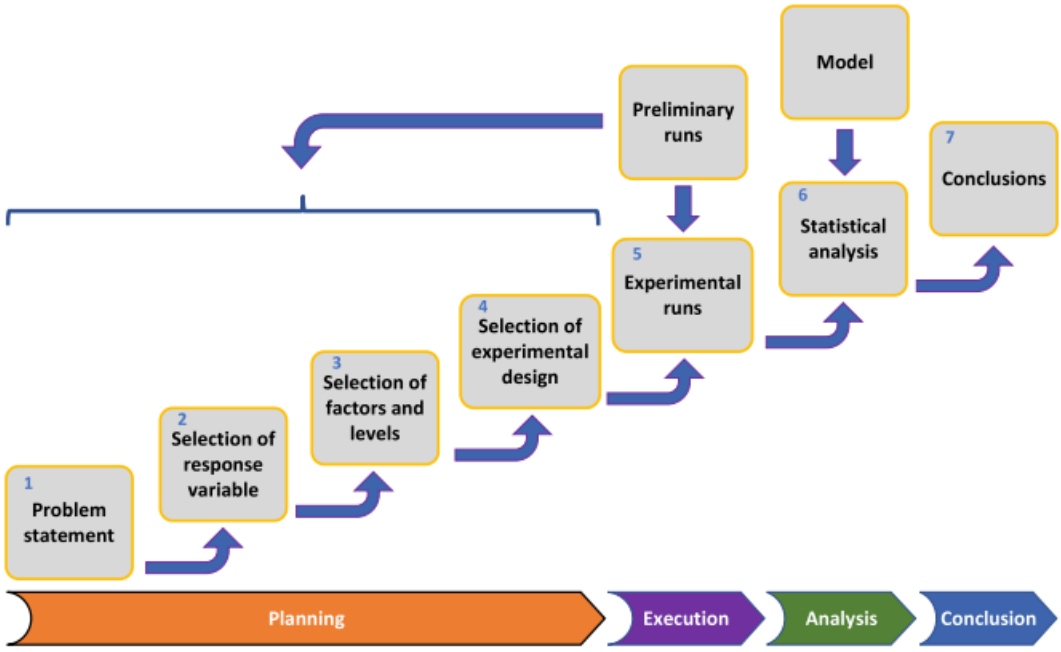


Figure III.1. Démarches de la méthodologie des plans d'expériences [46]

III.3. Notion du domaine expérimentale :

III.3.1. Facteur :

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut) figure III.1. On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [44].

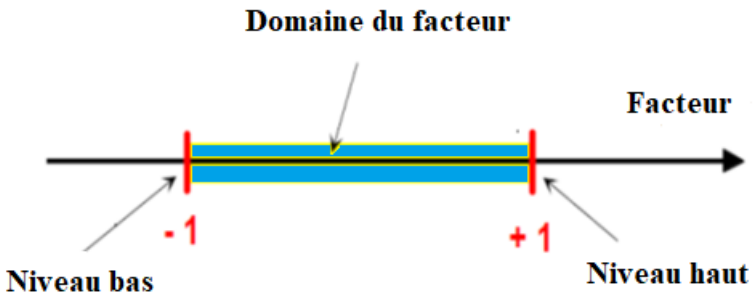


Figure III.2. Domaine de variation d'un facteur entre le niveau bas (–1) et le niveau haut (+1)

III.3.2. Réponses :

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. De point de vue statistique, la réponse expérimentale est une variable aléatoire dont on observera les résultats mesurés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [44].

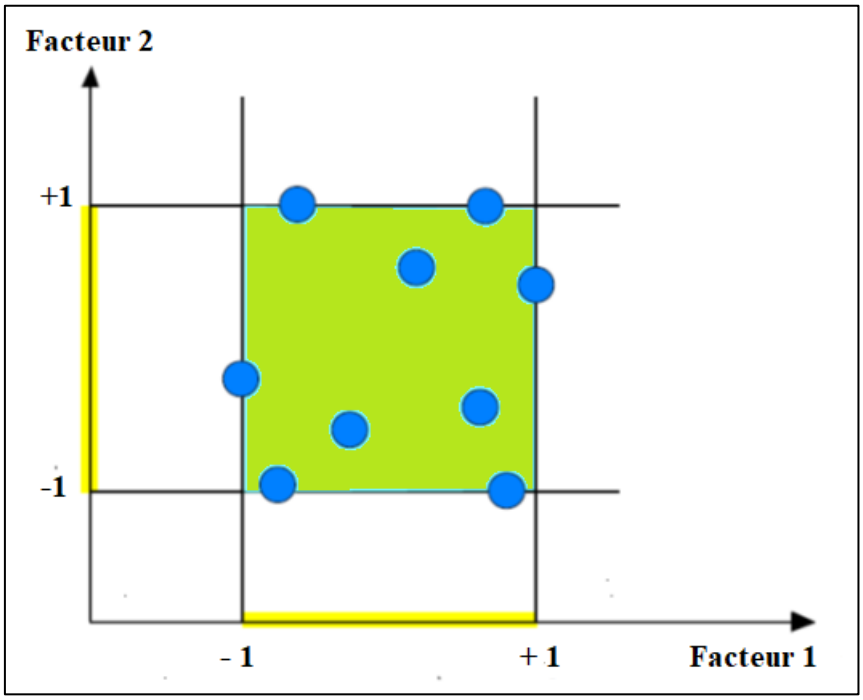


Figure III.3. Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs

III.3.3. Matrice d'expérience :

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formé correspondant à la valeur des niveaux que prend la $j^{éme}$ variable à la $i^{éme}$ expérience [44].

III.4. Classification des plans d'expériences :

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences :

- *Les plans de criblage* : dont l'objectif est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée en un minimum d'expériences.
- *Les plans pour surface de réponse* : dont l'objectif est de trouver une relation mathématique (modèle) qui lie les réponses mesurées aux variables associées aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle. Ce modèle peut être aussi utilisé à des fins d'optimisation du processus étudié [47].
- *Les plans des mélanges* : qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus [44].

III.5. Modélisation en surface de réponse :

La méthodologie de surface de réponse est une procédure visant a déterminé une relation entre les paramètres indépendants d'entrée et les données de sortie (réponse). Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante Y, dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs), X_1, X_2, …, X_k, permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse.

L'ensemble de points du domaine expérimental à une ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (figure III.).

La méthodologie de surface de réponse est une combinaison des techniques statistiques et mathématiques utiles pour le développement, l'amélioration, et l'optimisation des processus, elle est largement utilisée dans le monde industriel, particulièrement lorsque plusieurs variables d'entrer influencent les résultats (les variables de sortie) [48].

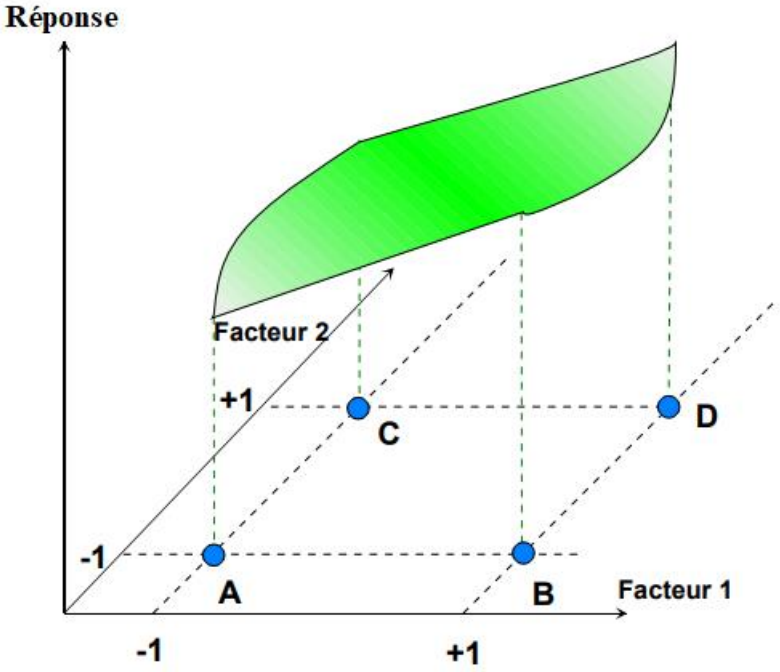


Figure III.3 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude sous forme de surface de réponse

III.5. Définition du modèle empirique :

Un modèle est une représentation de la réalité, il est une simplification de la réalité car s'il en avait tous les attributs, il s'agirait non plus d'un modèle mais de la réalité [49].

Dans un modèle empirique (modèle boite noir), les variations spatiales des paramètres sont ignorées et le système est décrit par des paramètres ajustables (lissés) [50].

Le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé est le plus souvent polynomial, décrivant les variations de la fonction réponse y prenant les valeurs y_1, y_2, …, y_N relativement aux valeurs de k facteurs x_1, x_2, …, x_k, peut être présenté sous la forme générale :

$$Y=f(x_1, x_2, x_3 \ldots x_k) \qquad (III.1)$$

Où : Y est la grandeur qui représente la réponse

La forme générale suivante du modèle polynomial, qui présente des termes du second degré, pourra être retenue.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^k \beta_i X_i + \sum_1^k \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad (III.2)$$

Dans lequel, β représente les coefficients du modèle à identifier ($\beta_0$la constante, β_i lescoefficients associés aux facteurs, β_{ii} les coefficients associés aux termes quadratiques et β_{ij}

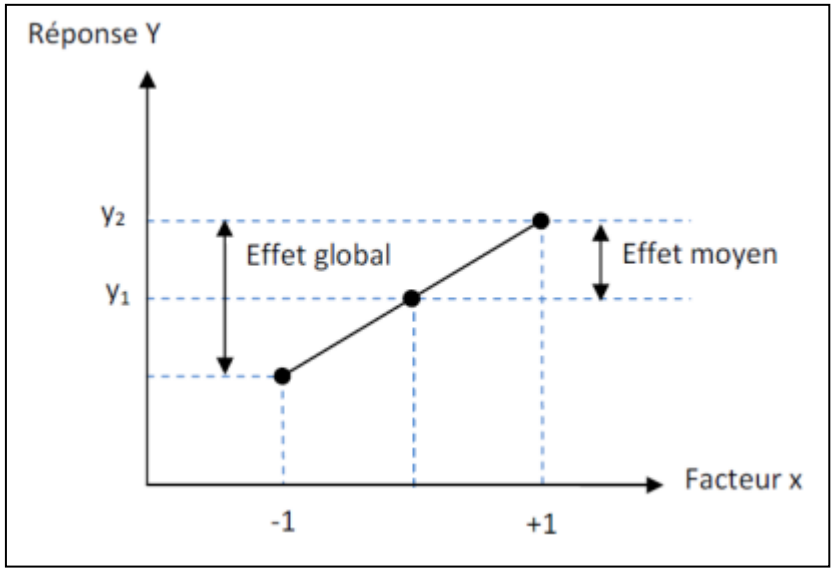
les coefficients associés aux interactions d'ordre 1), k désigne le nombre de facteurs x_i pris enconsidération dans le modèle.

III.6. / Analyse des résultats :

III.6.1. Calcul d'effets des facteurs :

L'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur au niveau (-1) à une autre valeur au niveau (+1).

Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications [44].



FigureIII.4. Illustration de l'effet d'un facteur.

III.6.2. Analyse de la variance :

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures Yi du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures [44].

III.6.3. Qualité de modèle mathématique :

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produite par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle

mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori [44].

III.6.4. Analyse graphique des résultats :

La représentation graphique permet une interprétation facile (visuelle) de l'effet des facteurs principaux et des interactions sur la réponse.

a. / Graphiques des effets principaux :

Puisqu'il est souvent difficile d'obtenir des informations en regardant une équation mathématique, les graphiques des effets principaux sont presque toujours importants. La représentation graphique des effets principaux peut être tracée à partir du tableau des réponses moyennes des effets principaux. Elle permet de :

• Montrer quels sont les facteurs qui ont un effet significatif et ceux qui ont un effet nul ou négligeable. La grandeur d'un effet est définie par la grandeur de la pente de la droite entre l'axe des abscisses et le tracé du graphique.

• Montrer si les facteurs ont un effet négatif ou positif. Cela dépend du signe de l'angle ; si l'angle est positif cela signifie que l'effet du facteur est positif. Si l'angle est négatif cela signifie que l'effet du facteur est négatif.

• Comparer les effets des différents facteurs. Cette comparaison est effectuée en fonction de la grandeur d'angle des différents facteurs (quel que soit son signe) [48].

b. / Graphiques des effets d'interactions :

Lorsque des interactions significatives existent entre les facteurs expérimentaux, les diagrammes d'effets principaux ne racontent pas toute l'histoire sur les facteurs qui s'interagissent et peuvent même être trompeurs. Dans de tels cas, les graphiques d'interactions doivent être produits pour chaque paire de facteurs. La représentation graphique de l'effet d'une interaction peut être tracée à partir du tableau des réponses moyennes des interactions. Moins les lignes sont parallèles, plus une interaction significative est probable [47].

III.7. / Conclusion :

L'approche par les plans d'expériences, consiste à organiser la démarche expérimentale et l'analyse décisionnelle en appliquant plusieurs outils et tests statistiques. L'utilisation et l'intérêt des plans d'expériences conduit à établir un plan comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences.

CHAPITRE IV : Modélisation et Optimisation

IV.1. Introduction :

Ce chapitre du présent mémoire a consisté en l'optimisation et la modélisation de l'élimination d'antibiotique, Ciprofloxacine par le processus d'électrocoagulation. Pour réaliser ce travail nous avons opté pour la méthodologie de surface de réponse (RSM) et le plan Box-Behnken. Cette méthode permette notamment d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir les facteurs qui affectent la réponse du système.

IV.2. Choix de l'antibiotique étudié

Dans ce travail, nous allons exploiter les résultats des études antérieurs réalisées sur la dégradation électrochimique de Ciprofloxacine. La Ciprofloxacine (Figure VI.1) est un antibiotique de la famille des fluoroquinolones efficace sur de nombreuses bactéries sensibles. Elle est généralement employée dans le traitement d'infections sévères pour lesquelles d'autres antibiotiques ne sont pas appropriés ou ne peuvent pas être utilisés.

IV.2.1. Propriétés physico-chimiques de Ciprofloxacine :

- ✓ **Nom UICPA :** acide 1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-pipérazin-1-yl-quinoline-3-carboxylique.
- ✓ **Classe thérapeutique :** antibiotique ; fluoroquinolone.
- ✓ **Apparence :** poudre solide jaune pale.

a) Propriétés chimiques :

- ✓ **Formule chimique :** $C_{17}H_{18}FN_3O_3$.
- ✓ **Masse molaire :** 331.3415 ± 0.0164 g/mol.
- ✓ **PKa :** 6.09.

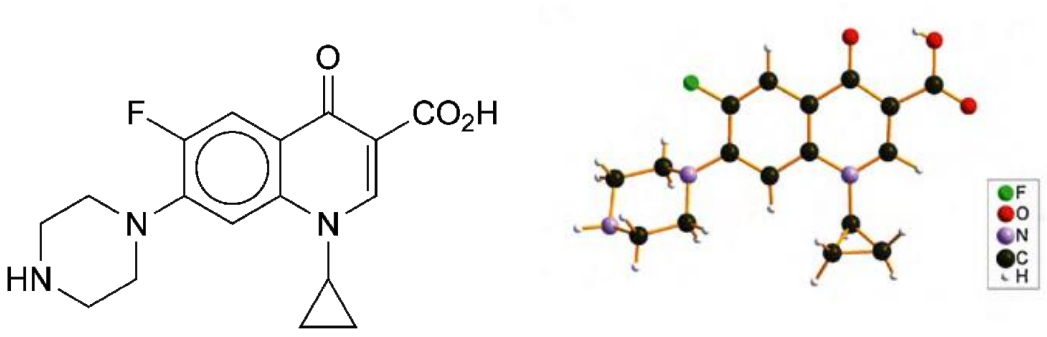


Figure IV.1. Structure chimique moléculaire de Ciprofloxacine.

b) Propriétés physiques :

- ✓ **T° fusion :** 255 à 257 °C.
- ✓ **Solubilité :** 3×10^4mg/l eau à 20°C.

IV.3. Construction du plan d'expériences

La synthèse bibliographique et l'étude cinétique des travaux antérieurs menés sur l'élimination de la Ciprofloxacine des eaux usées hospitalières par électrocoagulation, nous ont permis de choisir les paramètres les plus influant sur l'efficacité d'élimination et leurs intervalles de variation. Cinq facteurs ont été retenu pour cette modélisation en surface de réponse à savoir : la densité du courant (A), pH de la solution (B), concentration initiale de Ciprofloxacine (C), temps d'électrocoagulation (D), et la distance inter électrodes (E). Les niveaux de variation des paramètres à optimiser sont donnés dans le tableau IV.1. Le taux d'élimination (TE, %) a été choisi comme réponse et est calculé par l'équation suivante :

$$TE(\%) = \left(1 - \frac{[CIP]_f}{[CIP]_0}\right) \times 100 \qquad \text{(VI.1)}$$

Avec : $[CIP]_0$ et $[CIP]_f$ sont les concentrations de Ciprofloxacine initiale et finale respectivement.

Un plan de surface de réponse du type Box-Behnken Design (BBD) est adopté pour conduire cette étude. Le BBD est principalement destiné à modéliser ou à s'adapter à des équations du second ordre [51]. La matrice d'expériences pour cinq facteurs, composé de 43 essais dont 5 essais au centre de domaine (1,7,15,17 et 34) et la réponse, taux d'élimination (TE %) est représenté sur le tableau VI.2.

Tableau IV.1 : Facteurs et intervalles de variation

Variables réelles	Unité	Variables codées	Niveau bas	Point central	Niveau haut
			-1	0	+1
A : densité de courant	$mA.cm^{-2}$	X_1	9,35	12,5	15,65
B : pH		X_2	6	7	8
C : [CIP]	$mg.L^{-1}$	X_3	58	85	112
D : Temps d'EC	min	X_4	12	17,5	23
E : distance inter-électrodes	cm	X_5	1,5	2	2,5

Tableau IV.2 : Matrice d'expériences fourni par le plan BBD

N° d'exp	A: densité du courant. mA/cm^2	B : pH	C: [CIP] mg/L	D: Temps, min	E : distance inter électrodes, cm	Taux d'élimination TE, %
1	12.5	7	85	17.5	2	85.1
2	9.35	8	58	23	1.5	82
3	12.5	7	85	17.5	2.5	83.4
4	9.35	6	58	23	1.5	78
5	9.35	6	112	12	2.5	43.6
6	15.65	8	112	12	2.5	69
7	12.5	7	85	17.5	2	82.2
8	9.35	8	58	12	1.5	75.64
9	15.65	6	112	23	2.5	63.4
10	15.65	8	112	23	2.5	70
11	15.65	6	58	12	2.5	73
12	15.65	6	112	23	1.5	77.2
13	9.35	8	112	12	2.5	52.7
14	9.35	8	58	12	2.5	69
15	12.5	7	85	17.5	2	85.5
16	9.35	6	58	12	1.5	60.5
17	12.5	7	85	17.5	2	86.24
18	9.35	6	58	23	2.5	64.5
19	9.35	6	112	23	2.5	56.1
20	9.35	6	112	12	2.5	57
21	9.35	6	112	23	1.5	59.5
22	15.65	8	112	23	1.5	78.4
23	9.35	8	58	23	2.5	72
24	9.35	8	112	17.5	1.5	71.5
25	15.65	8	58	23	2.5	84
26	15.65	6	112	12	1.5	62.4
27	9.35	8	112	23	2.5	66.5
28	9.35	6	112	12	1.5	59.42
29	15.65	8	58	12	1.5	83.5
30	15.65	8	58	12	2.5	81.4
31	15.65	8	58	23	1.5	99.41
32	15.65	6	112	12	2.5	54.8
33	15.65	6	58	12	1.5	80.6
34	12.5	7	85	17.5	2	81.7
35	15.65	6	58	23	1.5	90.3
36	15.65	6	58	23	2.5	78.5
37	15.65	8	112	12	1.5	71
38	9.35	8	112	12	1.5	67.5
39	12.5	7	58	17.5	1.5	94.7
40	15.65	8	85	17.5	2	76.6
41	9.35	7	85	17.5	1.5	86.3
42	9.35	6	85	17.5	2	57.6
43	15.65	7	85	17.5	2.5	92.5

IV.5. Modélisation en surface de réponse (RSM)

La modélisation de surface de réponse (RSM) est un outil de modélisation pour l'explication et l'estimation de la réponse et de l'influence de l'interaction entre les variables indépendantes. Pour mettre en œuvre la méthodologie de surface de réponse (RSM), nous avons utilisé le logiciel de plan d'expériences, Design Expert (version 13). C'est un logiciel de traitement qui comprend plusieurs fonctionnalités. Il prend en charge les calculs d'analyse de la variance, les comparaisons des résultats statistiques et le traçage des graphes iso-réponses et surface de réponses.

IV.5.1. Analyse statistique

L'analyse statistique a été réalisée en trois étapes.

- ✓ L'analyse de la variance (ANOVA),
- ✓ L'analyse des résidus
- ✓ L'étude des coefficients du modèle,

VI.5.1.2. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance est nécessaire pour expliquer l'influence des paramètres opératoires sur le taux d'élimination de Ciprofloxacine. Les résultats de l'ANOVA présenté dans le tableau IV.3, montre que le modèle quadratique est statistiquement très significatif à un niveau de confiance de 95% et une valeur de F =21,25 correspond à une probabilité P < 0,0001. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le modèle de régression semble modéliser correctement le taux d'élimination de CIP avec un coefficient de détermination R^2 = 0,9510. Ce qui signifie que seulement 5 % des variations ne sont pas expliquées par le modèle. De plus, la valeur du coefficient de corrélation ajusté $R^2_{Ajusté}$ = 0,9064, ce qui confirme la bonne significativité du modèle.

Tableau IV.3. Analyse de la variance ANOVA pour le taux d'élimination de CIP (TE, %)

Source	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Valeur de F	Valeur de p
Modèle	6301.21	20	315.06	21.35	< 0.0001, S
A : densité du courant	989.34	1	989.34	67.03	< 0.0001, S
B : pH	535.71	1	535.71	36.30	< 0.0001, S
C : Concentration de CIP	1124.32	1	1124.32	76.17	< 0.0001, S
D : Temps d'EC	448.95	1	448.95	30.42	< 0.0001, S

E : distance inter électrodes	538.15	1	538.15	36.46	< 0.0001, S
AB	11.17	1	11.17	0.7571	0.3936, NS
AC	82.72	1	82.72	5.60	0.0271, S
AD	1.33	1	1.33	0.900	0.7670, NS
AE	0.0043	1	0.0043	0.0003	0.9865, NS
BC	0.1547	1	0.1547	0.0105	0.9194, NS
BD	4.01	1	4.01	0.2718	0.6074, NS
BE	0.0153	1	0.0153	0.0010	0.9746, NS
CD	3.32	1	3.32	0.2249	0.6400, NS
CE	0.0564	1	0.0564	0.0038	0.9513, NS
DE	28.56	1	28.56	1.93	0.1781, NS
A^2	2.29	1	2.29	0.1550	0.6976, NS
B^2	140.36	1	140.36	9.51	0.0054, S
C^2	1.04	1	1.04	0.0705	0.7932, NS
D^2	0.0243	1	0.0243	0.0016	0.9680, NS
E^2	11.25	1	11.25	0.7620	0.3921, NS
Résidu	324.72	22	14.76		
Manque d'ajustement	218.04	17	12.83		
Une erreur pure	106.68	5	21.34	**R^2 = 0,9510**	
Totale des couts	6625.92	42		**$R^2_{Ajusté}$ = 0,9064**	

S **:** Significatif **;** NS : Non Significatif

VI.5.1.3. Analyse graphique

La comparaison entre les valeurs prédites et les valeurs réelles pour le taux d'élimination (TE, %) du CIP est présentée dans la figure VI.2. L'analyse des résultats montre que la plupart des valeurs se situent près de l'axe diagonal, cela montre la bonne précision du modèle trouvé.

Pour vérifier la normalité des résidus du taux d'élimination de CIP, il est utile de construire un graphique de probabilité normale. Sur le diagramme fournit par le logiciel (figure IV.3), on observe que les données résiduelles forment une ligne droite, cela montre que la distribution est normale.

La figure IV.4. Confirme également l'adéquation du modèle développé. On observe que les résidus sont dispersés au hasard autour de la ligne médiane et qu'ils n'ont pas de motif non aléatoire évident.

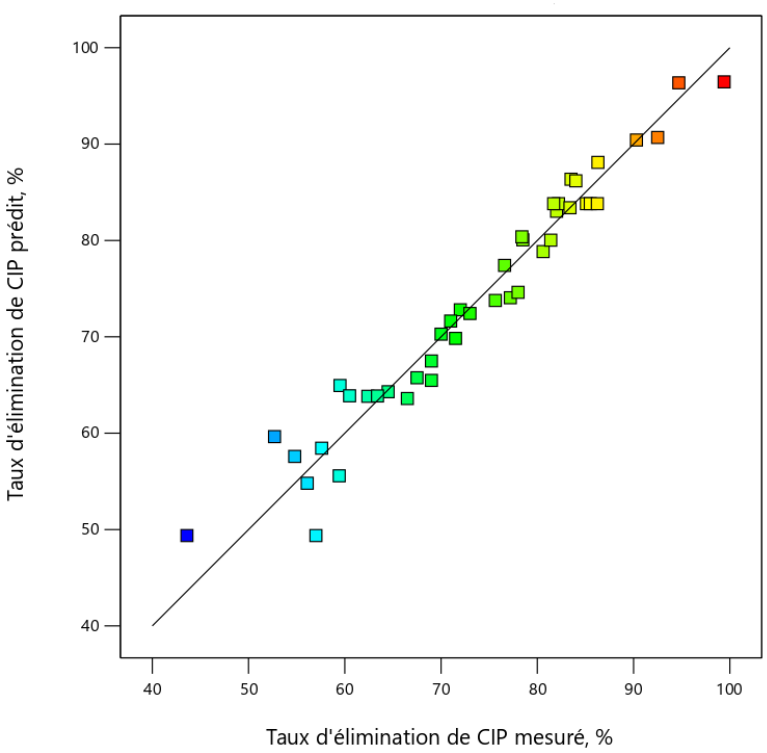


Figure IV.2. Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales du taux d'élimination de CIP

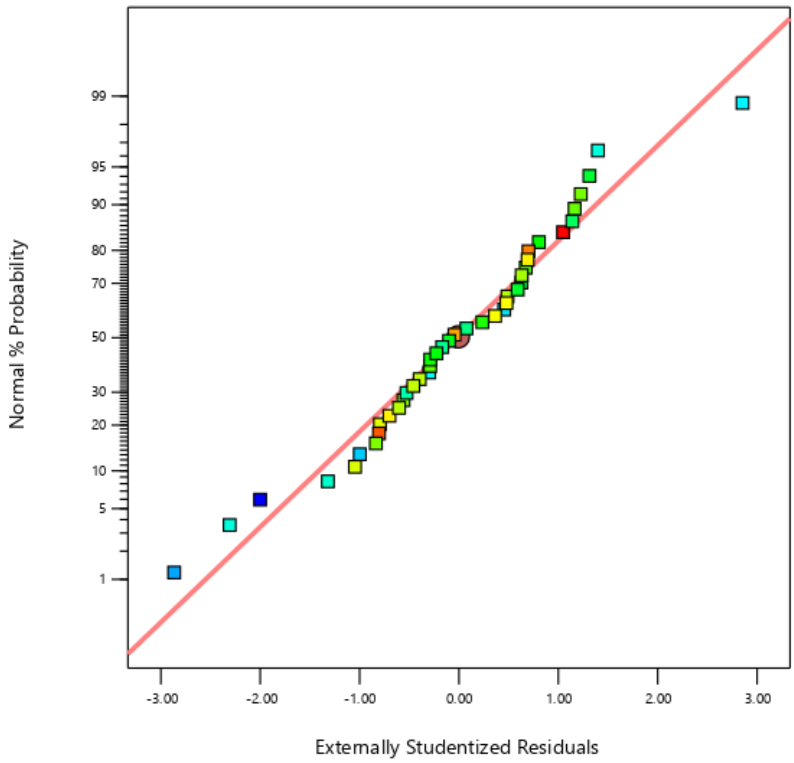


Figure IV.3. Probabilité normale des résidus du taux d'élimination (TE, %) de CIP.

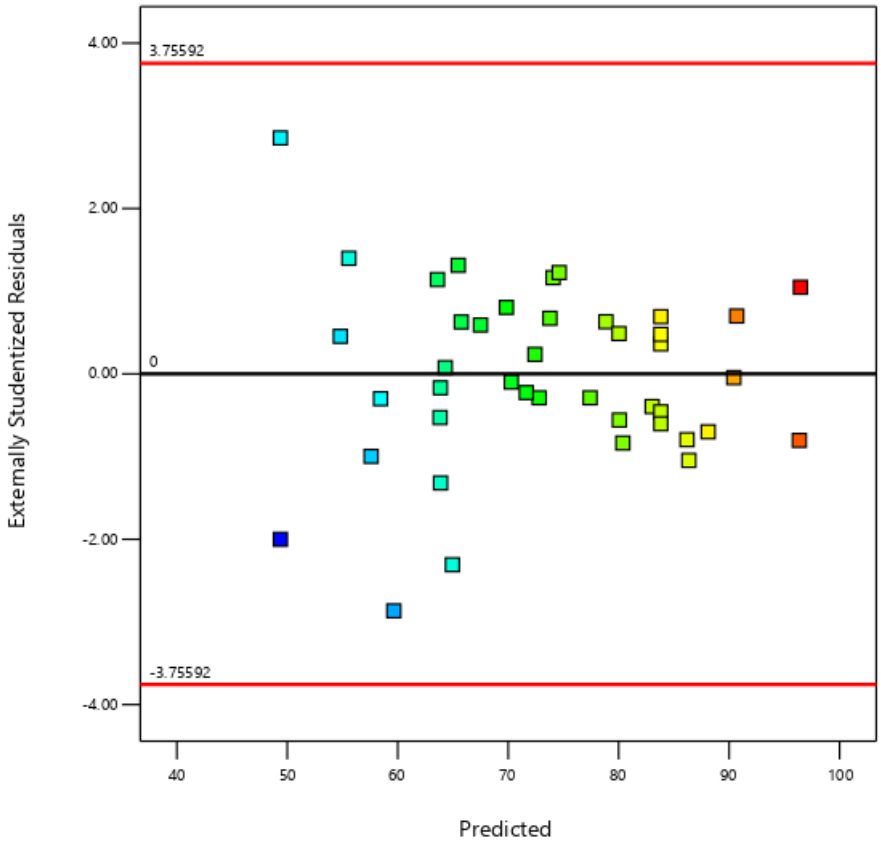


Figure IV.4. Diagramme des résidus.

VI.5.1.4. Analyse de l'équation du modèle

Les résultats d'essais de la matrice d'expériences (tableau IV.2) ont permis le développement d'un modèle quadratique qui décrive l'évolution du taux d'élimination de la CPI en fonction des variables indépendantes, densité de courant (X_1), pH de la solution (X_2), concentration de CPI (X_3), temps d'EC (X_4) et la distance inter-électrodes (X_5). L'équation du modèle obtenue en variables codée (eq. IV.2) est donnée ci-dessous.

$$TE\ (\%) = 83{,}82 + 5{,}41X_1 + 4{,}08X_2 - 6{,}05X_3 + 3{,}88X_4 - 4{,}12X_5 - 0{,}5949X_1X_2 - 1{,}68X_1X_3 + 0{,}2112X_1X_4 - 0{,}0119X_1X_5 + 0{,}0726X_2X_3 - 0{,}3694X_2X_4 + 0{,}0226X_2X_5 - 0{,}3392X_3X_4 + 0{,}0431X_3X_5 - 0{,}9856X_4X_5 + 1{,}89\,X_1^2 - 17{,}19\,X_2^2 - 1{,}38\,X_3^2 - 0{,}1410X_4^2 + 3{,}70X_5^2. \ldots\ldots (IV.2)$$

D'après le tableau d'ANOVA (IV.2), on observe que tous les paramètres estimés de ce modèle sont significatifs avec $P < 0{,}05$. De l'équation (IV.2) il apparait que la concentration de Ciprofloxacine est le facteur le plus influent sur l'efficacité d'élimination de CIP par EC suivi de la densité de courant, le pH de la solution, la distance inter-électrode et le temps d'EC.

La figure IV.5. Illustre le diagramme de perturbation de toutes les variables de décision sur la réponse. Une comparaison des effets de toutes les variables confirme l'analyse d'ANOVA que la concentration initiale du CIP (C) et la densité de courant (A) ont un effet plus significatif par rapport aux autres variables. De plus, les coefficients du modèle de signe positifs ont un effet synergique sur le taux d'élimination du CIP et les coefficients avec des signes négatifs ont un effet antagoniste sur le TE (%) de CIP.

Le but de cette analyse est d'identifier les facteurs et les interactions ayant une influence statistiquement significative sur la réponse observée afin d'éliminer les termes non significatifs. L'équation de régression polynomial du modèle après exclusion des non significatifs s'écrit comme suit :

$$TE\ (CIP, \%) = 83{,}82 + 5{,}41X_1 + 4{,}08X_2 - 6{,}05X_3 + 3{,}88X_4 - 4{,}12X_5 - 1{,}68X_1X_3 - 17{,}19X_2^2 \quad (IV.2)$$

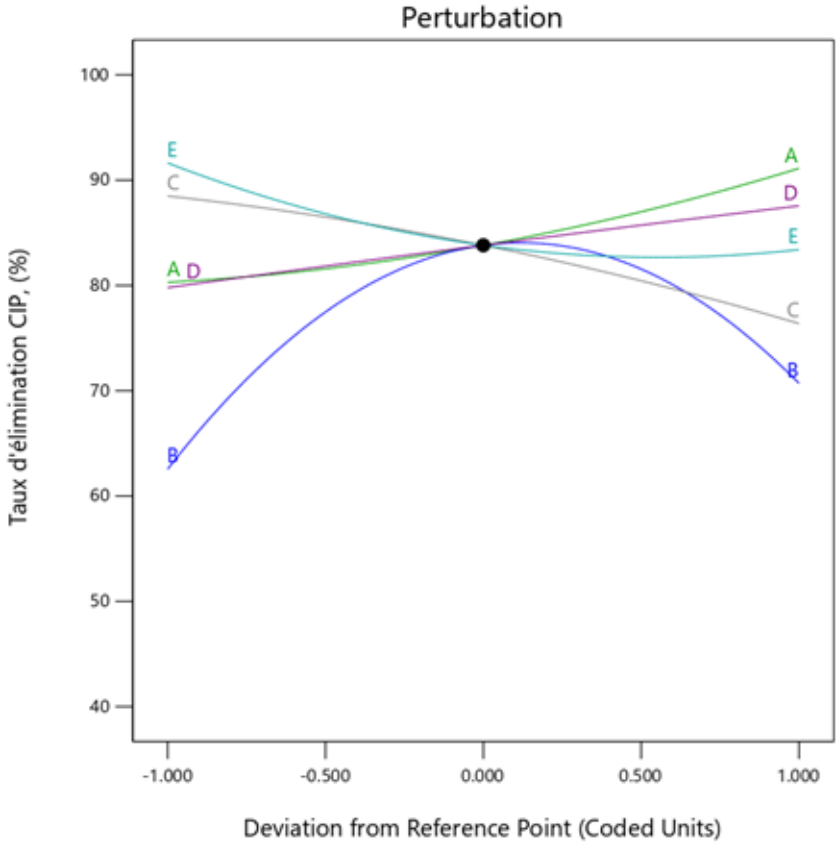


Figure IV.5. Diagramme de perturbation des variables de décision

IV.5.2. Etudes des effets des paramètres sur l'efficacité d'élimination du CIP

Pour évaluer les effets interactifs entre les différents paramètres opératoires tel que, la densité de courant, le pH de la solution, la concentration de l'antibiotique, le temps de l'EC et la distance entre les électrodes sur l'efficacité d'élimination de CIP, des graphiques d'iso-réponses (2D) et surface de réponses (3D) ont été établi par le logiciel Design Expert (Version 13). Ces graphiques permettent de visualiser la variation de l'efficacité d'élimination de CPI en fonction de deux facteurs et les autres facteurs restent constants.

IV.5.2.1. Effet de la densité de courant :

L'influence de la densité de courant (A) sur l'efficacité d'élimination de CIP est évalué et présenté dans la figure IV.6. (a, b). On observe que le taux d'élimination (TE, %) augmente de 75% à 95% pour une densité de courant variant de 9,35 à 15,65 mA/cm^2. Dans le procédé d'électrocoagulation, la densité de courant est considérée comme un paramètre opératoire important qui affecte l'efficacité du traitement par le contrôle de la réaction de dissolution de l'anode [52]. Donc l'augmentation du taux d'élimination de CPI peut être attribuée à l'augmentation de la quantité d'ions Al^{3+} générée in situ qui a entrainé une élimination rapide du CIP. Il apparait qu'un taux d'élimination de CIP > à 90% est atteint au niveau haut ce facteur.

IV.5.2.2. Effet de la concentration de l'antibiotique (CIP)

Le principal moyen d'élimination des polluants est l'adsorption du polluant sur l'hydroxyde métallique. Pour examiner l'effet de la concentration initiale du CIP sur l'efficacité d'élimination, nous avons suivi l'évolution du taux d'élimination en fonction du temps d'EC et la concentration initial du CIP en fixant les autres facteurs au point central (A :12,5 mA/cm^2 ; B : 7 ; E : 2 cm).

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration initiale du CIP entrainait une diminution du taux d'élimination du CIP (figure IV.7 (a,b)). Cela probablement est dû au fait que le nombre de flocs d'hydroxyde métallique formé est insuffisante pour sédimenter le nombre important de molécule du CIP.

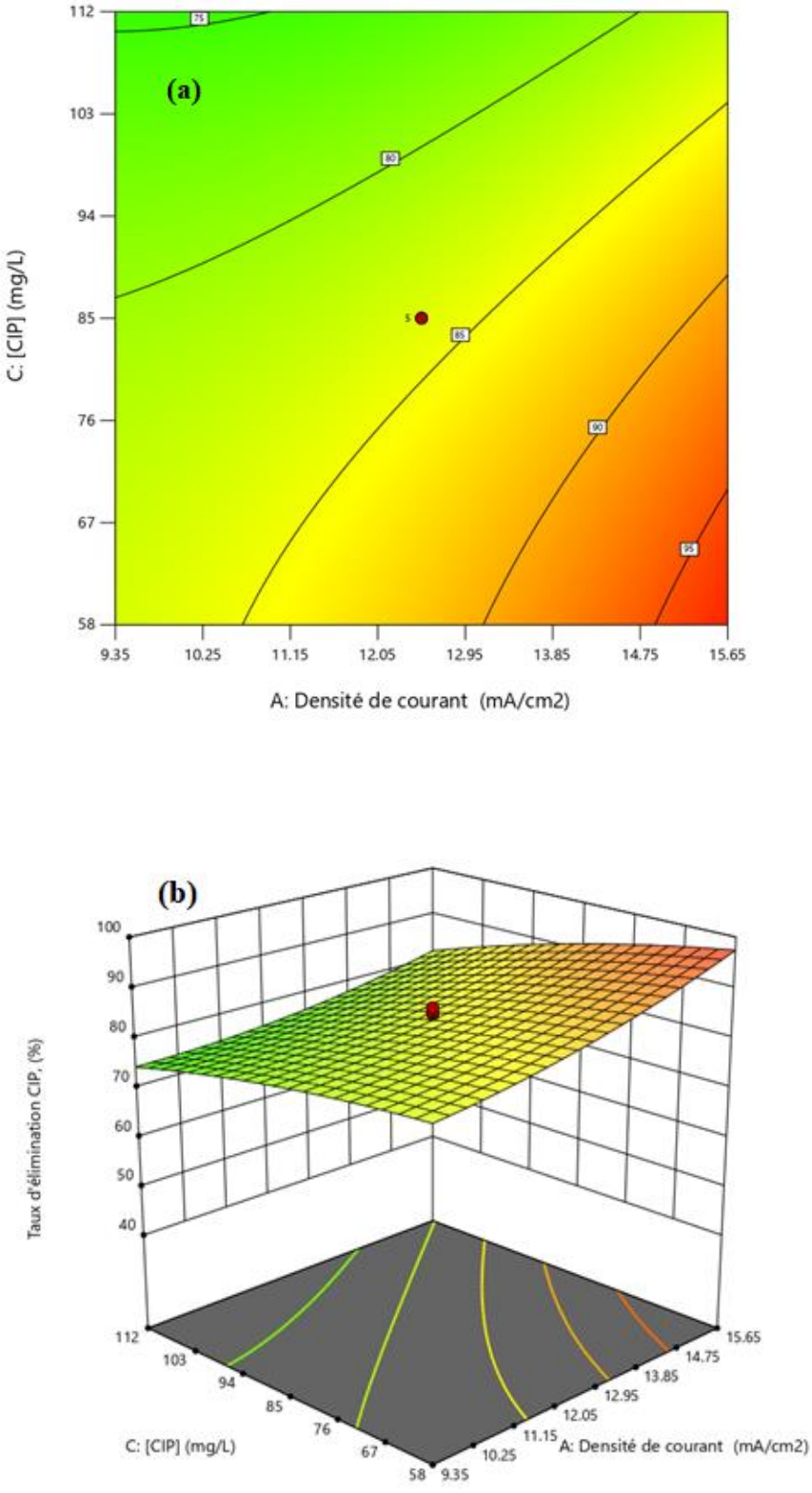


Figure IV.6 : Taux d'élimination de CPI en fonction de la densité de courant (A) et la concentration de CPI (C). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse. B : 7, D : 17,5 min, E : 2cm.

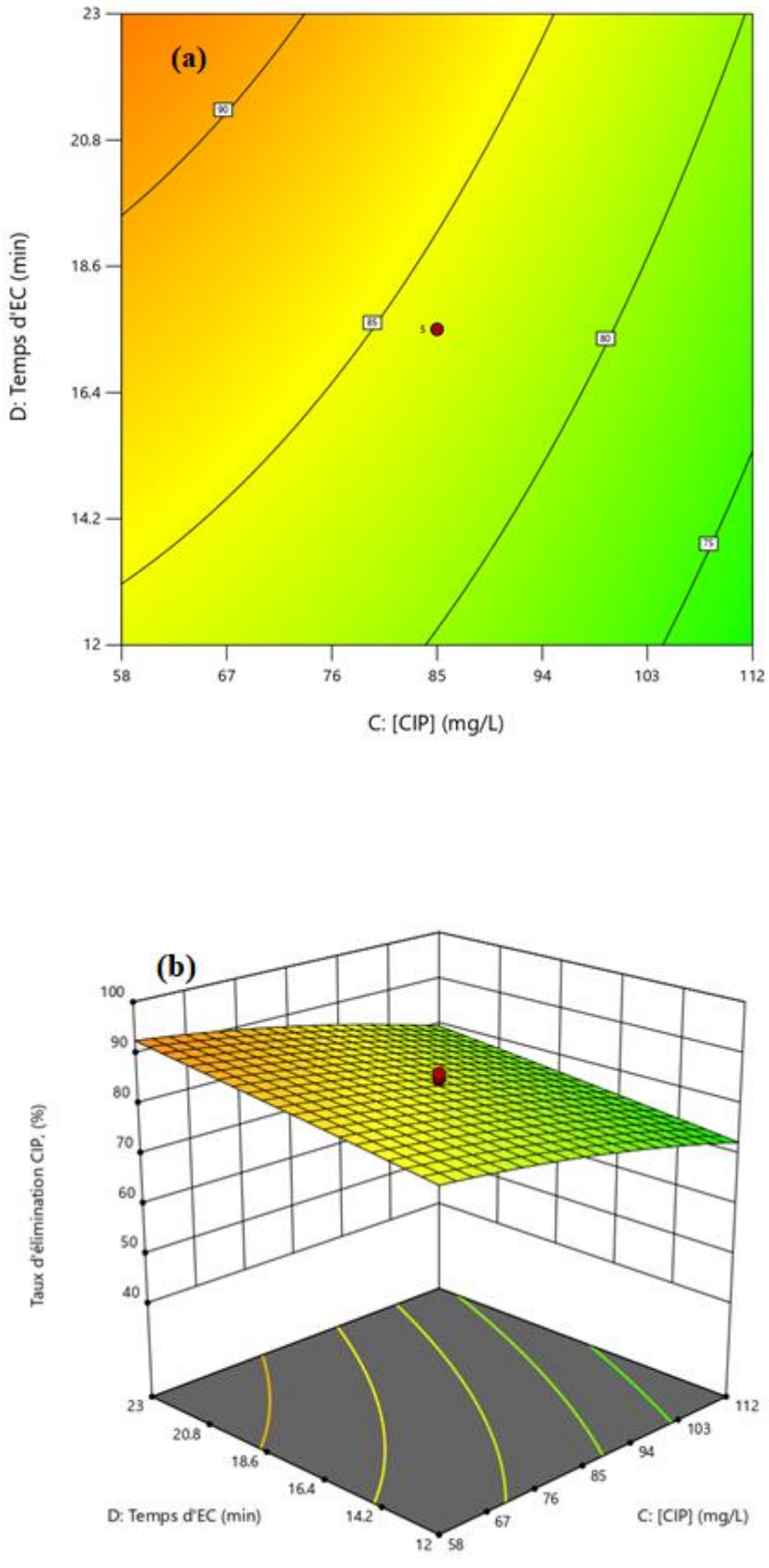


Figure IV.7 : Taux d'élimination de CPI en fonction de la concentration de CIP (C) et le temps d'EC (D). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse. A :12,5 mA/cm^2 ; B : 7, E : 2cm.

IV.5.2.3. Effet du temps de l'électrocoagulation :

Selon la loi de Farady, nous constatons que le temps d'électrolyse joue un rôle prépondérant et a un effet remarquable sur la performance de l'EC. Nous avons suivi l'évolution du taux d'élimination du CIP en fonction du temps d'EC et de la concentration du CIP (figure IV.7) On remarque que le temps d'EC influe sur l'efficacité d'élimination du CIP, car il control la production du coagulant au sein de la solution à traiter (loi de Farady). Il semble que le TE (%) du CPI s'est amélioré de 75% à 92% en augmentant le temps de l'EC de 12 à 23 min.

IV.5.2.4. Effet de pH :

Le pH est également un paramètre clé à considérer lors du traitement par EC. Il est recommandé d'appliquer le procédé d'EC à des pH proches de la neutralité car l'élimination des polluants est plus efficace dans ces conditions et notre cas la prouver. L'influence du pH sur le taux d'élimination du CIP est étudiée dans une plage pH de 6 (-1) à 8 (+1). La figure IV.8 montrent que le taux d'élimination est meilleur (90 %) en milieu neutre pH=7.

IV.5.2.5. Effet de distance inter électrodes :

La distance inter-électrode est un paramètre important en électrocoagulation. La chute ohmique d'une cellule est proportionnelle à l'espace entre électrodes. Pour étudier l'influence de la distance inter-électrodes sur le taux d'élimination du CIP, la distance inter-électrodes est modifié dans la plage de 1,5 (-1) à 2,5 cm (+1). La figure IV.9, montre qu'il existe une relation inverse entre la distance inter-électrodes et le taux d'élimination du CIP. Il apparait que pour une distance variant de 1,5 cm à 2,5 cm le TE (%) diminue de 95% à 89% et la meilleure efficacité d'élimination de 98% est obtenue pour une distance inter-électrodes de 1,5 cm avec pH = 7 ; 85mg/l ; 15.65 mA/cm^2 et 17,5 min.

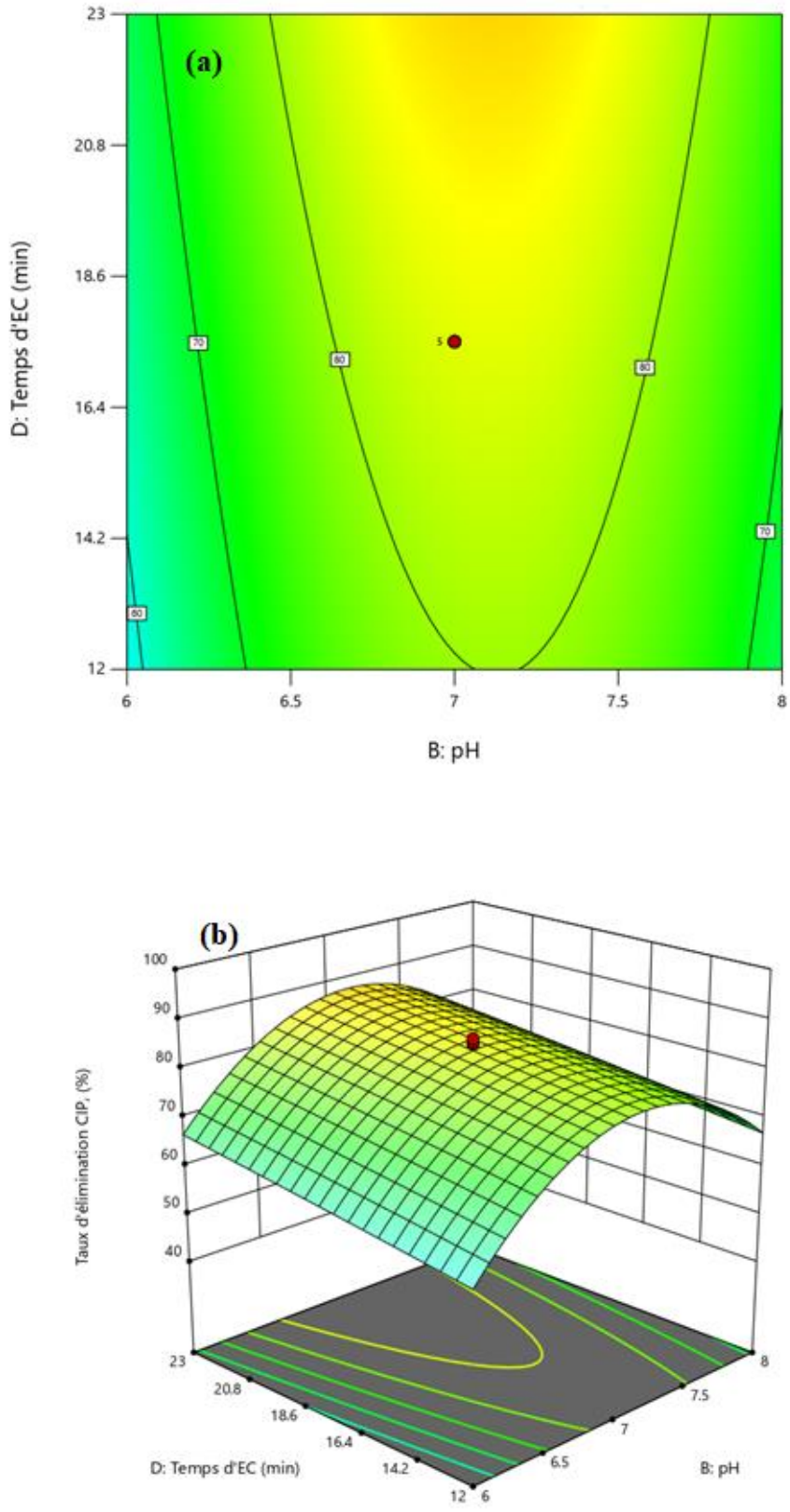


Figure IV.8 : Taux d'élimination de CPI en fonction du pH de la solution (B) et le temps d'EC (D). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse. A: 12,5 mA/cm^2 ; C: 85 mg/L, E : 2cm.

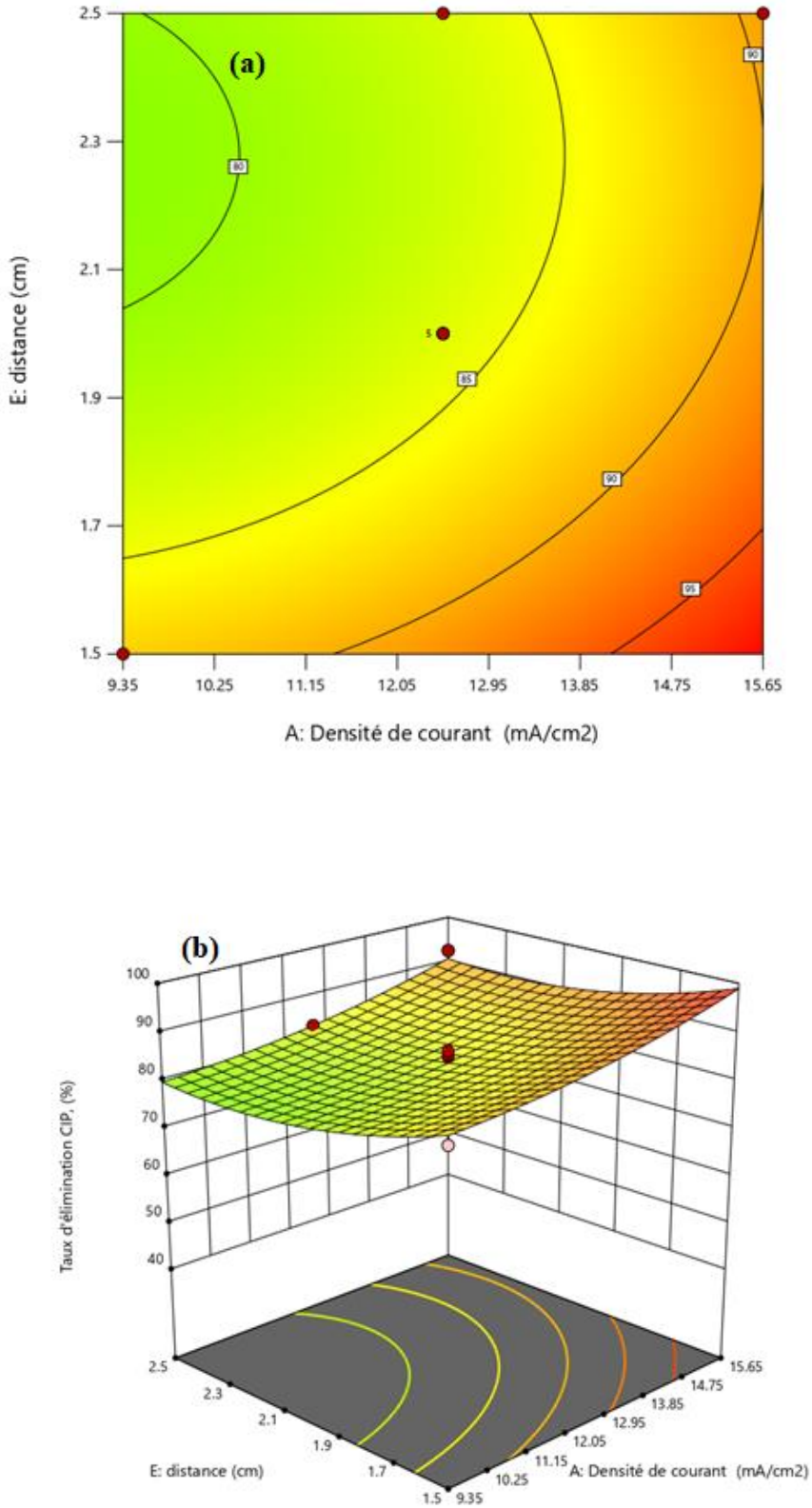


Figure IV.9 : Taux d'élimination de CPI en fonction de la densité de courant (A) et la distance inter-électrodes (D). (a) courbes iso-réponses, (b) surface de réponse. B :7 ; C :85 mg/L, D : 17,5 min

VI.5.3. Processus d'optimisation :

L'optimisation d'une réponse consiste à définir, au sein du domaine expérimental, un réglage des facteurs permettant de satisfaire au mieux les exigences énoncées en termes de réponse. L'utilisation du modèle mathématique de deuxième degré précédemment établi pour l'étude de l'élimination de ciprofloxacine par le procédé d'électrocoagulation permet d'accéder à la combinaison des cinq paramètres opératoires conduisant au taux d'élimination optimale. Cet optimum est obtenu soit optimisation graphique (tracé des courbes iso-réponses et surfaces de réponses), soit par une optimisation numérique à l'aide de la fonction de désirabilité**.**

Dans notre étude nous avons opté à une optimisation numérique réalisée par le logiciel de plan d'expérience Design Expert V 13. Le plan optimal désirée pour obtenir un taux d'élimination de Ciprofloxacine maximal est donné dans la figure IV.10.

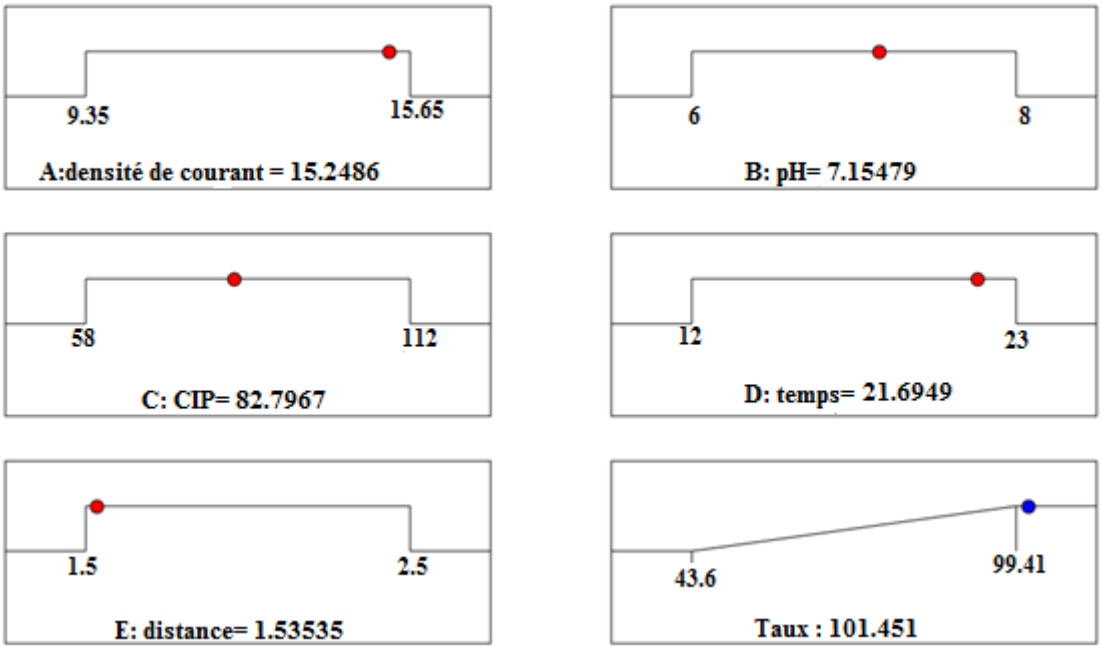


Figure IV.10 : Procédure graphique de l'optimisation numérique.

Conclusion

La méthodologie de surface de réponse a été utilisé avec succès pour étudier les effets des paramètres tel que la densité de courant, le pH initial de la solution, la concentration de l'antibiotique, le temps d'électrocoagulation et la distance inter-électrodes sur l'efficacité d'élimination du Ciprofloxacine. Il a été confirmé que la concentration initiale du Ciprofloxacine est le facteur le plus significatif sur le taux d'élimination de la CIP par le processus d'électrocoagulation. L'étude statistique a montré que le modèle quadratique développé est significatif (P = 0.0001). Il existe une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, avec $R^2 = 0,9510$ et $R^2_{\text{Ajusté}} = 0,9064$.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les progrès rapides et le développement des industries pharmaceutiques au cours des dernières décennies entrainent une pollution par les antibiotiques qui devient de plus en plus importante. Le traitement de cette pollution devient un enjeu sociétal ; la dégradation de ces résidus est donc nécessaire avant leur rejet dans l'environnement. Le procédé d'électrocoagulation en tant que technologie verte est récemment montré son efficacité pour le traitement de ce type d'effluent.

L'objectif de ce travail de fin d'étude s'était la modélisation et l'optimisation des paramètres influençant l'efficacité d'élimination d'antibiotique (Ciprofloxacine, CIP) en solution aqueuse par le processus d'électrocoagulation. Ce processus de dégradation de Ciprofloxacine dépend de plusieurs paramètres, pour cela les effets direct des différents facteurs sur l'efficacité d'élimination du CIP par EC sont étudiés à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. C'est une méthode rigoureuse en vue d'un objectif précis et ceci avec un minimum d'expériences.

Au cours de cette étude, la méthodologie des surfaces de réponses et le plan de Box-Behnken ont été employé comme support de modélisation de l'efficacité d'élimination de Ciprofloxacine basé sur des paramètres opératoires à savoir la densité de courant (X_1), le pH initial de la solution (X_2), la concentration initiale du CIP (X_3), le temps d'électrocoagulation (X_4) et la distance inter-électrodes (X_5).

La modélisation et l'optimisation ont été effectuées à l'aide du logiciel Design Expert (V13). Le modèle mathématique postulé est un modèle polynomial de second ordre. Après, une analyse de la variance (ANOVA) est effectuée pour évaluer l'influence des paramètres d'entrés sur la réponse. Ensuite, on a passé à l'optimisation des paramètres.

Le traitement statistique des résultats nous a permis de conclure :

- ✓ Le modèle quadratique développé est statistiquement significatif, ou la probabilité P = 0,0001 (< 0,05), il y a une corrélation satisfaisante entre les valeurs (TE, %) mesurées et les valeurs prédites, avec des coefficients de détermination R^2 = 0,9510 et $R^2_{Ajusté}$ = 0,9064.
- ✓ Tous les termes du modèle sont significatifs (P< 0,05) et le terme de la concentration initiale du CIP est facteur le plus influent sur le taux d'élimination du CIP.

- ✓ Le tracé des graphiques iso-réponses et surface de réponse ont permis d'étudier l'effet combiné entre les différents facteurs et de localiser la réponse optimale.

Les valeurs optimales sont obtenues à l'aide du logiciel et avec le choix de l'optimisation numérique. Nous avons constaté que les conditions opératoires qui mènent au meilleur taux d'élimination du CIP prédit (100%) sont : [CIP] =82.7962 mg/L, i =15.2486 mA/cm^2, pH= 7,

t(EC) = 21,694 min et La distance entre les électrodes = 1,5 cm**.**

Le travail réaliser montre que l'application de la méthodologie de surfaces de réponses ne présente aucune difficulté particulière. Les résultats fournis par cette méthode nous a permis de mettre en évidence une bonne concordance entre les valeurs estimées les valeurs réelles.

En perspective, nous envisageons de compléter ce travail en faisant varier d'autres facteurs, d'utiliser d'autres types de plans d'expériences ou d'utiliser la méthode des réseaux de neurones.

Références bibliographiques:

[1] G. G. Hacıosmanoglu, C. Mejías, J. Martín, J. L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review, Journal of Environmental Management 317 (2022) 115397.

[2] I. Carvalho, L. Santos, Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario, Environment International 94 (2016) 736–757.

[3] G.A. Durand, D. Raoult, G. Dubourg, Antibiotic discovery: history, methods and perspectives, International Journal of Antimicrobial Agents 53 (2019) 371–382.

[4] L. Jacques, T. Tournous, Les antibiotiques et la résistance bactérienne- travaux pratiques encadrés (2018), https://www.calameo.com/books/005442149b070d71ff0f0.

[5] M. Kathrin, History of antibiotics research. Curr Top Microbiol Immunol, (2016), 358, 3–32.

[6] T.M. Uddina, A.J. Chakrabortya, A. Khusro, B. Redwan, M. Zidana, S. Mitraa, T. Bin Emranc, K. Dhama, Md. K. Ripone, M. Gajdács, M. Khayam Sahibzada g, Md. J. Hossainh, N. Koiralai, Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects, Journal of Infection and Public Health 14 (2021) 1750–1766.

[7] SY. Tan, Y. Tatsumura, A. Fleming, Discoverer of penicillin. Singapore Med J 2015 ;56 : 366 –7, http://dx.doi.org/10.11622/smedj. 2015105.

[8] Y. Bouzerde Introduction à l'étude des antibiotiques, cour de pharmacologie 3éme année médecine (2016).

[9] B. Seddik Khodja, élimination d'antibiotiques des eaux épurées de la STEP de Tiaret, mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie d'ORAN, Mohamed Boudiaf (2015).

[10] S. Torche, L. Bensegueni, Pharmacologie spéciale, chapitre 1 les antibiotiques, Université des frères Mentouri, CONSTANTINE 1(2020).

[11] A. Meskine, L. Benaabdelkader, étude de la résistance et la multirésistance aux antibiotiques de souches isolées du milieu hospitalier, mémoire de master, université des frères Mentouri Constantine I (2016).

[12] R. Bedrane, H. Delleci, A. Labaci, K. Kehloul, Antibiorésistance des souches d'Escherichia coli chez les patients hospitalisés au niveau du service de réanimation polyvalente du CHU Nedir Mohamed Tizi-ouzou, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2020).

[13] A. Djouadi, K. Chabane, élimination des antibiotiques à base des matériaux hybrides TiO_2-chitosane – mémoire de Master, université A. Mira BEJAIA (2020).

[14] M. Dorsaf, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-fenton et par procédé combiné : électro-fenton, traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels –thèse de doctorat, université de RENNES 1 (2015).

[15] H. Zeng, J. Li, W. Zhao, J. Xu, H. Xu, D. Li, J. Zhang, The Current Status and Prevention of Antibiotic Pollution in Groundwater in China, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19, 11256.

[16] I. Senhadji, Les antibiotiques : généralités- cours de pharmacologie, université ORAN 1 (2020).

[17] Z. Bakiri, Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classiques : expérimentation et modélisation – mémoire de magister, université FERHAT ABBAS – SETIF.

[18] P. Das, K. Paul, a review on integrated vermifiltration as a sustainable treatment method for wastewater, journal of environmental management (328) (2023).

[19] S. Ouotelli, S. Brahimi, Contribution à l'étude de l'efficacité du traitement des eaux usées de la station d'épuration de corps gras de Bejaia (CO. G.B) labelle après ensemencement, mémoire de master, université de BEJAIA (2013).

[20] N. Gousmi, étude de l'applicabilité de différents procédés électrochimiques et d'oxydation avancée pour le traitement du rejet de la raffinerie d'Alger, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE (2019).

[21] D. AidaouiI, A. Kouadri, dégradation d'un colorant la gentiane violer par la technique de l'électrocoagulation – mémoire de master, université Akli Mouhend-Oulhadj de Bouira (2018).

[22] M. Aoudjehane, M. Rezzouk, A. Kellil, Y. Aurelle, C. Guigui, étude comparative de l'électrocoagulation et de la coagulation floculation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe, journal of water science 23, N°1 (2010).

[23] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Ed. Gauthier Villars Paris, 1963.

[24] M. Kobya, F. Ulu, U. Gebologlu, E. Demirbas, M.S. Oncel, Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes, Sep.Purf. Technol. 77, (2011), 283-293.

[25] M. Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse 2007.

[26] M. Beloudah, Etude des propriétés de l'électrocoagulation d'un acide organique – mémoire de master (2020), université Mohamed khider Biskra.

[27] M. Y. A, Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, D. L. Cocke, Electrocoagulation (EC)-Science and application, J. Hazard. Mater, 84, (2001), 29-41.

[28] P.P. Das, M. Sharma, M.K. Purkait, Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review, Separation and Purification Technology 292 (2022) 121058.

[29] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater*. 114 (2004) 199–210.

[30] Picard T. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat, (2000), Université de Limoges.

[31] B. Merzouk, Etude expérimentale pour le traitement des eaux usées industrielles par électroflottation. Thèse de Doctorat (2009), Université de Bejaia.

[32] O, Annane, Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Thèse de Magister en Chimie de l'Environnement (2011), Université de Tizi-Ouzou. (2011).

[33] W. Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par differentsprocedes d'oxydation et de co-precipitation, Thèse de Doctorat (2012), Université de Tizi-Ouzou

[34] M. Tir, Utilisation des Techniques Électrochimiques dans le Traitement des Émulsions Hydrocarbures/Eau, Thèse de doctorat en génie des procédés (2009), Université M'hamed Bougara, Boumerdes.

[35] G. de FS. Valente, R.C.S. Mendonça, J.A.M. Pereira, L'efficacité d'électrocoagulation à l'aide d'électrodes en aluminium dans le traitement des eaux usées d'une laiterie industrie, Ciéncia Rural.

[36] S. Ahmadzadeh, A. Asadipour, M. Pournamdari, B. Behnam, H. R. Rahimi, M. Dolatabadi, élimination de la ciprofloxacine des eaux usées hospitalières à l'aide de la technique d'électrocoagulation par électrode en aluminium : optimisation et modélisation par la méthodologie de surface de réponse, process Saf. Environ. Protéger.

[37] S. Singh, S. Lien, N. Kumar, traitement électrochimique de l'Ayurveda eaux usées pharmaceutiques : optimisation et caractérisation des résidus de boues.

[38] N. Tyagi, S. Mathur, D. Kumar, procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées textiles dans un réacteur à flux ascendant continu J.Sci. Ind. Res. (india) 73(2014).

[39] I. Zongo, étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie - thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine, (2009).

[40] F. Mechalikh, I. Kouider Moussaoui, Etude de l'influence de types de matériaux d'électrodes utilisées en électrocoagulation pour l'élimination d'un antibiotique, mémoire de master, (2020), Université de djilali bounaama khemis miliana.

[41] H. Tbib, D. Cherf, Etude théorique de l'élimination des produits pharmaceutiques par le procédé d'électrocoagulation – mémoire de master, (2020), Université de djilali bounaama khemis miliana.

[42] N. Soualhi, S. Macheri, Dégradation de l'azorubine carmoisine par un procédé électrochimique utilisant différentes configurations des électrodes – mémoire de master, (2022) l'université constantine 3 Salah boubnider.

[43] I. Yehiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré – 2015.

[44] L. Omari, B.A. Mokadem, Optimisation de pH, dose et température paramètres d'adsorption par une modélisation avec le plan le box-behnken – mémoire de Master, (2021), Université de Mostaganem.

[45] J. Goupy, Les plans d'expériences, Revue MODULAD, N° 34, 2006.

[46] L.A. Roman-Ramírez, J. Marco, Design of experiments applied to lithium-ion batteries: A literature review, Applied Energy 320 (2022) 119305.

[47] M. Skander Daas –plans d'expériences, cours, Université de Constantine I (2020).

[48] S. Kouadri, M. Arbaoui, Modélisation de l'usure par la méthode de surface de réponse en tournage à sec – mémoire de master, (2017), Université KASDI MERBAH OUARGLA.

[49] P.L. Toutain, A. Bousquet-mélou – modèles et modélisation – diplôme universitaire de pharmacocinétique de Toulouse (2007).

[50] A. Zuber, P. Maloszewski, Les modèles empiriques – institue of nuclear physics, cracow, poland.

[51] C.F. Zulueta Lacson, M-C. Lu, Y-H. Huang, Calcium-based seeded precipitation for simultaneous removal of fluoride and phosphate : Its optimization using BBD-RSM and defluoridation mechanism, Journal of Water Process Engineering 47 (2022) 102658.

[52] Aziz, A.R.A., Asaithambi, P., Daud, W.M.A.B.W., 2016. Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. Process Saf. Environ. Prot. 99, 227–235.