

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Par

FETTAH Nadjiya

Thème :

Traitement des effluents industriels par des procédés électrochimiques couplés aux procédés biologiques conventionnels

Soutenue le 11/10/2025, devant le jury composé de :

Abderrahmane DJAFER	Professeur	Université de CHLEF	Président
Chahinez FARES	professeur	Université de CHLEF	Directrice de thèse
Omar ROUANE HACENE	Professeur	Université d'ORAN 1	Co-directeur de thèse
Abdelkader KHADRAOUI	Professeur	Université de KHEMIS MILIANA	Examineur
Kamel HACHAMA	Professeur	Université de KHEMIS MILIANA	Examineur
Malika MEZIANE /AHMED	Professeur	Université de CHLEF	Examinatrice

Dédicace

Avec ma gratitude et tout mon amour, je dédie ce travail à :

À la mémoire de ma très chère grand-mère paternelle que la clémence de Dieu soit sur elle et l'accueille dans son vaste paradis, sa disparition m'a laissé un immense vide, que rien ne pourrait remplacer. Ma chère grand-mère même si tu n'es pas là, ton existence est éternelle dans mon cœur.

A la mémoire de Ma très chère mère.

*À Mon Très Chère PAPA : pour le soutien moral qu'il m'a apporté et tous les sacrifices qu'il a consentis à mon égard durant mes années d'études.
Qu'Allah le protège.*

Je dédie ce travail aussi :

À mes très chers frères : Mohamed, Bencharki et Abdelhak

À mes très chers sœurs : Fatiha, Houria et Zahra.

À ma très chère tante : Mahdjouba.

À mon promotrice : Professeur Chahinez FARES.

À tous mes Chères amies.

Et

À moi-même

Pour avoir eu le courage de commencer, la détermination de continuer et la force d'achever ce long voyage intellectuel

*Pour avoir transformé chaque obstacle en marche vers l'excellence
Cette thèse est le fruit de ma résilience face aux obstacles et de ma foi
inébranlable en mes capacités.*

*Aujourd'hui, je célèbre non seulement l'aboutissement de cette recherche,
Mais aussi la personne que je suis devenue au cours de ce parcours.*

À moi-même. Avec gratitude et fierté,

À moi-même.

Nadjiya FETTAH

Remerciements

Ces six dernières années ont été transformatrices, marquées par des expériences qui m'ont profondément marqué et m'ont ouvert des perspectives et une résilience que je n'aurais jamais cru possibles. Sur cette page, j'exprime ma plus profonde gratitude à tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours.

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire pédagogique d'électrochimie-corrosion de département de Génie des Pprocédés, Faculté de Technologie, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef

À l'issue de ce modeste travail je tiens tout particulièrement à témoigner ma profonde gratitude à ma promotrice **Pr. Chahinez FARES** dont les conseils avisés ont jeté les bases de mon parcours de recherche. Ses encouragements et ses commentaires pertinentes m'ont aidé à relever des défis difficiles, et son engagement envers l'excellence m'a incité à continuer d'améliorer mon travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon co-promoteur, le professeur **Omar ROUANE HACENE** de l'Université de Oran1, pour ses conseils éclairés, ses commentaires constructifs, sa motivation et pour votre précieuse contribution à la révision du manuscrit.

Je tiens à remercier tout particulièrement à **Mr. Larbi MAHMOUDI** de l'université de Chlef pour sa collaboration à mon travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements, accompagnés de tout mon respect, à l'ensemble des membres du jury. Je tiens particulièrement à remercier le **Pr. Abderrahmane DJAFER**, de l'Université de Chlef, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Pr. Malika MEZIANE AHMED**, de l'Université de Chlef, ainsi qu'au **Pr. Abdelkader KHADRAOUI** et au **Pr. Kamel HACHAMA**, de l'Université de Khemis Miliana, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner et de juger les travaux de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement **PhD. Nahid NAVIDJOUY** de l'Université des sciences médicales d'Urmia, **Dr. Xiaoyong Yang** de l'Université de Yantai, Chine et le **Pr. Anwar AHMED** de l'Université de Nizwa pour votre grande aide scientifique inappréciable dans les difficultés de cette recherche.

Je remercie vivement **Dr. Hadjer DIDOUH** et **Madame Fayza BOUCHAKOUR** pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée en me fournissant du matériel nécessaire pour la réalisation des travaux expérimentaux de ma thèse.

Je tiens à dire un grand merci aux ingénieurs des laboratoires personnellement **M^{lle} Batoul HENNI CHEBRA** ingénieur du laboratoire de génie des procédés de l'université de Chlef pour son aide, et sa disponibilité tout au long d'effectuer mon travail, et à **Mr. Khaled ZARROUKAT** ingénieur du laboratoire de génie mécanique de l'université de Chlef pour son aide et sa contribution dans la construction du mon bioréacteur.

Je suis également profondément reconnaissant à mes collègues et aux membres du personnel du Laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux (LTPM) au sein de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef, Algérie.

Mes remerciements particuliers vont à tous les membres de l'ONA (l'office national d'assainissement) et l'équipe de Linde gaz. Ville de Chlef.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et aussi mes meilleurs sentiments de gratitude à mes chères collègues **Dr. Fatima CHAOUACHE**, **Dr. Aida FEKAOUNI**, **Dr. Kelthoum MAAMAR** et **Dr. Chahrazed MAHMOUDI** pour leur support tout au long des six années de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenu, encouragé et entouré d'affection au cours de ces six dernières années.

Je dis merci à toutes et à tous !

Nadjiya FETTAH

RÉSUMÉ

Abstract

الملخص

Résumé

De nombreux antibiotiques sont rejetés dans l'environnement avec les eaux usées de l'industrie pharmaceutique ; l'accumulation de ces molécules dans les ressources en eau a de nombreux effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine. Leur élimination incomplète par les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées a nécessité le recours et au développement de méthodes alternatives adaptées. Dans cette recherche, l'élimination de l'antibiotique métronidazole (MTZ) a été étudiée par un procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), une technologie hybride innovante qui combine un traitement biologique avec des processus d'oxydation avancés. L'optimisation a été réalisée grâce à la méthodologie de surface de réponse (MSR), utilisant un plan composite central (PCC) à trois facteurs pour optimiser les paramètres de fonctionnement clés : le débit d'oxygène, l'intensité du courant et la concentration en Fe^{2+} . Les modèles quadratiques ont démontré une grande fiabilité avec une valeur R^2 de 0,936 pour le Bio-EF (CEM-EF). Dans des conditions optimales (0,264 L/min O_2 , 0,312 A, 0,589 mmol/L Fe^{2+}), le Bio-EF a atteint une efficacité d'élimination du MTZ de 85,678 % en 1 h avec une consommation d'énergie de 0,1872 kWh/m³. Afin de démontrer les performances améliorées du procédé Bio-EF (CEM-EF), une étude comparative utilisant le procédé Electro-Fenton (EF) a été menée. Dans des conditions d'élimination optimales (0,282 L/min O_2 , 0,213 A, 0,408 mmol/L Fe^{2+}), l'EF a permis d'éliminer 87,429 % de MTZ en 1 h, mais a nécessité une consommation énergétique nettement supérieure, soit 9,585 kWh/m³. Cette comparaison a mis en évidence la performance énergétique supérieure du Bio-EF (CEM-EF), qui consomme 98,05 % d'énergie en moins tout en conservant une efficacité de dégradation comparable.

La pile à combustible microbienne intégrée au procédé EF (PCM-EF) a montré que les conditions optimales pour l'élimination du MTZ étaient une concentration de Fe^{2+} de 0,8 mmol/L, une concentration de $[\text{MTZ}]_0$ de 100 mg/L et une quantité de boues de 30 % pour atteindre un taux d'élimination maximal du MTZ de 92,644 %, la valeur R^2 élevée de l'équation du modèle (0,9721) démontre sa pertinence.

L'analyse des voies de dégradation par la simulation (DFT) a révélé une minéralisation complète du MTZ en CO_2 et H_2O et HNO_3 .

Ces résultats montrent que les systèmes Bio-EF sont économes en énergie et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques.

Mots clés : Electro-Fenton, Bio-électro-Fenton, Antibiotiques, Métronidazole, Voie de dégradation, Optimisation, Méthodologie de surface de réponse.

Abstract

Many antibiotics are released into the environment with wastewater from pharmaceutical industry; the accumulation of these molecules in water resources has a several harmful effects on the environment and human health. The incomplete removal of them by traditional wastewater treatment methods necessitated the use and the developing of suitable alternative methods. In this research, the degradation of Metronidazole (MTZ) antibiotic was investigated using Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) process, an innovative hybrid technology that combines biological treatment with advanced oxidation processes. The optimization was conducted through Response Surface Methodology (RSM), employing a three-factor Central Composite Design (CCD) to optimize key operating parameters: oxygen flow, current intensity, and Fe^{2+} concentration. The quadratic models demonstrated high reliability with an R^2 value of 0,936 for Bio-EF (MEC-EF). Under optimum conditions (0,264 L/min O_2 , 0,312 A, 0,589mmol/L Fe^{2+}), Bio-EF (MEC-EF) achieved 85,678% MTZ removal efficiency in 1h with an energy consumption of 0,1872 kWh/m³. To demonstrate the enhanced performance of the Bio-EF (MEC-EF) process, a comparative study using the Electro-Fenton (EF) process was conducted. Under optimum conditions removal (0,282 L/min O_2 , 0,213 A, 0,408 mmol/L Fe^{2+}), EF achieved 87,429% MTZ removal in 1h but required significantly higher energy consumption of 9,585 kWh/m³. This comparison highlighted BEF's superior energy-efficient, consuming 98,05% less energy while maintaining comparable degradation efficiency.

The microbial fuel cell integrated with EF (MEC-EF) indicated that the best conditions for MTZ elimination were at Fe^{2+} of 0.8 mmol/L, $[\text{MTZ}]_0$ of 100 mg/L and sludge quantity of 30% to attain the maximum removal rate of MTZ of 92,644%. The model equation's high R^2 value (0,9721) demonstrates its suitability.

The degradation pathway analysis revealed a complete mineralization of MTZ to CO_2 and H_2O and HNO_3 . These results show that Bio-EF systems are energy-efficient and environmentally friendly for the treatment of pharmaceutical wastewater treatment.

Keywords: Electro-Fenton, Bio-electro-Fenton, Antibiotics, Metronidazole, Degradation pathway, Optimization, Response surface methodology.

المخلص

تُطلق العديد من المضادات الحيوية في البيئة مع مياه الصرف الصحي الناتجة عن صناعة الأدوية؛ إن تراكم هذه الجزيئات في الموارد المائية له عدة آثار ضارة على البيئة وصحة الإنسان. إن عدم القدرة على إزالتها بشكل كامل باستخدام طرق معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية استلزم استخدام وتطوير طرق بديلة مناسبة. في هذا البحث تم دراسة تحلل المضاد الحيوي ميترونيدازول (MTZ) باستخدام عملية Bio-Electro-Fenton (Bio-EF)، وهي تقنية هجينة مبتكرة تجمع بين المعالجة البيولوجية وعمليات الأكسدة المتقدمة. تم إجراء التحسين من خلال منهجية سطح الاستجابة (MSR)، باستخدام تصميم مركب مركزي ثلاثي العوامل (PCC) لتحسين معاملات التشغيل الرئيسية: تدفق الأكسجين، وشدة التيار، وتركيز Fe^{2+} وأظهرت النماذج التربيعية موثوقية عالية بقيمة R^2 تبلغ 0.936 لـ Bio-EF (CEM-EF) في ظل الظروف المثلى (تدفق الأكسجين 0.264 لتر/دقيقة O_2 ، 0.312 أمبير، $0.589 \text{ mmol/L } Fe^{2+}$)، حققت عملية Bio-EF (CEM-EF) كفاءة إزالة MTZ بنسبة 85.678% في ساعة واحدة مع استهلاك طاقة يبلغ 0.1872 كيلووات ساعة/متر مكعب. ولإثبات الأداء المعزز لعملية Bio-EF (CEM-EF)، أجريت دراسة مقارنة باستخدام عملية Electro-Fenton (EF). في ظل الظروف المثلى لإزالة 0.282 (لتر/دقيقة O_2)، 0.213 أمبير، 0.408 مليمول/لتر Fe^{2+})، حقق EF إزالة 87.429% من MTZ في ساعة واحدة، ولكنه تطلب استهلاك طاقة أعلى بكثير يبلغ 9.585 كيلوواط ساعة/متر مكعب. أبرزت هذه المقارنة كفاءة الطاقة المتفوقة لـ Bio-EF، حيث تستهلك طاقة أقل بنسبة 98.05% مع الحفاظ على كفاءة تحلل مماثلة.

أشارت خلية الوقود الميكروبية المتكاملة مع EF إلى أن أفضل الظروف لإزالة MTZ كانت عند Fe^{2+} من 0.8 مليمول / لتر، $[MTZ]_0$ من 100 مجم / لتر وكمية الحمأة 30%. لتحقيق أقصى معدل إزالة MTZ بنسبة 92.644%. تشير القيمة العالية لـ R^2 لمعادلة النموذج (0.9721) إلى ملاءمتها.

كشفت تحليل مسار التحلل عن تمعدن كامل لـ MTZ إلى CO_2 و H_2O و HNO_3 . وتظهر هذه النتائج أن أنظمة Bio-EF موفرة للطاقة وصديقة للبيئة لمعالجة مياه الصرف الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية: إلكترو-فينتون، بيو-إلكترو-فينتون، المضادات الحيوية، ميترونيدازول، مسار التحلل، التحسين، منهجية سطح الاستجابة.

Liste des Figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants dans les systèmes de traitement biologique.....	09
Figure I.2 : Schéma de l'oxydation anodique directe et indirecte.....	11
Figure I.3 : Schéma de génération d'espèces réactives de l'oxygène sur (A) des anodes actives et (B) des anodes non actives dans l'oxydation des polluants.....	13
Figure I.4 : Schéma de génération d'espèces chlorées actives pour les processus d'électro-oxydation des polluants organiques.....	14
Figure I.5 : Différentes combinaisons de traitement biologique et électro-Fenton.....	18
Figure I.6 : Bio-électro-Fenton en association avec l'oxydation avancée, les procédés électrochimique et le traitement biologique.....	20
Figure I.7 : Configuration de Bio-Electro-Fenton. (a) : Réacteurs à bouteille du type H.(b) : Réacteurs à double chambre rectangulaires.....	21
Figure I.8 : Mécanisme des systèmes Bio-Electron-Fenton.....	23
Figure I.9 : Fonctionnement de système Pile à Combustible Microbienne-Electro-Fenton...24	
Figure I.10 : Fonctionnement de processus Cellule d'Electrolyse Microbienne -Electro-Fenton.....	26
Figure I.11 : Principaux matériaux utilisés comme anodes dans les systèmes bio-électrochimiques.....	27
Figure I.12 : Types des membranes échangeuses d'ions utilisée dans les systèmes bio-électrochimiques : (a): Membrane d'échange de Cation CMI-7000. (b) : Membrane d'échange de proton Nafion 117. (c) : Membrane d'échange d'anions AMI7001.....	31
Figure I.13 : Mécanismes de transfert d'électrons extracellulaires d'un biofilm électroactif vers l'anode.....	32
Figure I.14 : Étapes de la formation du biofilm par les bactéries électrogènes sur la surface de l'électrode.....	33
Figure I.15 : Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^{\circ}C$	36
Figure II.1 : Schéma simplifié de la planification d'expériences.....	48
Figure II.2 : Domaine d'un facteur.....	49
Figure II.3 : Représentation de l'Espace Expérimental et de la Surface de Réponse avec deux facteurs : a) Espace expérimental et b) La surface de réponse.....	49
Figure II.4 : Construction d'un Plan Composite Centré (PCC).....	53
Figure II.5 : Courbes représentatives: (a) surfaces de réponses, (b) d'iso- réponse.....	58
Figure II.6 : Composants de la cellule Bio-EF (a): Feutre de carbone. (b): Graphite. (C) Membrane échangeuse des cations (CMI-7000S).....	61
Figure II.7 : Réacteur BEF initial (a) : Photo du réacteur Bio-EF et ses accessoires. (b) Schéma équivalent au réacteur Bio-EF.....	65
Figure II.8 : Réacteur Bio-EF : a) inoculation microbienne à l'anode, b) emplacement de la membrane échangeuse de protons.....	67
Figure II.9 : Réacteurs CEM-EF et EF (a) Photo réelle du réacteur Bio-EF ; (b) : Mécanisme de dégradation du MTZ par le procédé Bio-EF (CEM-EF) (c) : Schéma du réacteur Bio-EF système (CEM-EF) et (d) : Schéma de la dégradation Electro-Fenton du MTZ.....	69
Figure II.10 : Réacteur PCM-EF (a) Photo réelle du réacteur Bio-EF ; (b) : Schéma du réacteur Bio-EF système (PCM-EF)	72
Figure III.1 : Relation entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées par le modèle factoriel complet pour l'élimination de MTZ.....	81

Figure III.2. Effet individuel des variables indépendantes : (a) $[Fe^{2+}]$; (b) $[H_2O_2]$; (c) Intensité du courant ; (d) $[CH_3COONa]$84

Figure III.3 : Les courbes d'interaction entre les facteurs.....86

Figure III.4 : Représentations graphiques pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Electro-Fenton : (a) Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles ; (b) Distribution normale de probabilité des résidus par rapport aux valeurs prédites ; (c) Résidus standardisés par rapport aux valeurs prédites, (d) Résidus standardisés par rapport au nombre d'essais.....93

Figure III.5 : Représentations graphiques pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (CEM-EF) : (a) Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles ; (b) Distribution normale de probabilité des résidus par rapport aux valeurs prédites ; (c) Résidus standardisés par rapport aux valeurs prédites, (d) Résidus standardisés par rapport au nombre d'essais.....94

Figure III.6: Effet interactif du débit d'oxygène et de l'intensité du courant sur l'efficacité d'élimination du % de MTZ à (100 mg/L de $[MTZ]_0$, $[Fe^{2+}] = 0,6$ mmol/L) (a) Electro-Fenton, (b) Bio-Electro-Fenton(CEM-EF).....98

Figure III.7: Effet interactif du débit d'oxygène et de $[Fe^{2+}]$ sur l'efficacité d'élimination du % MTZ à (100 mg/L de $[MTZ]_0$, $I = 0,3$) (a) Electro-Fenton, (b) Bio- Electro-Fenton(CEM-EF).....99

Figure III.8: Effet interactif de l'intensité du courant et la concentration en Fe^{2+} sur l'efficacité d'élimination du MTZ en % à (100 mg/L de $[MTZ]_0$, débit d' $O_2 = 0,3$ L/min) (a) Electro-Fenton, (b) Bio-Electro-Fenton (CEM-EF).....100

Figure III.9 : Conditions optimales obtenues par la MSR développée pour l'élimination du MTZ. (a) : Electro-Fenton, (b) Bio-Electro-Fenton (CEM-EF).....101

Figure III.10 : Représentations graphiques pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (PCM-EF) : (a) Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles ; (b) Distribution normale de probabilité des résidus par rapport aux valeurs prédites ; (c) Résidus standardisés par rapport aux valeurs prédites, (d) Résidus standardisés par rapport au nombre d'essais.....107

Figure III.11 : L'effet interactif de la concentration en Fe^{2+} et la concentration initiale de MTZ (à 50% de boue activée).....110

Figure III.12: L'effet interactif de la concentration en Fe^{2+} et la dose de boue activée (à 80 mg/L de MTZ).....111

Figure III.13 : L'effet interactif de la concentration $[MTZ]_0$ et la dose de boue activée (à 0,6 mmol/L de Fe^{2+}).....112

Figure III.14 : Conditions optimales obtenues par la MSR développée pour l'élimination du MTZ par PCM-EF.....113

Figure III.15 : Images photographiques réelles de l'électrode en feutre de carbone : (a) l'électrode en feutre de carbone avant le début de l'opération de Bio-Electro-Fenton. (b), (c), (d) à la fin de l'opération Bio-EF.....114

Figure III.16 : Mécanisme de dégradation du MTZ par les radicaux hydroxyles.....116

Liste des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Potentiel d'évolution de l'oxygène pour divers matériaux d'anode utilisés dans l'oxydation anodique.....	13
Tableau 2. Résumé bibliographique sur le couplage entre EF prétraitement et les processus biologiques comme post-traitement.....	19
Tableau I.3 : Résumé des études sur la dégradation des produits pharmaceutiques par le procédé Bio-EF.....	41-42-43
Tableau II.1 : Valeurs du α pour plan composite central.....	52
Tableau II.2 : les équations utilisées dans l'analyse ANOVA.....	57
Tableau II.3.: Propriétés physique et chimiques de métronidazole.....	59
Tableau II.4. : Modalités utilisées pour chacun des facteurs.....	63
Tableau II.5. : La matrice expérimentale du Plan factoriel complet à quatre facteurs.....	63
Tableau II.6: Variables indépendantes, leurs niveaux codés et les valeurs réelles pour CEM-EF.....	69
Tableau II.7 : La matrice expérimentale de PCC pour CEM-EF.....	70
Tableau II.8 : Variables indépendantes, leurs niveaux codés et les valeurs réelles pour PCM-EF.....	71
Tableau III.1: Résultats du plan factoriel complet pour l'étude de l'effet des paramètres sur l'élimination de MTZ.....	77
Tableau III.2 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA) du plan factoriel complet de l'élimination de MTZ par Bio-EF.....	78
Tableau III.3 : Coefficient du modèle mathématique d'élimination de MTZ par Bio-EF selon un Plan Factoriel Complet.....	80
Tableau III.4 : Résultats du plan composite central (PCC) à 3 facteurs, avec les valeurs réelles et estimées des efficacités d'élimination du MTZ par EF et Bio-EF (CEM-EF).....	89
Tableau III.5 : Statistiques récapitulatives de l'ajustement du modèle pour l'élimination du MTZ par Electro-Fenton et Bio-Electro-Fenton (CEM-EF).....	90
Tableau III.6 : Résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique optimisant l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Electro-Fenton.....	91
Tableau III.7 : Résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique optimisant l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (CEM-EF).....	92
Tableau III.8 : Énergie consommée et coût énergétique des deux systèmes en utilisant les conditions optimales.....	102
Tableau III.9 : Résultats du Plan Composite Central (PCC) à 3 facteurs, avec les valeurs réelles et estimées des efficacités d'élimination du MTZ par Bio-EF (PCM-EF).....	104
Tableau III.10: Statistiques récapitulatives de l'ajustement du modèle pour l'élimination du MTZ par Bio-Electro-Fenton (PCM-EF).....	105
Tableau III.11: Résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique optimisant l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (PCM-EF).....	106
Tableau III.12 : Résumé des études sur les procédés biologiques, électro-Fenton et bio-électro-fenton pour l'élimination de MTZ antibiotique.....	118-119-120

Sommaire

Sommaire

Dedicace.....	I
Remerciements	II
Resumé	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale.....	2

CHAPITRE I :

Technologies de traitement des eaux usées industriels

I.1. Introduction	7
I.2. Les procédés biologiques conventionnels pour le traitement des eaux usées industrielles et leurs défis	7
I.3. Procédés Electrochimiques d'Oxydation Avancées (PEOAs)	10
I.3.1. Procédé l'électro-oxydation	11
I.3.2. Procédé Electro-Fenton.....	15
I.4. Combinaison du procédés d'oxydation avancées électro-chimiques et traitement biologique	17
I.4.1. Electro-fenton comme prétraitement couplé a une post-biodégradation	18
I.4.2. Bio-Electro-Fenton	20
I.4.2.1. Conception des réacteurs des systèmes Bio-Electro-Fenton	21
I.4.2.2. Mécanisme Des Systèmes Bio-Electro-Fenton	22
I.4.2.3. Les matériaux utilisés dans les systèmes de Bio-Electro-Fenton.....	26
I.4.2.4. Les principaux paramètres expérimentaux affectant le système Bio-electro-Fenton.....	34
I.4.2.4.1. Débit de l'oxygène (O ₂) alimenté	34
I.4.2. 4.2. Intensité du courant.....	35
I.4.2.4.3. Concentration du catalyseur [Fe ²⁺].....	35

I.4.2.4.4. pH du milieu	36
I.4.2.4.5. Température.....	37
I.4.2.5. Application du procédé Bio-Electro-Fenton dans l'élimination des polluants organiques	37
I.4.2.5.1. Traitement des eaux usées réelles.....	38
I.4.2.5.2. Elimination des colorants.....	38
I.4.2.5.3. Elimination des pesticides et fongicides.....	39
I.4.2.5.4. Elimination des polluants issus de l'industrie chimiques.....	39
I.4.2.5.5. Elimination des polluants issus de l'industrie pharmaceutique	40
I.5. Conclusion	44

CHAPITRE II :

Materiels et méthodes expérimentales

Ii.1. Introduction	46
--------------------------	----

Partie A : planification par plans des experiences

II.2.A.1. Méthodologie des plans d'expériences.....	47
II.2.A.1.1. Notions de base liées aux plans d'expériences	48
A. Réponse.....	48
B. Facteurs	48
C. Matrice d'expérience.....	49
II.2.A.1.2. Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR)	50
II.2.A.1.3. Les plans centraux composites	50
II.2.A.1.4. Le modèle utilisé dans le processus d'optimisation.....	53
II.2.A.1.5. Analyse globale des résultats	54
II.2.A.1.5. A. Analyse statistique du modèle	54
II.2.A.1.5. B. Analyse graphique des résultats.....	57

Partie B : Mise en œuvre expérimentale

II.2.B.1. Substance pharmaceutique étudiée (métronidazole)	59
II.2.B.2. Micro-organismes, inoculation et milieu de culture.....	60
II.2.B.3. Électrodes d'anode, cathode et membrane échangeuse	60
II.2.B.4. Conception et configuration du système Bio-Electro-Fenton.....	62
II.2.B.4.1. Conception initiale d'un BEF (réacteur rectangulaire)	62
II.2.B.4.2. Modification du réacteur bio-electro-fenton.....	66
A. Système Cellule d'Electrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF).....	66
B. Système Piles à Combustible Microbiennes–Electro-Fenton (PCM-EF)	71
II.2.B.5. L'énergie consommé par Bio-Electro-Fenton et par Electro-Eenton.....	72
II.2.B.6. Mécanisme de dégradation du métronidazole par modélisation	73
II.3. Conclusion.....	73

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

III.1. Introduction	76
III.2. Analyse statistiques des résultats du plan factoriel complet pour la dégradation du MTZ par Bio-Electro-Fenton rectangulaire.....	76
III.2.1. Analyse de variance et significativité statistique par PFC.....	78
III.2.2. Modélisation mathématique pour un Plan Factoriel Complet (PFC)	79
III.2.3. Analyse graphique des résultats.....	81
III.2.3.1. Effet des variables indépendantes sur la dégradation du MTZ dans Bio- EE rectangulaire.....	82
III.2.3.2. Effets d'interactions des facteurs dans Bio-EF rectangulaire	85
III.3. Optimisation de l'élimination du métronidazole par la méthode de surface de reponse basée sur un plan composite central dans un système Bio-Electro-Eenton.....	87
III.3.1. Application de msr pour le système Cellule d'Electrolyse Microbienne-electro- Fenton (CEM-EF)	87
III.3.1.1. Analyse de variance et significativité statistique pour un CEM-EF	89

III.3.1.2. Modélisation mathématique pour un plan composite central pour une CEM-EF	95
III.3.1.3. Effet des variables indépendantes sur l'élimination du MTZ pour une CEM-EF	95
III.3.1.4. Effets d'interactions des facteurs pour une CEM-EF	97
III.3.1.5. Optimisation des variables spécifiques au système CEM-EF.....	100
III.3.1.6. Comparaison de la consommation énergétique des procédés EF et Bio-EF (CEM-EF)	102
III.3.2. Application de msr pour le système Pile Combustible Microbienne-Electro-Fenton (PCM-EF).....	103
III.3.2.1. Analyse de variance et significativité statistique pour un PCM-EF	104
III.3.2.2. Modélisation mathématique pour un plan composite central pour une PCM-EF	108
III.3.2.3. Effet des variables indépendantes sur l'élimination du mtz pour une PCM-EF	108
III.3.2.4. Effets d'interactions des facteurs pour une PCM-EF	109
III.3.2.5. Optimisation du facteur opératoire pour PCM-EF.....	112
III.3.3. Croissance de micro-organismes actifs sur le feutre de carbone	113
III.3.4. Mécanisme et voie de dégradation du MTZ par les radicaux hydroxyles	115
III.3.5. Analyse comparative des procédés biologiques, Electro-Fenton et Bio-Electro-Fenton pour la dégradation du métronidazole (MTZ)	117
III.4. Conclusion	120
Conclusion générale	123
Références bibliographiques	127
Annexes	149
Publications et communications.....	162

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est le ressource vitale et irremplaçable au maintien de la vie et au développement socio-économique des sociétés humaines. Tandis que, la croissance démographique rapide, l'urbanisation, l'industrialisation, et la pollution conduisent à la plupart des pays connaissent un déficit hydrique majeur, ce qui se traduit par de graves préoccupations sociales et économique notamment dans les régions en développement. La plupart de ces pays ont donc envisagé la réutilisation de l'eau comme une solution alternative. La source principale d'eau potentiellement réutilisée est constituée par les effluents d'eaux usées. (Bradley, 2019). Cependant, Le problème ,ces eaux usées renferment souvent des contaminants émergents toxiques et persistants provenant de diverses sources industrielles (produits chimiques, textiles, pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques, pétrochimiques, agrochimiques, etc.)(Matei et al., 2023; Saidulu et al., 2021; Tang et al., 2019).

Récemment, les résidus pharmaceutiques sont devenus la catégorie de contaminants environnementaux émergents la plus préoccupante, en particulier les antibiotiques, molécules complexes et toxiques qui s'accumulent dans l'eau et sont considérées comme une source majeure de problèmes environnementaux en raison de leur persistance et de leur stabilité. Le traitement des eaux usées contaminées par des antibiotiques est devenu un sujet majeur dans la recherche environnementale, nécessitant des solutions efficaces et économiques pour éliminer ces polluants (Lozano et al., 2022 ; H. Mahdi, et al., 2021 ; Seid-Mohammadi et al., 2020 ; Patel et al., 2019; Yan et al., 2019). À cet effet, diverses technologies ont été développées pour éliminer les antibiotiques des eaux usées, notamment des méthodes physico-chimiques et biologiques. Parmi ces approches, l'adsorption sur charbon actif a démontré une forte affinité pour les polluants pharmaceutiques (Ghosh et al., 2023; Kebir et al., 2022; Viegas et al., 2022; Nasseh et al., 2019). Cependant, ce procédé se limite à transférer les contaminants de la phase aqueuse à la phase solide sans les dégrader, ce qui nécessite un traitement supplémentaire de régénération des absorbants (Hasani et al., 2020).

Les procédés de coagulation-floculation, bien qu'efficaces, génèrent des polluants secondaires qui limitent leur applicabilité environnementale (Kooijman et al., 2020; Nasseh et al., 2016).

Les technologies de filtration membranaire, notamment la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (RO), offrent des approches efficaces et simples (Zhu et al., 2024; Nasrollahi et al., 2022; Akhil et al., 2021). Cependant, ces processus sont

confrontés à des défis opérationnels, notamment des coûts de maintenance élevés, le colmatage des filtres et des modules membranaires coûteux (Abdelhamid et al., 2024; Zatadini et al. 2023; Fonseca Couto et al., 2018;).

Les processus d'oxydation classiques sont prometteurs pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants (Hiller et al., 2019; Khataee et al., 2017), mais peuvent générer des intermédiaires plus toxiques que les composés parents, limitant ainsi leur application (Shi et al., 2023).

Compte tenu des coûts élevés et de la faible efficacité des méthodes physico-chimiques, les méthodes biologiques représentent une approche économique pour le traitement des eaux usées, utilisant des micro-organismes pour décomposer les composés organiques en produits plus simples (Kato et al. ,2024; khalidi-idrissi et al., 2023 ; Hena et al., 2019 ;). Cependant, ces méthodes présentent des limites importantes pour le traitement antibiotique en raison des longs délais de traitement et des exigences opérationnelles spécifiques (Moghaddam et al., 2023; Naaz et al., 2023; Sathya et al., 2023; Koch et al.,2021). De plus, leur efficacité est particulièrement limitée par les propriétés antibactériennes inhérentes aux antibiotiques, leurs structures moléculaires complexes et leur forte toxicité, ce qui rend l'élimination complète par le seul traitement biologique inefficace (Waffo et al., 2023 ;Monteil et al.,2018).

Pour résoudre ce problème, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont apparus comme des solutions efficaces pour traiter les antibiotiques et les polluants réfractaires par la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), permettant une minéralisation complète en CO_2 et H_2O (Roslan et al.,2024; Cuerda-Correa et al., 2020). Parmi ceux-ci, le procédé Electro-Fenton (EF) se distingue par sa capacité à générer du H_2O_2 in situ à la cathode, qui réagit avec Fe^{2+} pour produire des radicaux hydroxyles pour la dégradation des polluants (Demir et al., 2023; Ganzenko et al., 2020; Rabiei et al., 2023). Bien que l'EF offre des avantages par rapport aux procédés Fenton traditionnels en éliminant les besoins de stockage de H_2O_2 et en réduisant la production de boues, ses besoins énergétiques élevés restent une limitation (Oturan et al., 2018; Li et al., 2017b).

Dans ce contexte, l'intégration du traitement biologique et de l'EF crée une approche synergique qui améliore l'efficacité de la dégradation tout en réduisant les coûts d'exploitation et la consommation d'énergie. De nombreux traitements par EF, avant ou après traitement, combinés à la biodégradation, ont permis d'éliminer avec succès les contaminants organiques persistants des eaux usées (Haji et al., 2024; Mousset et al., 2021).

Plus important encore, la configuration hybride, appelée Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), exploite les atouts complémentaires des procédés biologiques et de l'oxydation avancée pour obtenir des résultats de traitement supérieurs. Le Bio-EF s'est imposé comme un procédé innovant et écologique pour la récupération d'énergie à partir de la biomasse et le traitement des eaux usées associant des systèmes bio-électrochimiques (pile à combustible microbienne [PCM] et cellules d'électrolyse microbienne [CEM]) à un procédé EF cathodique (Yang et al., 2023; Xu et al., 2022 ; Nadais et al., 2018). Cette technologie offre des avantages significatifs par rapport aux EF traditionnels, notamment des besoins minimes en électricité externe (0,2 - 0,8 V), une efficacité élevée et un fonctionnement respectueux de l'environnement sans accumulation de boues (Sathe et al., 2022; Li et al., 2018).

Cette recherche porte sur le développement d'un nouveau Bio-Electro-Fenton, système hybride innovant combinant le traitement biologique et le procédé Electro-Fenton d'oxydation avancé pour le traitement des eaux usées industriels issus de l'industrie pharmaceutique. Sa capacité à traiter les eaux usées polluées par les résidus des antibiotiques, ainsi que sur son efficacité en matière d'économie de consommation d'énergie et de coût.

Les principaux objectifs de cette étude sont :

- La première étape consiste à concevoir et à construire un réacteur Bio-EF à l'échelle du laboratoire afin d'étudier la faisabilité du procédé Bio-EF pour l'élimination d'une de metronidazole antibiotique comme un modèle d'une molécule pharmaceutique bio-récalcitrante et d'autres polluants réfractaires émergents.
- Utilisez la boue activée pour inoculer le système Bio-EF et obtenir un aperçu de la fonction et des performances du système et du biofilm.
- Optimisation des paramètres du processus Bio-EF par la méthodologie de surface de réponse, plan central composite, et évaluation de la contribution de ces paramètres et leurs interactions sur l'efficacité maximale de MTZ éliminé.
- Une étude comparative avec le procédé EF pour évaluer la performance du traitement et l'efficacité énergétique et le coût du Bio-EF.

Je rends compte de mon travail, à travers ce document structuré en trois chapitres précédés d'une introduction générale, une conclusion, perspectives du travail et annexes dont le détail est donné ci-dessous :

✚ Chapitre I : polluants émergents : traitement biologique, procédés électrochimique d'oxydation avancé et systèmes bio-électro-chimiques

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique consacrée au traitement biologique conventionnel et aux procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) pour l'élimination des polluants émergents persistants dans les eaux industrielles issues de l'industrie pharmaceutique. Par ailleurs, il aborde un système innovant d'intégration hybride bio-électrochimique.

✚ Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

Ce chapitre est relatif à la description du polluant étudié, matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

✚ Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation détaillée des résultats expérimentaux et leurs discussions.

✚ Conclusion et perspectives

Cette partie permet de tirer un bilan global des différents travaux réalisés dans cette recherche et des perspectives sont proposées pour la continuité du sujet abordé.

CHAPITRE I :
Technologies de traitement des eaux
usées industriels

I.1. INTRODUCTION

L'eau constitue l'élément premier et l'essentiel sur notre planète pour tous les êtres vivants. Avec la croissance démographique rapide actuelle, l'urbanisation et l'industrialisation, la demande mondiale en eau augmente constamment. Cependant, la plupart des pays souffrent actuellement d'un déficit hydrique très sérieux, ce qui se traduit par de graves préoccupations sociales et économiques. De plus la crise de l'eau est classé parmi les cinq primordiaux risques dans le monde et les principales ressources en eau sont actuellement polluées par divers nouveaux types de contaminants dangereux provenant de déchets industriels, agricoles et municipaux (Fudge et al., 2021). Pour garantir une qualité durable de l'eau, le traitement de celle-ci est indispensable. À cet effet, diverses technologies de traitement ont été mises en œuvre.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique détaillée des procédés biologiques conventionnels et des procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) pour l'élimination des contaminants environnementaux émergents, en particulier ceux issus de l'industrie pharmaceutique. Une attention particulière est portée aux procédés hybrides combinant les traitements électrochimiques et biologiques, en examinant leurs avantages et leurs modes d'intégration. L'accent est mis sur le système hybride Bio-Électro-Fenton, qui vise à minimiser la consommation énergétique, à réduire le temps de traitement et, par conséquent, à améliorer la rentabilité du procédé.

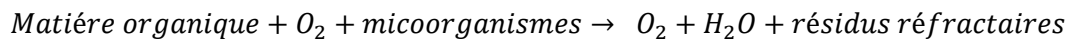
I.2. LES PROCÉDES BIOLOGIQUES CONVENTIONNELS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES INDUSTRIELS ET LEURS DEFIS

Différentes technologies de remédiation ont été étudiées pour l'élimination des produits et les résidus des polluants organiques en milieu aquatique. Des techniques physiques et physicochimiques telles que l'adsorption, la coagulation-floculation et la filtration membranaire, les procédés d'oxydation et les procédés biologiques.

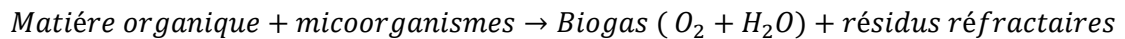
Les technologies de traitement biologique sont considérées comme les systèmes les plus économiques et largement utilisés pour le traitement des eaux usées dans le monde car ils s'agissent des technologies peu coûteuses et efficaces pour éliminer les polluants organiques non toxiques, principalement par le mécanisme de biodégradation (Kato et al., 2024)

Le principe de ce traitement repose sur la dégradation de la matière organique contenue dans l'effluent par une population microbienne (bactéries, champignons, levures, algues), ce qui conduit à la transformation des composés organiques en produits plus simples et moins toxiques. Dans la pratique, il existe deux types de traitements : aérobie et anaérobie (Moghaddam et al., 2023).

- **Traitement aérobie** : En présence d'oxygène (naturel ou artificiel), la matière organique biodégradable est oxydée jusqu'à sa transformation en CO₂ et H₂O.



- **Traitement anaérobie** : En absence d'oxygène la matière organique biodégradable est dégradée ou bien minéralisée jusqu'à sa transformation en biogaz (principalement du CH₄ et du CO₂).



Les procédés biologiques à base de boues activées sont parmi les méthodes conventionnelles les plus répandues et préférées pour le traitement des eaux usées à l'échelle mondiale, en raison de leur long temps de rétention hydraulique et de leurs besoins opérationnels réduits par rapport aux méthodes plus avancées (Madjene, 2019; Morone et al. 2019).

Les principaux mécanismes d'élimination des micropolluants organiques dans les systèmes de traitement biologique sont illustrés dans la figure I.1, à savoir : (a) la sorption sur les particules de boues, (b) la transformation biologique, (c) la volatilisation et (d) la dégradation abiotique.

La sorption sur les boues ou les particules constitue un mécanisme d'élimination important pour les micropolluants hydrophobes ou chargés positivement, en particulier lorsqu'ils sont peu biodégradables. Pour de nombreux micropolluants organiques hydrophiles, la transformation biologique, qu'elle soit métabolique ou co-métabolique, représente le mécanisme d'élimination dominant. Cependant, pour la plupart des micropolluants, leurs concentrations sont trop faibles pour soutenir la croissance des micro-organismes, ce qui nécessite généralement la présence d'autres sources de carbone et d'énergie lors de la transformation biologique (Margot et al., 2015). La volatilisation de surface et la dégradation abiotique des micropolluants peuvent potentiellement se produire pendant le traitement, mais leur impact sur les systèmes biologiques est généralement considéré comme négligeable.

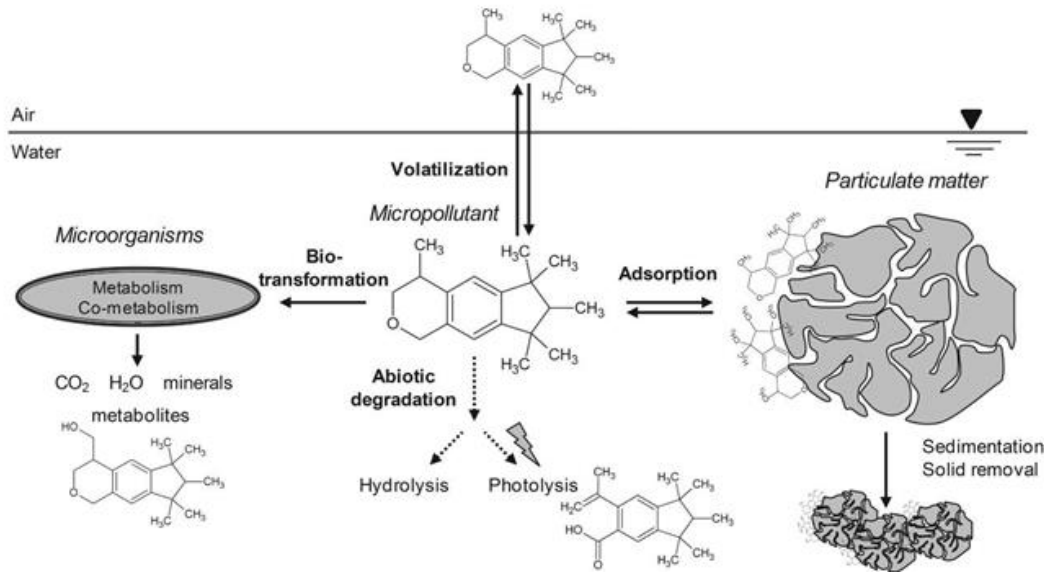


Figure I.1 : Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants dans les systèmes de traitement biologique (Margot et al., 2015).

En fait, l'efficacité du traitement pour l'élimination des polluants organiques dépend de divers facteurs tels que la biodégradabilité des polluants, la présence ou l'absence des composés toxique ou inhibiteur, les temps de rétention des boues, le temps de rétention hydraulique, la charge en carbone in situ et la composition de la communauté microbienne ainsi que La température, l'oxygène dissous et le pH (Noguera-Oviedo et al., 2016 ; Kaur et al., 2019).

Les méthodes biologiques conventionnelles sont généralement efficaces pour éliminer et oxyder la matière organique carbonée biodégradable. Cependant, un grand nombre de micropolluants organiques ne sont pas éliminés ou ne le sont que partiellement. La présence de ces contaminants émergents dans les effluents d'eaux usées traitées, ainsi que leur détection dans les eaux usées, les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable, témoignent de l'inefficacité des systèmes conventionnels pour assurer leur élimination complète (Taoufik et al., 2021)

Par conséquent, pour pallier ce problème, des technologies de traitement avancées ont été développées et explorées en combinaison avec les méthodes biologiques afin d'améliorer l'efficacité de dégradation et d'augmenter la biodégradabilité des polluants organiques bio-réfractaires.

I.3. PROCÉDES ELECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCEES (PEOAs)

Comme mentionné ci-dessus, les procédés biologiques conventionnels ne sont pas toujours efficaces pour l'élimination complète des contaminants organiques réfractaires et toxiques, en raison de leur effet antibactérien. De plus, ces systèmes biologiques sont difficiles à gérer, car ils sont très sensibles aux fluctuations de leur environnement. Par conséquent, de nombreuses substances organiques résistent aux micro-organismes, maintenant ainsi une concentration détectable dans les eaux de surface et les eaux usées, ce qui nécessite l'utilisation de méthodes de traitement appropriées et efficaces (Monteil et al., 2018; Belkheiri, 2013)

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancées (POAs) sont considérés comme une solution alternative prometteuse, puissante et efficace pour éliminer et améliorer la dégradabilité des composés organiques biologiquement récalcitrants (Arellano et al., 2020).

Le principe de ces procédés repose sur la génération d'agents oxydants radicalaires très puissants, principalement les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), caractérisés par un potentiel d'oxydation élevé ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Ces radicaux, non sélectifs, permettent l'oxydation et la dégradation de tous types de composés organiques non biodégradables et toxiques en composés plus simples, voire leur minéralisation complète en CO_2 et H_2O (Saadi et al., 2020 ; Monteil et al., 2019).

Lorsque les radicaux sont générés par voie électrochimique, les processus sont appelés procédés électrochimiques d'oxydation tels que le procédé d'oxydation anodique ou le procédé électro-Fenton.

Ces dernières années, les procédés d'oxydation électrochimique avancés ont suscité un grand intérêt en tant que des procédés prometteurs de leur capacité à éliminer une large gamme des composés organiques persistants. Le point attractif de ces processus est lié à la génération in situ des espèces réactives via l'électricité et sans avoir recours à des produits chimique (Zwane ,2022; Fang et al.,2017).

I.3.1. Le procédé l'électro-oxydation

Au cours des dernières décennies, l'électro-oxydation ou bien l'oxydation à l'anode présente un intérêt considérable pour le traitement des polluants organiques réfractaires dans l'eau/les eaux usées.

Lors l'utilisation du processus de l'oxydation à l'anode, la dégradation des polluants organiques peut avoir lieu par deux mécanismes : l'oxydation directe et l'oxydation indirecte.

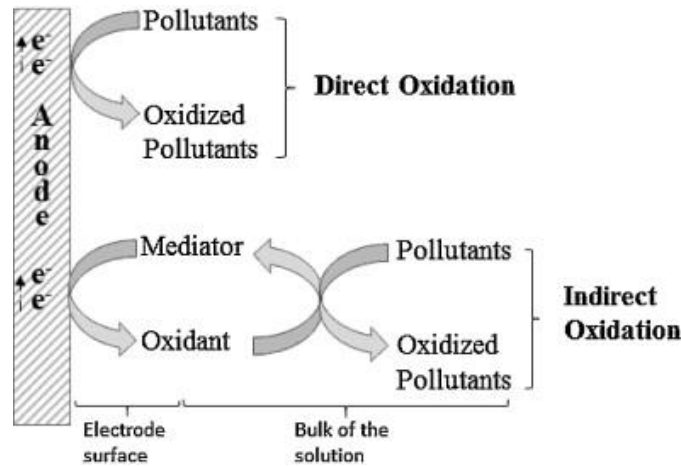
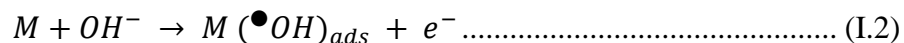
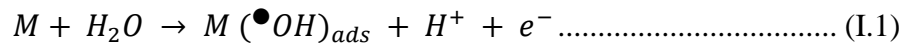


Figure I.2 : Schéma l'électro-oxydation de directe et indirecte (Ye, 2019)

A. l'électro-oxydation directe

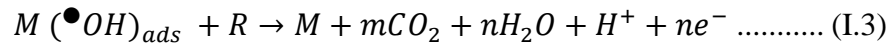
L'oxydation directe implique l'oxydation des polluants à la surface de l'anode par transfert direct d'électrons de l'électrode à la molécule polluante, sans la présence d'autres substances. Un courant est appliqué et un transfert d'électrons se produit, entraînant la dégradation des contaminants en CO₂ et H₂O (Almería, 2023).

Ce procédé repose sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}$) sur la surface d'une anode à grande surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau (équation I.1) ou OH⁻ (équation I.2) (Ghanim et al., 2021).



Où M représente le matériau de l'anode et M($\bullet\text{OH}$)_{ads} est le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode (M).

En présence des composés organiques oxydables (R), l'oxydation de ces derniers (polluants R) suit cette réaction (I.3) (Ganzenko, 2016) :



L'efficacité de l'oxydation à l'anode dépend fortement de la nature du matériau de l'électrode, rendant ainsi le choix de l'anode crucial. Les matériaux les plus performants sont ceux présentant une surtension élevée pour le dégagement d'oxygène.

En raison des réactions concurrentes entre l'oxydation anodique des composés organiques et l'évolution simultanée de l'oxygène, deux types d'anodes sont distingués :

- Les anodes actives, avec une faible surtension d'évolution de l'oxygène (< 1,8 V/ESH), telles que les électrodes à base d'oxyde ruthénium (RuO₂) l'oxyde d'iridium (IrO₂), le platine (Pt) ou de graphite, favorisent la formation d'oxydes ou de superoxydes (MO) (équation I.4). Ces anodes génèrent des radicaux chimisorbés, limitant l'oxydation à la surface en raison de leur forte interaction avec celle-ci, ce qui conduit à une oxydation partielle des composés organiques et à leur conversion en molécules plus biodégradables (Hakimu,2019; Monteil,2020).



- D'autre part, Les anodes non actives présentent un potentiel de dégagement de l'oxygène élevé permettent la génération de plus grandes quantités de M (•OH) avec une interaction assez faible entre le radical hydroxyle et la surface de l'anode (M) (équation I.1). Par conséquent, une faible physorption des •OH à la surface de l'anode qui peut conduire à une minéralisation complète des polluants organiques.

Les anodes non actives les plus représentatives sont dioxyde de plomb (PbO₂), dioxyde d'étain (SnO₂), diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond ») et TiO₂ sous-stœchiométrique qui présentant des potentiels d'évolution de l'oxygène de 1,8 à 2,6 V/ESH. Le potentiel d'évolution de l'oxygène de divers matériaux d'anode les plus couramment employés dans le procédé OA sont présentés dans le tableau (I.1) (Meng , 2018).

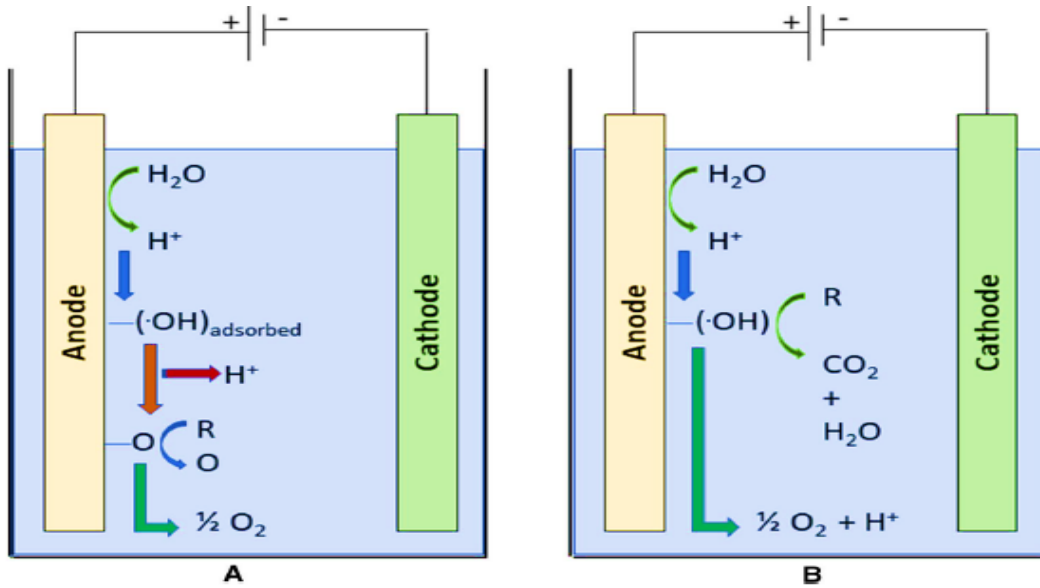


Figure I.3: Schéma de génération d'espèces réactives de l'oxygène sur (A) des anodes actives et (B) des anodes non actives dans l'oxydation des polluants (Paquini et al . 2023).

Tableau I .1 : Potentiel d'évolution de l'oxygène pour divers matériaux d'anode utilisés dans l'oxydation anodique (Ye, 2019).

Matériau d'anode	Potentiel d'évolution de l'oxygène (V/ESH)	Enthalpie d'adsorption de M-•OH	Pouvoir d'oxydation de l'anode
RuO ₂	1.4-1.7	Chimisorption d'•OH	↑
IrO ₂	1.5-1.8		
Pt	1.6-1.9	↑	↓
Graphite	1.7		
Ebonex® (Ti ₄ O ₇)	1.7-1.8	↑	↓
PbO ₂	1.8-2.0		
SnO ₂	1.9-2.2	↑	↓
BDD	2.2-2.6		

B. l'électro- oxydation indirecte

L'électro-oxydation directe est généralement peu efficace pour la dégradation des polluants organiques, principalement en raison de la formation d'une couche polymérique à la surface de l'anode, entraînant sa désactivation et une limitation de son efficacité. Par conséquent, l'oxydation anodique peut également inclure un mécanisme d'oxydation indirecte (ou médiée). Ce processus repose sur l'oxydation des polluants sans échange direct d'électrons à la surface de l'anode, par l'intermédiaire d'espèces électro-actives générées lors

de l'électrolyse en présence d'eau ou d'ions de l'électrolyte support. Ces espèces agissent comme intermédiaires pour le transfert d'électrons entre l'anode et les composés organiques (Chmaysem, 2023). Généralement, ces espèces qui peuvent participer comme médiateurs d'oxydation sont des oxydants chimiques relativement forts tels que le chlore actif, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, etc.... Les espèces de chlore actif sont les principaux agents d'oxydation indirecte utilisés dans le traitement des eaux usées car tous les flux d'eau contiennent des ions chlorure. Le chlore est oxydé selon les mécanismes cités ci-dessous (Ghernaout et al., 2020):

- Les ions chlorure sont oxydés à l'anode pour former du chlore (équation I.5) :

$$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^- \dots\dots\dots (\text{I.5})$$
- Le chlore est ensuite transformé en acide hypochloreux et en ions hypochlorure (ClO^-) (suite à sa dissolution dans l'eau (équations I.6 et I.7)

$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \dots\dots\dots (\text{I.6})$$

$$\text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+ \dots\dots\dots (\text{I.7})$$
- La dégradation des polluants organiques (R) suit cette réaction (équation I.8) :

$$\text{Polluant} + \text{ClO}^- \text{ ou } \text{HOCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + \text{Polluant dégradé..} (\text{I.8})$$

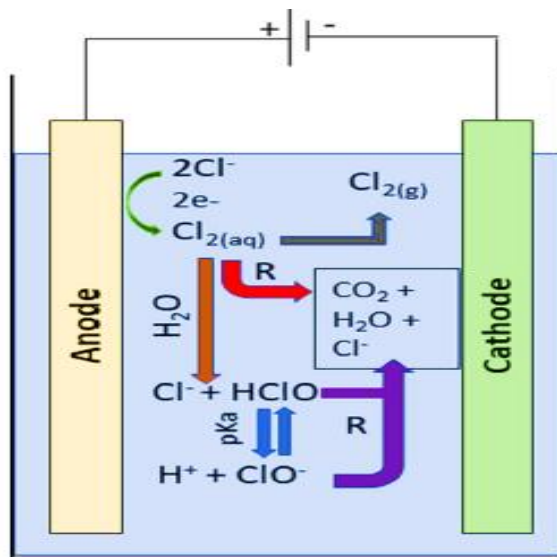
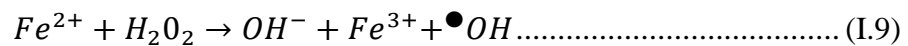


Figure I.4: Schéma de génération d'espèces chlorées actives pour les processus d'oxydation des polluants organiques (Paquini et al., 2023)

I.3.2. Procédé Electro-Fenton

Afin de surmonter les limitations typiques des procédés d'oxydation électrochimique, la technologie de la réaction de Fenton a été développée comme une méthode simple et efficace pour l'oxydation des polluants organiques.

Découverte en 1894 par Henry J. Fenton, cette méthode repose sur l'oxydation de composés organiques, comme l'acide tartrique, par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de sels ferreux (Fe^{2+}). Le procédé Fenton repose sur la génération homogène de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) via la décomposition du H_2O_2 par Fe^{2+} , appelés réactifs de Fenton, selon la réaction chimique fondamentale en milieu acide (équation I.9) (Babuponnusami et Muthukumar, 2014)



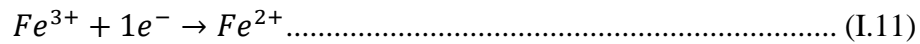
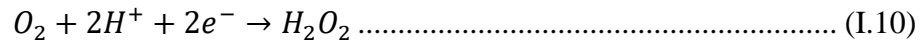
L'efficacité du procédé Fenton classique, est limitée par plusieurs inconvénients majeurs :

- Les risques et coûts associés au transport et au stockage du peroxyde d'hydrogène sous forme liquide.
- La production de boues d'hydroxydes ferriques, résultant de l'utilisation de grandes quantités de fer, nécessitant une élimination après le traitement.
- L'exigence d'un pH acide (2,8 – 3,0), car les ions ferreux précipitent à des valeurs de pH plus élevées.

Pour surmonter ces limitations et améliorer l'efficacité de l'élimination des polluants organiques, une méthode appelée électro-Fenton a été développée (Lin, 2016).

Le procédé électro-Fenton (EF) est largement utilisé en raison de son efficacité élevée pour l'élimination des polluants organiques toxiques et bio-réfractaires. Son efficacité repose sur la génération in situ et continue des réactifs de Fenton, à savoir le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et ions ferreux (Fe^{2+}), à une cathode appropriée alimentée en oxygène pur ou en air (équations I.10 et I.11), en milieu acide (pH optimal de 2,8 à 3,0).

En présence d'un catalyseur ferreux, des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) non sélectifs, responsables de l'oxydation et de la minéralisation des polluants persistants (équation I.12), sont générés en continu via la réaction de Fenton entre H_2O_2 et Fe^{2+} (équation I.9) (Sun et al., 2023 ; Annabi et al., 2016).



D'une manière générale, le procédé électro-Fenton (EF) est mis en œuvre dans un réacteur électrolytique conçu pour une configuration à cellule non divisée.

Par rapport au procédé chimique de Fenton, l'électro-Fenton présente plusieurs avantages (Nidheesh et al., 2023; Oturan, 2018) :

- Capacité à dégrader une large gamme de polluants organiques récalcitrants, toxiques et non biodégradables.
- Électro-génération in situ du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), éliminant le besoin de stockage et de transport de ce réactif, ce qui réduit la consommation de produits chimiques.
- Régénération électro-catalytique des ions ferreux (Fe²⁺) à la cathode, réduisant l'ajout continu de catalyseur et la formation de boues ferriques.
- Haute efficacité dans l'élimination des composés organiques grâce à la catalyse continue de la réaction de Fenton par régénération de Fe²⁺, sans production significative de boues ferriques. »

Cependant, le procédé électro-Fenton (EF) présente certains inconvénients (Chmayssem, 2023 ; Li et al., 2017b) :

- Une consommation d'énergie électrique élevée, nécessaire pour achever la minéralisation, avec un risque de formation d'intermédiaires toxiques.
- Une dépendance marquée à un pH optimal, généralement acide (pH ≈ 3), pour éviter la précipitation des ions ferreux, nécessitant un ajustement du pH avant et pendant le traitement.
- L'exigence d'un contrôle précis de multiples paramètres, notamment l'utilisation de matériaux cathodiques adaptés et un apport suffisant en oxygène, impliquant souvent un bullage d'air externe pour optimiser la génération in situ de H₂O₂.

I.4. COMBINAISON DU PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEES ELECTROCHIMIQUES ET TRAITEMENT BIOLOGIQUE

Comme mentionné précédemment, les traitements biologiques sont difficiles à gérer, car ils requièrent des conditions rigoureusement contrôlées et ne permettent pas toujours une élimination efficace des composés organiques toxiques ou bio-réfractaires.

En revanche, le procédé électro-Fenton (EF), bien qu'efficace, présente des limites, notamment une consommation élevée d'énergie électrique pour atteindre une minéralisation complète, l'ajout nécessaire d'un électrolyte support en raison de la faible conductivité de nombreuses eaux usées, et un encrassement des électrodes dû au dépôt de matière organique, ce qui réduit leur durée de vie et augmente les coûts d'exploitation, limitant ainsi son application industrielle.

Face aux avantages et inconvénients des traitements biologiques et de l'électro-Fenton, leur combinaison est considérée comme une solution prometteuse pour améliorer la minéralisation des composés organiques tout en réduisant les coûts d'exploitation et en rendant le procédé plus rentable (Arellano et al., 2020 ; Olvera-Vargas et al., 2016).

Le couplage de l'électro-Fenton, ou d'un autre procédé d'oxydation avancée, avec un traitement biologique peut être réalisé de deux manières : l'électro-Fenton en prétraitement ou en post-traitement (figure I.5). Le choix de la configuration dépend principalement des caractéristiques de l'effluent à traiter. Si l'effluent contient une forte proportion de composés difficilement biodégradables ou toxiques, l'électro-Fenton est utilisé en prétraitement pour oxyder partiellement ces composés récalcitrants et générer des sous-produits plus biodégradables. En revanche, si l'effluent est principalement composé de substances biodégradables, un traitement biologique est appliqué en premier pour dégrader au maximum ces matières, suivi d'un électro-Fenton pour éliminer les composés récalcitrants restants (Carboneras Contreras, 2019).

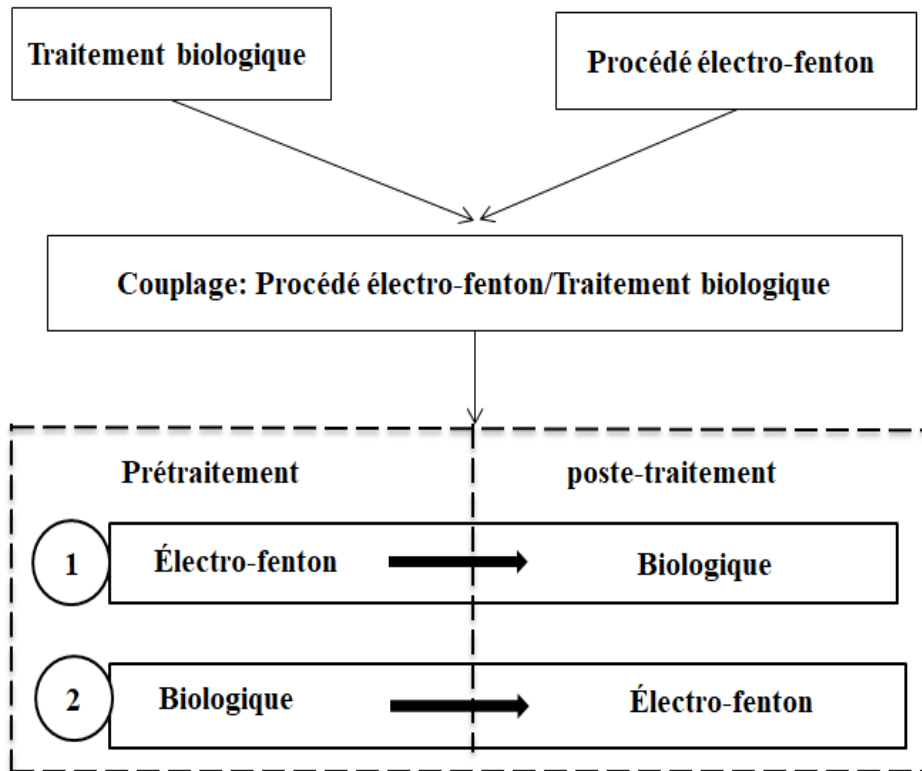


Figure I.5 : Différentes combinaisons de traitement biologique et électro-Fenton

I.4.1. Electro-Fenton comme prétraitement couplé à une post-biodégradation

Le couplage de l'électro-Fenton (EF) en prétraitement suivi d'une biodégradation est l'approche la plus courante pour augmenter la biodégradabilité des effluents en un temps de traitement réduit. La faisabilité de cette approche est évaluée par des tests de biodégradabilité, basés sur le rapport DBO_5/DCO (DBO_5 : demande biochimique en oxygène après 5 jours ; DCO : demande chimique en oxygène), qui sert d'indicateur de la fraction de matière organique biodégradable. Généralement, un rapport DBO_5/DCO supérieur à 0,4 indique une solution facilement biodégradable (Haji et al., 2023). Des études récentes sur le couplage EF-biologique sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau 2. Résumé bibliographique sur le couplage entre EF prétraitement et les processus biologiques comme post-traitement

Polluants	Ordre de traitement	Efficacité d'élimination (%) et remarques	Evolution de la biodégradabilité	Référence
Antiviral Ribavirin	EF-Bio	- EF : 99.92% de DCO éliminé (4h) - Bio : 1% de DCO/DCO ₀ (aucun changement dans la teneur en DCO pendant 120 h qui ne confirme pas de biodégradation de Rib) - (EF-Bio) : 96.66% de DCO éliminé	- Augmentation de la biodégradabilité - DBO ₅ /DCO : 0.04 au début du traitement. - DBO ₅ /DCO : 0.45 après 2 h d'électrolyse - DBO ₅ /DCO : 0.8 après 3 h d'électrolyse	(Haji, 2024)
Eaux usées des effluents de teinture textile	EF-Bio	-EF : 59% de DCO éliminé (2h) 97,5% de couleur éliminé -(EF-Bio) : 94% de DCO éliminé 100 % de couleur éliminé	Améliore l'élimination de la DCO sans formation de boues	(Latha et al., 2024)
Cefuroxime sodium antibiotique	EF-Bio	-EF : 99% de DCO éliminé (6h) -EF : 70 % de DCO éliminé (2h) -(EF-Bio) : augmentation de 70 à 99% de DCO éliminé après 20 jours de traitement biologique	- Augmentation de la biodégradabilité - DBO ₅ /DCO : 0.0068 au début du traitement. - DBO ₅ /DCO : 0.4 après 2 h d'électrolyse	(Haji et al., 2023)
Chlorure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium liquide ionique	EF-Bio	-EF : 57 % de COT éliminé (30 min) -Bio : 49 % de COT éliminé (7 jours) -(EF-Bio) : 78 % de COT éliminé	Augmentation de l'état d'oxydation moyen (L'Average Oxidation State (AOS)) de 0,48 à 1,43 après EF	(Arellano et al., 2020)
Métronidazole (antibiotique)	EF-Bio	-EF : dégradation totale (20 min) et 4,4% de COT éliminé (1 h) -Bio : 22 % de [MTZ] dégradé après 21 jours de traitement -(EF-Bio) : 87.4% de COT éliminé	- Augmentation de la biodégradabilité - DBO ₅ /DCO : 0.0 au début du traitement. - DBO ₅ /DCO : 0.4 après 1 h d'électrolyse - DBO ₅ /DCO : 0.6 après 2 h d'électrolyse	(Aboudalle, Djelal, et al., 2018)
Eaux usées industrielles mixtes	EF-Bio	-EF : 60 % de DCO éliminé (1 h) -Bio : 34 % de DCO éliminé (4 jours) -(EF-Bio) : 94 % de DCO éliminé	- Augmentation de la biodégradabilité - DBO ₅ /DCO : 0.34 au début du traitement. - DBO ₅ /DCO : 0.52 après 1 h d'électrolyse	(Popat et al., 2019)
Eaux usées pharmaceutiques (caféine et fluorouracile)	EF-Bio	-EF : 60 % de DCO éliminé (1 h) -Bio : 34 % de DCO éliminé (4 jours) -(EF-Bio) : 90 % de DCO éliminé	- Augmentation de la biodégradabilité - DBO ₅ /DCO : 0.38 au début du traitement. - DBO ₅ /DCO : 0.58 après 30 min d'électrolyse	(Ganzenko et al., 2018)
Eaux usées de la gazéification du charbon de Lurgi	EF-Bio	-EF : 60 % de DCO éliminé, 54.45% de phénol éliminé -(EF-Bio) : 82.82 % de DCO éliminé, 94,14% de phénol éliminé		(Hou et al., 2015)

Un système plus récent, appelé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) ou microbienne-Electro-Fenton (MEF), a été développé par de nombreux chercheurs pour intégrer les traitements biologique et électro-Fenton dans un seul concept. Ce procédé constitue l'objet de notre étude.

I.4.2. Bio-Electro-Fenton

Le Bio-électro-Fenton (Bio-EF) est une technologie novatrice, respectueuse de l'environnement, économe en énergie et à faible coût, permettant d'améliorer la dégradation des polluants organiques réfractaires. Cette méthode repose sur l'intégration de systèmes bio-électrochimiques, tels que les Piles à Combustible Microbiennes (PCM) (Microbial Fuel Cell (MFC)) et les Cellules d'Electrolyse Microbienne (CEM) (Microbial Electrolysis Cells (MEC)), avec une demi-cellule cathodique d'Electro-Fenton (EF) (Hassan et al., 2019 ;Li et al., 2019). Le Bio-EF offre plusieurs avantages : une efficacité élevée, une faible toxicité, des conditions de fonctionnement modérées, un traitement respectueux de l'environnement sans accumulation de boues, et des économies d'énergie. Par rapport à l'électro-Fenton traditionnel, le Bio-EF nécessite une faible alimentation électrique externe (0,2 – 0,8 V) (Li et al., 2020; Li et al., 2018).

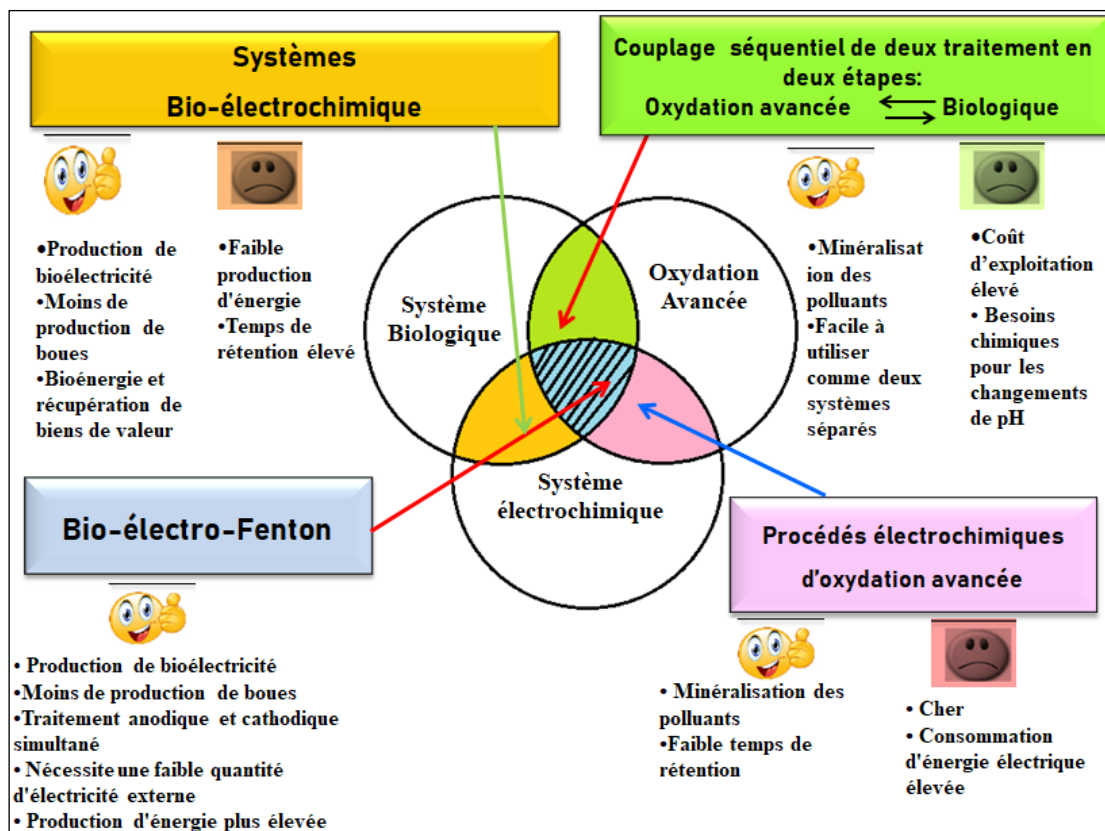


Figure I.6 : Bio-électro-Fenton en association avec l'oxydation avancée, les procédés électrochimique et le traitement biologique (Sathe et al., 2022).

I.4.2.1. Conception des réacteurs des systèmes Bio-Electro-Fenton

Les systèmes Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) utilisent généralement des cellules à double chambre, telles que des réacteurs en forme de bouteille de type H (figure I.7a) ou des réacteurs rectangulaires (figure I.7b). Ces réacteurs sont fabriqués à partir de matériaux variés, comme le plexiglas, le verre, le polycarbonate ou le polyméthacrylate de méthyle. Ils se composent principalement d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique, séparés par une membrane échangeuse d'ions, comme illustré dans la figure I.7 (Hassan et al., 2019).

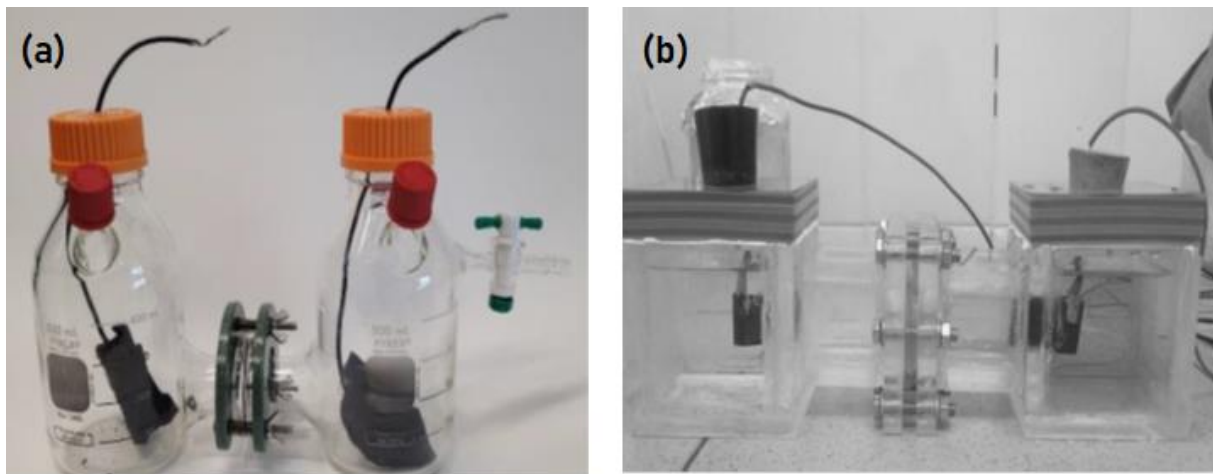


Figure I.7 : Configuration de Bio-Electro-Fenton. (a) : Réacteurs à bouteille du type H (Munoz-cupa, 2023). (b) : Réacteurs à double chambre rectangulaires (Mkilima et al., 2024)

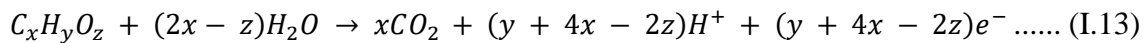
Le compartiment anodique comprend une électrode anodique, un substrat organique et des communautés bactériennes électrogènes adhérant à la surface de l'anode, capables de produire de l'électricité par l'oxydation d'un substrat (par exemple, de l'acétate ou des eaux usées). Un environnement anaérobie strict est requis, car la présence d'oxygène perturbe l'activité des bactéries anaérobies, réduisant ainsi le transfert d'électrons vers l'anode et limitant la production de bioélectricité. Le compartiment cathodique, quant à elle, inclut une électrode cathodique, de l'oxygène comme accepteur d'électrons, et des polluants organiques persistants. Une aération continue de la chambre cathodique est nécessaire pour produire du H_2O_2 . Lors du processus Bio-EF, la dégradation EF des polluants a lieu dans le compartiment cathodique (Soltani et al., 2022).

I.4.2.2. Mécanisme des systèmes Bio-Electron-Fenton

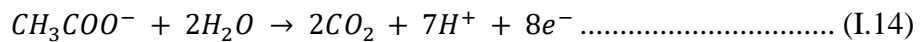
Dans un système Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), des micro-organismes électrochimiquement actifs forment un biofilm à la surface de l’anode, agissant comme catalyseurs biologiques pour oxyder un substrat organique, tel que l’acétate (équation I.14) ou le glucose (équation I.15), dans le compartiment anodique. Cette oxydation libère des électrons et des protons. Les électrons sont transférés de l’anode à la cathode via un circuit électrique fermé qui sont consommés par l’oxygène (O₂) comme accepteurs d’électrons. Les protons migrent à travers une Membrane Echangeuse de Cations (MEC) entre les deux chambres (Hassan et al., 2019 ; Gupta et al., 2018 ;Wang et al., 2018).

Les réactions anodiques sont décrites par l’équation générale I.13, avec des exemples spécifiques pour l’acétate (équation I.14) et le glucose (équation I.15).

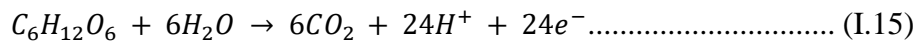
- Equation Générale



- Réaction d'oxydation de l'acétate



- Réaction d'oxydation du glucose



Dans le compartiment cathodique, les réactions de l’électro-Fenton, déjà décrites (équations I.9, I.10, I.11, I.12), se produisent : le peroxyde d’hydrogène (H₂O₂) est généré par réduction de l’oxygène (I.10), les ions ferreux (Fe²⁺) sont régénérés in situ (I.11), et les radicaux hydroxyles (·OH) formés par la réaction de Fenton (I.9) oxydent les polluants organiques en produits plus simples, tels que H₂O₂ et Fe²⁺ (I.12) (Li et al., 2020).

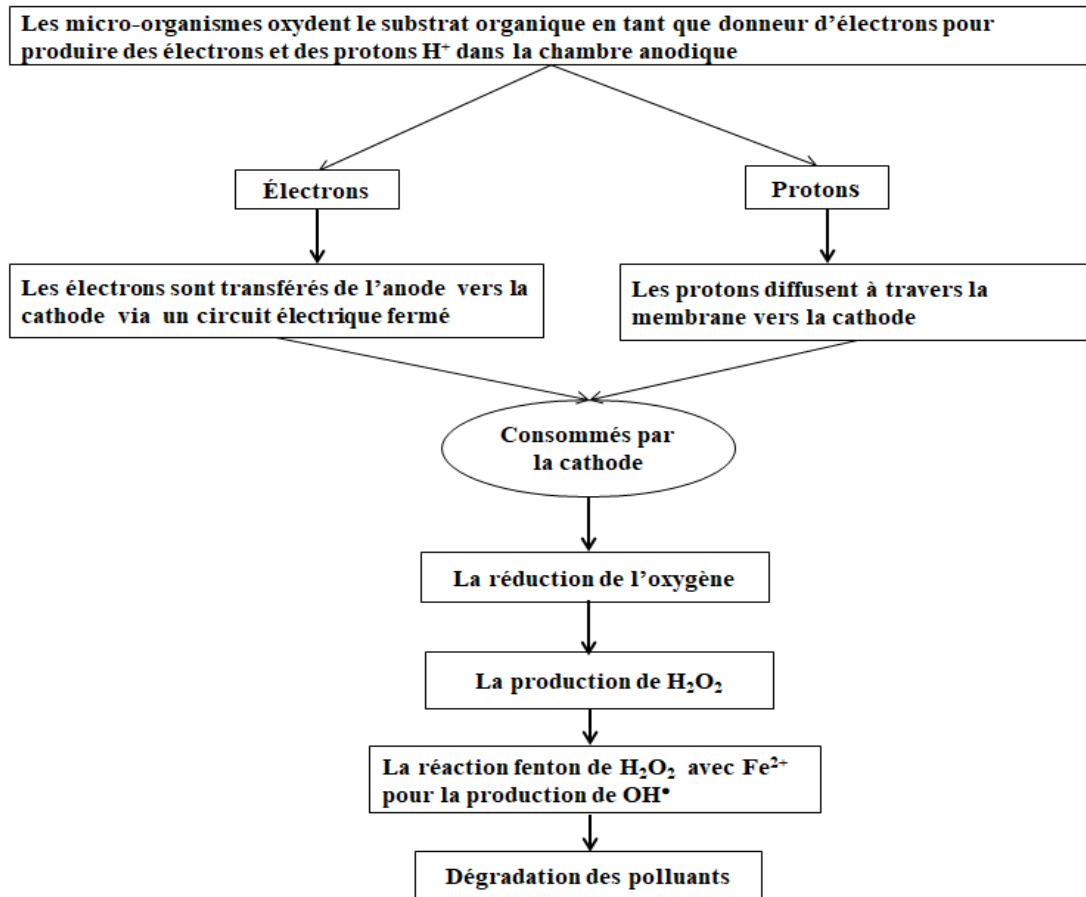


Figure I.8: Mécanisme des systèmes Bio-Electron-Fenton

Comme mentionné précédemment, les technologies Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) reposent principalement sur deux systèmes bio-électrochimiques : les Piles à Combustible Microbiennes (PCM) et les Cellules d'Electrolyse Microbienne (CEM). Ces procédés innovants permettent la génération in situ de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) tout en produisant ou utilisant de l'électricité, offrant ainsi des solutions durables pour le traitement des eaux usées et la dégradation des polluants organiques réfractaires.

A. *Système Piles à Combustible Microbiennes–Electro-Fenton (PCM-EF)*

La pile à combustible microbienne (PCM) est une technologie durable qui intègre des processus biologiques et électrochimiques pour produire de l'électricité et traiter les eaux usées simultanément.

Le procédé Piles à Combustible Microbiennes–Electro-Fenton (PCM-EF) présente plusieurs avantages par rapport à l'électro-Fenton classique, notamment l'absence de besoin d'alimentation électrique externe. En effet, le courant (bioénergie) est généré spontanément par l'oxydation de substrats organiques (par exemple, acétate ou glucose, équations I.14 et

I.15) par des bactéries électrogènes dans le compartiment anodique, convertissant directement l'énergie chimique de la matière organique en énergie électrique (Wang et al., 2021; Yong et al., 2017).

Cependant, ce procédé présente des défis et des limitations :

- **Efficacité limitée aux faibles concentrations** : Le système PCM-EF montre une haute efficacité de dégradation pour les polluants à faible concentration, mais ses performances diminuent pour les polluants à forte concentration, nécessitant des temps de traitement prolongés. Cela peut résulter d'une compétition entre les polluants et l'oxygène pour l'acceptation des électrons dans le compartiment cathodique. Par exemple, Li et al. (Li et al., 2017b) ont observé une légère décoloration de l'Orange G dans un système d'électrolyse microbienne à électrodialyse inverse couplé à une cellule Fenton, probablement due à la réduction de l'Orange G comme accepteur d'électrons à la cathode.
- **Production limitée de H₂O₂** : La génération de H₂O₂ dans le système PCM-EF est souvent insuffisante pour dégrader efficacement les polluants à forte concentration. Une efficacité élevée n'a été rapportée que pour des concentrations de polluants faibles (Li et al., 2018; Zhang et al., 2015).

La configuration des piles à combustible microbiennes couplées à l'électro-Fenton est présentée dans la figure I.9.

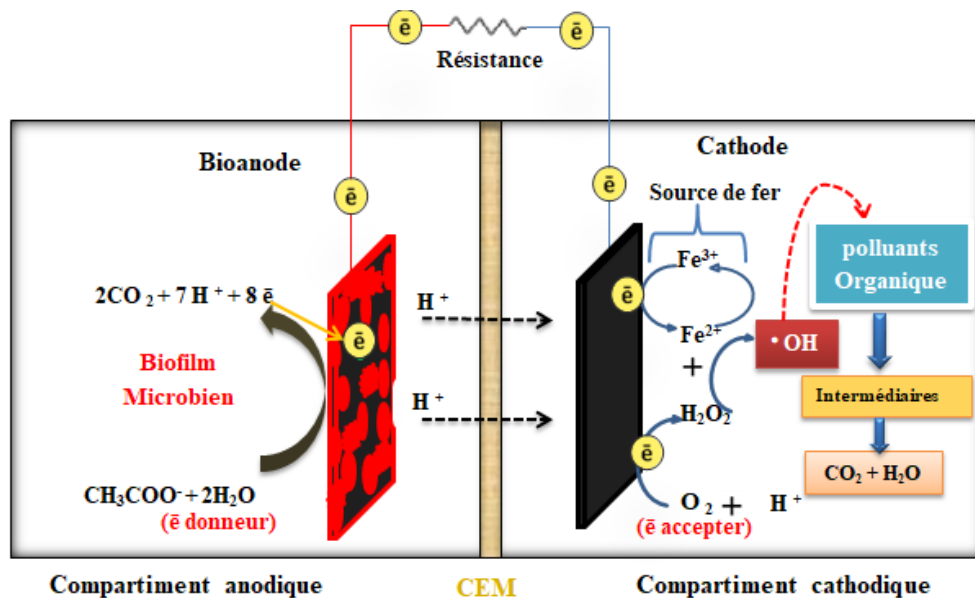


Figure I.9: Fonctionnement de système Pile à Combustible Microbienne-Electro-Fenton

B. Système cellule d'électrolyse microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF)

La Cellule d'Electrolyse Microbienne (CEM) est une version modifiée et optimisée de la Pile à Combustible Microbienne (PCM). Ce système est conçu pour produire de l'hydrogène (H_2) dans le compartiment cathodique, une ressource à plus forte valeur économique que l'électricité. Contrairement à la PCM, la CEM nécessite une faible alimentation électrique externe (0,2 – 0,8 V) pour fonctionner, en complément de l'énergie produite par les bactéries, ce qui entraîne une consommation énergétique moindre par rapport à l'Electro-Fenton classique. Une différence clé réside dans l'absence d'oxygène dans le compartiment cathodique d'une CEM classique, alors que la cathode du système CEM-EF est aérée pour permettre la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Kumar, 2020).

En termes de performance, le système CEM-EF est souvent plus efficace que le système PCM-EF pour la production de H_2O_2 . L'introduction d'une faible alimentation électrique améliore le courant, augmentant ainsi l'efficacité de la dégradation des polluants, en particulier pour les effluents contenant des contaminants à fortes concentrations (Rafaqat et al., 2022). La configuration du système CEM couplé à l'électro-Fenton est présentée dans la figure I.10.

Bien que de nombreuses études se concentrent sur la dégradation des polluants organiques par le système PCM-EF, peu de travaux portent sur le procédé CEM-EF. Malgré le potentiel prometteur des technologies PCM-EF et CEM-EF, des défis subsistent pour leurs applications commerciales, notamment la complexité de la conception des bioréacteurs, ainsi que le coût élevé des électrodes et des membranes échangeuses de protons. Des recherches approfondies sont donc nécessaires pour optimiser ces systèmes et faciliter leur mise en œuvre à grande échelle.

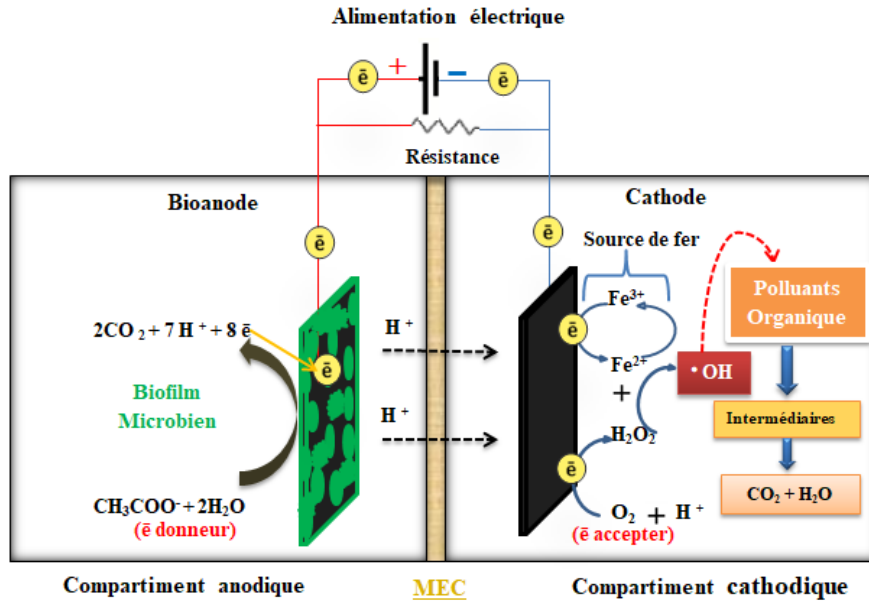


Figure I.10: Fonctionnement de processus Cellule d'Electrolyse Microbienne -Electro-Fenton

I.4.2.3. Les matériaux utilisés dans les systèmes de Bio-Electro-Fenton

Les systèmes Bio-Electro-Fenton (BEF) reposent sur deux catégories principales de matériaux : les électrodes (anode et cathode) et les membranes échangeuses d'ions. Ces composants jouent un rôle clé dans l'efficacité des procédés BEF, tels que les Piles à Combustible Microbiennes (PCM) et les Cellules d'Electrolyse Microbienne (CEM), en assurant la production de bioélectricité, la génération in situ de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la dégradation des polluants organiques réfractaires.

A. Electrodes

La première étape pour la réussite des systèmes bio-électro-Fenton est le bon choix d'électrodes à utiliser comme anodes et cathode. Les électrodes doivent posséder une bonne conductivité électrique, une bonne stabilité chimique, ainsi qu'une résistivité à la corrosion en solution aqueuse.

A.1. Anode

Comme nous l'avons mentionné précédemment,

À l'anode, les bactéries électrogènes oxydent les matières organiques, entraînant la production d'électrons et de protons, mais cette oxydation n'est pas spontanée dans le sens où elle ne se produit pas toute seule. C'est la présence du couple redox noble (généralement O_2/H_2O) à la cathode qui impose une force électromotrice suffisante pour arracher les électrons du métabolisme bactérien. Les bactéries agissent comme des catalyseurs biologiques

qui facilitent le transfert d'électrons depuis les substrats organiques vers l'anode, mais c'est bien la différence de potentiel entre anode et cathode qui constitue la force motrice permettant la circulation des électrons dans le circuit externe, où ils participent à la réduction de l'oxygène (O_2) pour générer du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Ces micro-organismes adhèrent à la surface de l'anode, formant un biofilm bactérien. L'anode constitue ainsi le composant clé de ces systèmes, limitant l'efficacité du transfert d'électrons entre le biofilm et sa surface. Par conséquent, le choix des matériaux d'anode doit répondre à plusieurs critères (Han et al., 2017) :

- Biocompatibilité pour assurer une bonne adhérence avec la population microbienne.
- Surface spécifique et porosité élevées pour favoriser le contact avec les microbes et la croissance du biofilm.
- Non-toxicité, résistance à la corrosion, disponibilité et faible coût.
- Bonne stabilité pour permettre un transport efficace des électrons entre les électrodes et les micro-organismes électroactifs.

Les matériaux les mieux adaptés à ces critères sont les matériaux à base de carbone et leurs dérivés, largement utilisés comme anodes dans les études bioélectrochimiques. Diverses formes ont été testées, comme indiqué dans la figure (I.11). Les plus courantes incluent : le feutre de carbone, la fibre de carbone, le papier de carbone, le tissu de carbone, la maille de carbone, la brosse de carbone, les tiges de graphite, les plaques de graphite, les granules de graphite ou encore les brosses de graphite (Amirdehi, 2020 ; Champigneux, 2018).



Figure I.11 : Principaux matériaux utilisés comme anodes dans les systèmes bio-électrochimiques.

A.2. Cathode

Comme mentionné précédemment, dans le mécanisme du système Bio-Electro-Fenton (BEF), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est généré in-situ et spontanément par la réduction de l'oxygène à une cathode adaptée. Les propriétés des matériaux de la cathode influencent directement la production de H_2O_2 et, par conséquent, les performances du processus BEF. Les cathodes doivent présenter les caractéristiques suivantes (Rafaqat et al., 2022) :

- Une grande surface spécifique et une porosité élevée.
- Une bonne conductivité électrique.
- Une résistance à la corrosion en milieux acides ou autres.
- Une stabilité élevée et la présence de sites actifs pour les réactions redox.

Dans de nombreuses études, les matériaux utilisés pour la cathode sont similaires à ceux des anodes. Les matériaux à base de carbone sont privilégiés, notamment le feutre de carbone (Soltani et al., 2021), les nanotubes de carbone (Yang et al., 2018), les tiges et granules de graphite (Asghar, 2017 ;Li et al., 2017a ;), entre autres. Dans ces cas, le processus Fenton est initié par l'ajout d'une source de fer.

Par ailleurs, les cathodes carbonées modifiées à base de fer ont été largement étudiées en raison de leur efficacité pour la production de H_2O_2 . Ces électrodes intègrent des ions de fer qui, en milieu aqueux, libèrent continuellement des ions ferriques ou ferreux dans le compartiment cathodique. À titre d'exemple, on peut citer le feutre de carbone, le graphite, les composites de nanotubes de carbone (NTC)/ γ -FeOOH (Hua, et al., 2020 ;Wang et al. 2014 ; Li.), le feutre de charbon actif (FCA)/ Fe_2O_3 (Sathe et al., 2021 ; Xu et al., 2020), et le feutre de graphite/Fe/ Fe_2O_3 (Roy et al., 2023 ;Yong et al., 2017 ;), entre autres.

B. Membranes

Dans un système bio-électro-Fenton à double compartiment, une membrane est généralement utilisée pour éviter les courts-circuits (contact électrique direct entre l'anode et la cathode) et améliorer l'efficacité du système. Cette membrane, chargée et poreuse, permet la diffusion ou le mouvement des protons de l'anode vers la cathode. Elle agit également comme une barrière physique entre les deux compartiments. Son rôle essentiel est d'assurer un milieu stable pour la croissance des microorganismes tout en empêchant le transfert des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), la diffusion de l'oxygène ou des polluants de la cathode vers l'anode (Arun et al., 2024 ; Amirdehi, 2020).

Actuellement, différents types de membranes sont utilisés comme séparateurs dans les systèmes bio-électrochimiques, notamment :

- Les membranes échangeuses d'ions (protons, cations, anions) ;
- Les membranes bipolaires ;
- Les ponts salins ;
- Les membranes à base de céramique ;
- Les membranes composites (Hassan et al., 2019 ; Dhar et Lee, 2013).

Le choix d'un séparateur adapté est crucial pour optimiser l'efficacité de la dégradation des polluants organiques et la récupération de bioélectricité. Une membrane idéale doit présenter les caractéristiques suivantes : stabilité chimique, mécanique et thermique, biocompatibilité (non toxique pour les bactéries), faible résistance interne, imperméabilité au substrat et à l'oxygène, résistance à l'encrassement, durabilité et coût abordable (Shabani et al., 2020).

B.1. Membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses de protons (MEP), de cations (MEC) et d'anions (MEA) sont les séparateurs les plus couramment utilisés dans les systèmes bio-électro-Fenton. Ces membranes sont constituées d'une matrice polymère covalente contenant des groupes acides ou basiques.

- **Membrane échangeuse de protons (MEP) :**

La MEP, comme le Nafion™ (ex. Nafion 117), est largement utilisée en raison de sa grande perméabilité et de sa conductivité sélective aux protons, ainsi que de ses performances élevées en termes de production d'énergie par rapport aux MEC (Soltani et al., 2022). Cependant, son coût élevé limite son application à grande échelle dans les systèmes bio-électrochimiques. De plus, malgré sa haute sélectivité pour les protons, elle peut transporter d'autres cations, ce qui peut entraîner un encrassement biologique (Chia et al., 2020).

- **Membrane échangeuse de cations (MEC)**

La MEC, notamment la CMI-7000S (Membranes Inc., USA), est fréquemment utilisée dans les systèmes bio-électro-Fenton. Elle offre une bonne conductivité cationique et une stabilité structurelle et mécanique supérieure à celle des MEP. Cependant, elle présente une résistance interne plus élevée que le Nafion en raison

du transfert non sélectif de divers cations, ce qui peut perturber le pH dans la chambre cathodique et inhiber le processus de Fenton (Hassan et al., 2019).

- **Membrane échangeuse d'anions (MEA)**

Les MEA possèdent des groupes chargés positivement fixés à leur matrice polymère, favorisant le transfert des anions. Le transfert des protons peut être amélioré par l'utilisation de tampons phosphate ou carbonate. Bien que certains travaux suggèrent que les MEA pourraient surpasser les MEC et les Nafion (Li et al., 2018), leur faible stabilité chimique les rend sensibles à la déformation, ce qui augmente la résistance interne et affecte les performances à long terme des systèmes bio-électro-Fenton.

B.2. Membrane bipolaire (MBP)

Une membrane bipolaire est composée de deux couches monopolaires sélectives (une pour les cations, l'autre pour les anions) connectées en série par une couche intermédiaire catalytique, appelée région de transition. Elle permet la migration simultanée des protons (H^+) vers la cathode et des ions hydroxydes (OH^-) vers l'anode, équilibrant ainsi la charge totale (Amirdehi, 2020). Selon Li et al. (Li, 2017a), l'utilisation d'une MBP peut maintenir un pH cathodique bas sans ajout d'acide, ce qui est bénéfique pour la dégradation de polluants comme l'aniline dans un système d'électrolyse microbienne-Fenton.

B.3. Alternatives aux membranes traditionnelles

Face aux limites des membranes Nafion, MEC, et MEA, des recherches se concentrent sur le développement de membranes plus rentables, durables et adaptées aux systèmes bio-électrochimiques à grande échelle. Parmi les alternatives prometteuses figurent :

- Les membranes poreuses en céramique, qui offrent un coût réduit (Yousefi et al., 2017)
- Les membranes composites et nanocomposites, qui combinent des propriétés améliorées (Angioni et al., 2017).

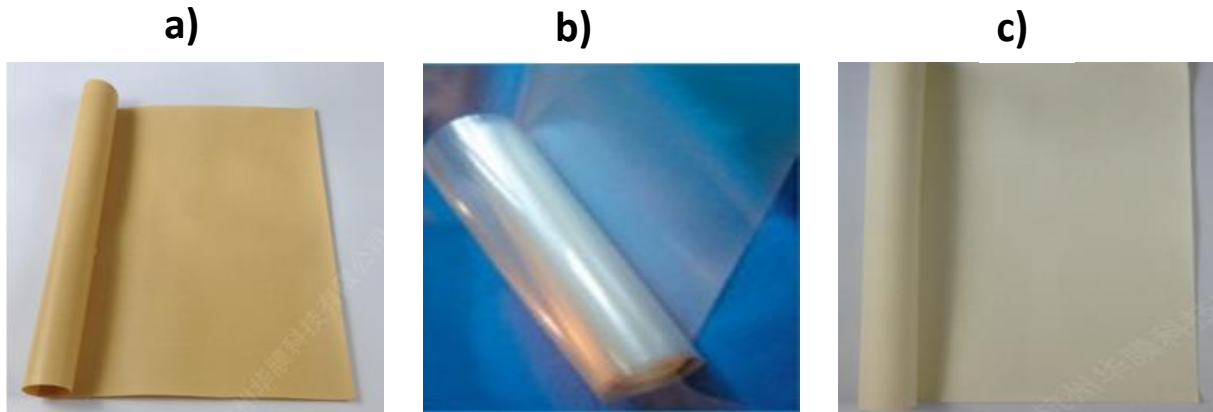


Figure I.12: Types des membranes échangeuses d'ions utilisées dans les systèmes bio-électrochimiques : (a): Membrane d'échange de Cation CMI-7000. (b) : Membrane d'échange de proton Nafion 117. (c) : Membrane d'échange d'anions AMI7001.

C. Micro-organismes utilisés dans la chambre anodique (Biofilm électrogénique)

Les micro-organismes électroactifs constituent une caractéristique essentielle des systèmes bio-électrochimiques utilisés dans le procédé Bio-Electro-Fenton (BEF). Ils jouent un rôle clé dans les réactions bio-électrochimiques se déroulant dans la chambre anodique, où la décomposition du substrat organique génère des électrons qui sont transférés vers la cathode. Ces micro-organismes, également appelés bactéries électrogènes, bactéries électrochimiquement actives (BEA) ou bactéries respirant l'anode (BRA), s'accumulent sur l'électrode anodique pour former des bio-anodes (Kong et al., 2023; Hassan et al., 2019).

Ces bactéries électroactives sont présentes dans divers environnements, tels que les eaux usées domestiques, municipales, industrielles (par exemple, issues de brasseries) ou les boues de stations d'épuration (Li et al., 2018b). Les principaux phylums microbiens dominants rapportés dans la littérature sont les *Firmicutes*, les *Proteobacteria* et les *Actinobacteria*. Parmi les genres les plus courants, *Geobacter* et *Shewanella* se distinguent, offrant de meilleurs résultats lorsqu'ils sont inoculés sous forme de cultures pures (Almatouq et al., Soltani et al., 2022 ;2020;). D'autres espèces électrogènes, telles que *Comamonas*, *Arcobacter*, *Dechloromonas* ou *Clostridium*, sont également utilisées en cultures mixtes (Li et al., 2020).

Les micro-organismes électroactifs transfèrent les électrons à un accepteur extracellulaire, généralement l'anode conductrice. Ces électrons migrent ensuite de l'anode vers l'accepteur terminal, l'oxygène (O_2), dans la chambre cathodique. Ce transfert s'effectue selon deux mécanismes distincts : le transfert direct et le transfert indirect (médié). Ces mécanismes sont illustrés en détail dans la figure I.13.

C.1. Transfert direct

Ce mécanisme repose sur un contact physico-électrique direct entre la membrane cellulaire bactérienne et la surface de l'anode, facilité par des protéines redox-actives, comme les cytochromes de type C présents à la surface externe du microbe, ou par des pili métalliques conducteurs (nanofils) pouvant s'étendre sur 3 à 5 nm et atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

C.2. Transfert indirect

Ce transfert est médié par des métabolites microbiens agissant comme médiateurs redox solubles, qu'ils soient endogènes ou exogènes (par exemple, la flavine) (Zhang et al., 2025; Amirdehi, 2020).

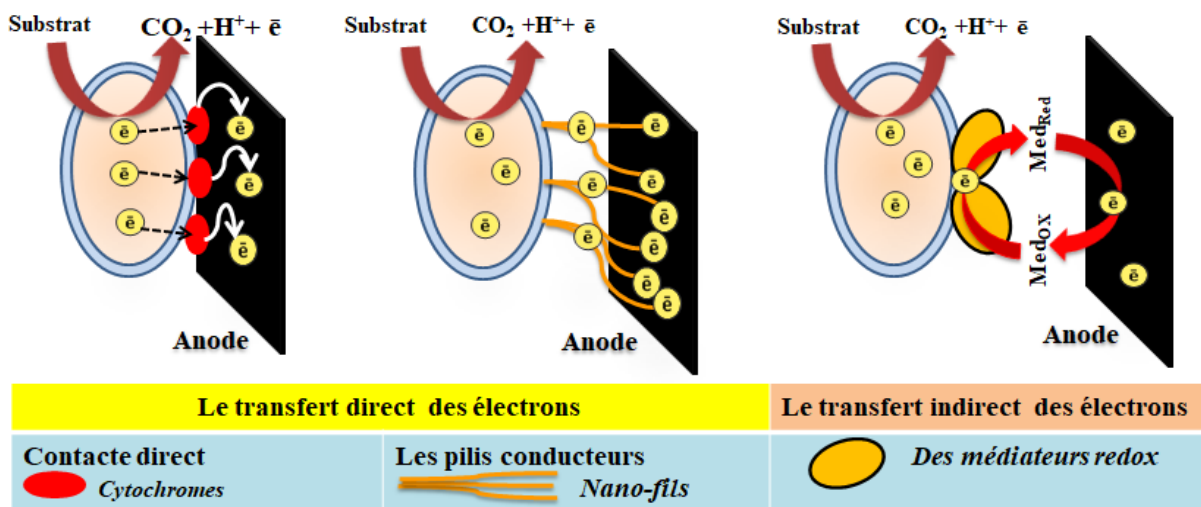


Figure I.13: Mécanismes de transfert d'électrons extracellulaires d'un biofilm électroactif vers l'anode (Zhang et al. 2025)

Comme mentionné précédemment, les bactéries électrogènes se développent sous forme de biofilm sur l'électrode anodique, agissant comme des « biocatalyseurs vivants ». Les performances des systèmes bio-électrochimiques, tels que le procédé Bio-Electro-Fenton (BEF), dépendent largement de ce biofilm. La formation du biofilm se déroule en cinq étapes, illustrées dans la figure I.14, décrites ci-dessous :

- 1. Adhésion initiale (étape 1) :** Les micro-organismes s'approchent de la surface de l'anode et s'y accumulent. Les bactéries planctoniques se fixent de manière réversible à la surface grâce à une substance mucilagineuse sécrétée par elles-mêmes. Cette adhésion, qualifiée de faible, repose sur des forces électrostatiques et des interactions instables, permettant aux bactéries de se détacher facilement et de reprendre leur forme planctonique.

2. **Adhésion irréversible (étape 2)** : Les micro-organismes passent à une fixation irréversible en sécrétant des substances exo-polymériques. Cette adhésion est renforcée par des structures cellulaires adhésives, telles que les flagelles et les pili, qui assurent une liaison forte et active entre les cellules microbiennes et la surface de l'électrode.
3. **Formation de micro-colonies (étape 3)** : Après leur fixation, les cellules microbiennes se multiplient et forment de petits groupes ou micro-colonies, établissant une structure communautaire.
4. **Croissance du biofilm (étape 4)** : Le biofilm se développe de manière exponentielle dans toutes les directions, formant une structure tridimensionnelle. Cette croissance est soutenue par la sécrétion de substances polymériques extracellulaires, composées de polysaccharides, de protéines, d'acides nucléiques et de lipides, qui constituent une matrice robuste.
5. **Dispersion du biofilm (étape 5)** : Lorsque le biofilm atteint une épaisseur maximale ou en raison de facteurs environnementaux, une dispersion survient. Les cellules individuelles ou les amas cellulaires se détachent pour coloniser de nouveaux sites sur l'électrode (Champavert, 2018; El-raheem et al., 2023; Abd-almohi et al., 2022).

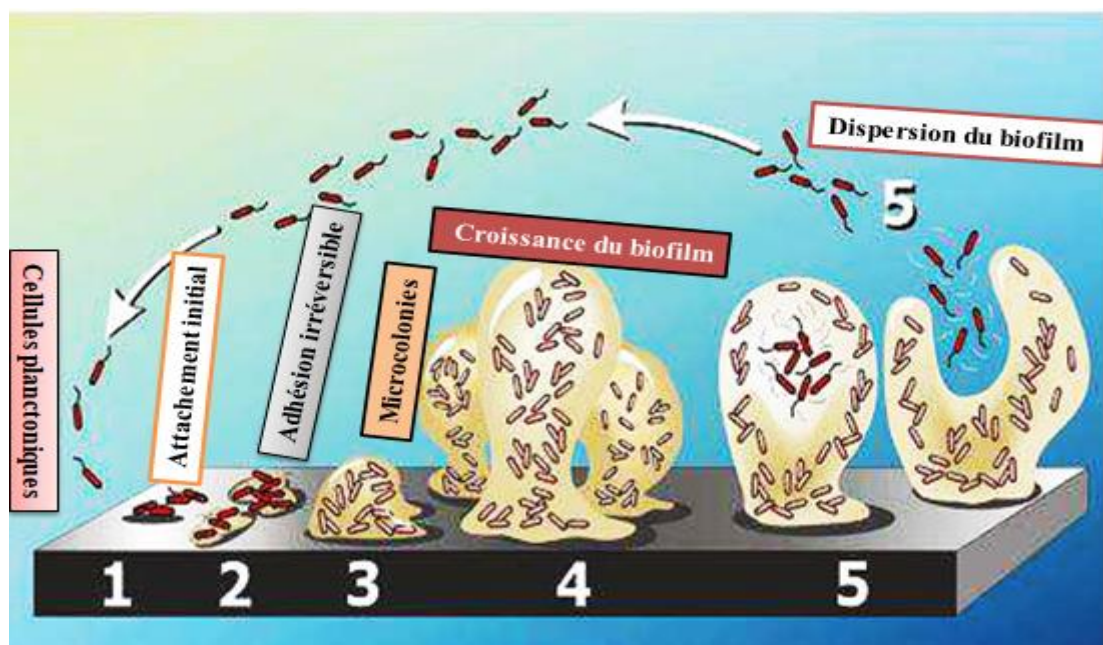


Figure I.14: Étapes de la formation du biofilm par les bactéries électrogènes sur la surface de l'électrode(Champavert, 2018)

I.4.2.4. Les principaux paramètres expérimentaux affectant le système Bio-électro-Fenton

De nombreux paramètres influencent l'efficacité du procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) pour l'élimination des polluants organiques. Leur optimisation est essentielle pour maximiser le traitement tout en minimisant les coûts énergétiques. Parmi les principaux paramètres, on peut citer :

- La concentration du catalyseur $[Fe^{2+}]$.
- Le pH du milieu.
- Le débit d'oxygène (O_2) alimenté.
- La concentration initiale des polluants.
- Les matériaux de la cathode et de l'anode.
- La nature de l'électrolyte support (anolyte et catholyte).
- L'intensité du courant.
- La tension appliquée (voltage).
- Le type de membrane.
- La résistance externe appliquée.

Ces paramètres, parmi les plus déterminants, jouent un rôle clé dans l'efficacité globale du procédé.

I.4.2.4.1. Débit de l'oxygène (O_2) alimenté

L'oxygène est un paramètre clé limitant l'efficacité des systèmes Bio-Electro-Fenton (BEF), car il agit comme accepteur d'électrons dans le compartiment cathodique, essentiel pour l'électro-génération continue du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (voir équation I.10).

Un débit élevé d'oxygène (O_2) augmente la concentration d'oxygène dissous, ce qui améliore le transfert de masse d' O_2 dans le système. Cela favorise la production de H_2O_2 , la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et, par conséquent, la dégradation des contaminants organiques. Cependant, au-delà d'un seuil optimal, un débit excessif d' O_2 n'améliore plus l'efficacité et peut rendre la régénération de H_2O_2 instable. Des débits extrêmement élevés sont déconseillés, car ils peuvent entraîner des dysfonctionnements du système (Hadjer, 2023 ; Marlina et al., 2019 ; Li et al., 2018; Li et al., 2017c;).

De plus, peu d'études ont été consacrées à l'analyse de l'effet du débit d' O_2 et à la détermination de sa valeur optimale (Linh et al., 2020 ; Xu et al., 2019; Nadais et al., 2018).

I.4.2. 4.2. Intensité du courant

L'efficacité de la dégradation des polluants organiques dans les systèmes Bio-Electro-Fenton (BEF) et électro-Fenton est fortement influencée par l'intensité du courant appliqué. Une augmentation de l'intensité du courant accroît la production d'électrons issus de la décomposition anaérobie du substrat à l'anode, ce qui accélère le processus Fenton (voir équation I.9). Cela favorise une génération plus rapide des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), améliorant ainsi la dégradation des polluants organiques (Linh et al., 2020; Li et al., 2018). De plus, une intensité de courant plus élevée permet une régénération plus rapide des ions Fe^{2+} (He et al., 2017).

Cependant, cet effet positif est limité à un certain seuil. Au-delà de ce seuil, une intensité excessive peut compromettre la dégradation des polluants en raison de réactions secondaires indésirables, telles que l'évolution cathodique de l'hydrogène, la décomposition du peroxyde d'hydrogène et les réactions parasites des radicaux $\bullet\text{OH}$ (Li et al., 2018a).

I.4.2.4.3. Concentration du catalyseur [Fe^{2+}]

La concentration en ions Fe^{2+} joue un rôle déterminant dans l'efficacité des procédés Bio-Electro-Fenton (BEF) et électro-Fenton (EF), car elle limite la production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) via la réaction de Fenton (voir équation I.9). En tant que catalyseur oxydant, le Fe^{2+} favorise la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). En général, une augmentation de la concentration en Fe^{2+} , jusqu'à une valeur optimale, améliore le taux de dégradation des polluants organiques.

Cependant, l'ajout de Fe^{2+} doit être contrôlé. Une concentration excessive peut entraîner une consommation indésirable des radicaux $\bullet\text{OH}$ (voir équation I.16), réduisant ainsi progressivement l'efficacité de la dégradation des polluants. De plus, un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ élevé, dû à un excès de Fe^{2+} ou à une faible quantité de H_2O_2 , favorise la réduction des $\bullet\text{OH}$ et des composés organiques, limitant la performance du procédé (Dolatabadi et al., 2021; Zou et al., 2020; Scholar, 2017;). L'équation suivante illustre cette réaction parasite :



Par ailleurs, une concentration excessive de Fe^{2+} entraîne la formation de boues, nécessitant des traitements supplémentaires.

I.4.2.4.4. pH du milieu

La valeur du pH de l'électrolyte influence significativement les performances des systèmes BEF et EF. Un milieu acide est généralement optimal, car un pH basique affecte négativement l'efficacité du procédé. Selon la plupart des travaux antérieurs, l'efficacité globale du processus Fenton est maximale à un pH acide, idéalement autour de 3. Un contrôle strict du pH est essentiel pour garantir que les espèces ioniques, notamment les ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}), exercent leur rôle catalytique sans précipitation sous forme d'oxyhydroxydes de fer inactifs (Yang et al., 2021; Linh et Ho, 2020 ; Kahoush et al., 2018). L'effet du pH sur la réactivité du système est illustré dans la figure I.15 et peut être résumé comme suit :

- **pH < 2** : La concentration d'ions Fe^{3+} , libres diminue progressivement, favorisant la formation de complexes aquo-ioniques tels que FeOH^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, ce qui réduit la réactivité du système.
- **pH entre 2 et 3** : L'espèce FeOH^{2+} prédomine, facilitant la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Cette plage de pH assure une réactivité maximale, optimisant la production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et l'oxydation des polluants.
- **pH > 4** : La réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et cinétiquement limitée, entraînant la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Cela réduit la production de radicaux $\bullet\text{OH}$, affectant significativement l'efficacité de la dégradation des polluants.

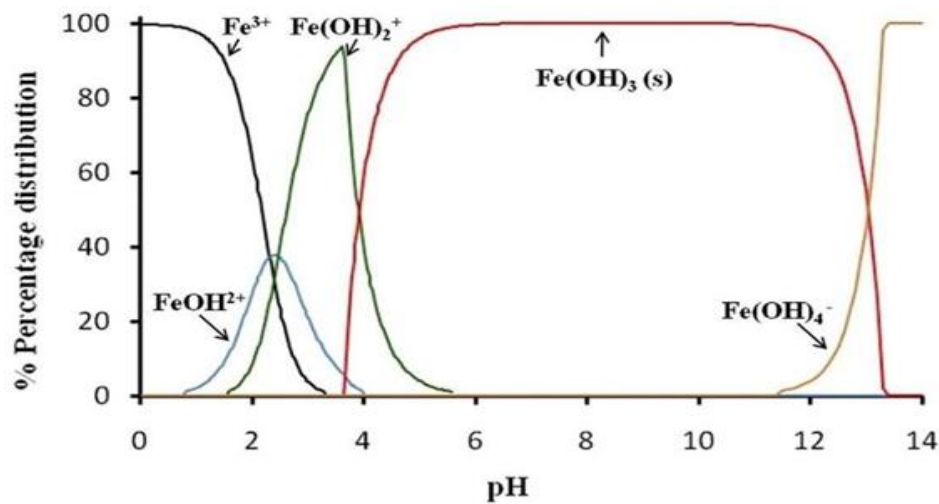


Figure I.15: Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (Clarizia et al., 2017)

Dans le compartiment anodique des systèmes bio-électrochimiques, le pH joue un rôle déterminant sur la croissance microbienne, la formation du biofilm et les variations de la concentration en ions. Ces variations peuvent affecter la force motrice des protons et le potentiel de la membrane. De plus, le pH de l'anolyte influence le taux métabolique des micro-organismes pour un substrat donné, modifiant ainsi la concentration de protons et d'électrons dans la chambre anodique. En général, les systèmes bio-électrochimiques opèrent de manière optimale à des valeurs de pH comprises entre 6 et 8 (Tremouli et al., 2017 ;Oliveira et al., 2013; Biffinger et al., 2008).

I.4.2.4.5. Température

La température est un paramètre clé qui influence considérablement les performances des systèmes Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), notamment en affectant la croissance des bactéries dans le compartiment anodique. La littérature indique que les systèmes bio-électrochimiques, incluant le procédé Fenton microbien, fonctionnent de manière optimale dans une plage de températures de 25 à 35 °C. Les variations de température ont un impact significatif sur la cinétique et la thermodynamique du système, le transfert de masse, ainsi que la composition et la diversité de la communauté microbienne (Tremouli et al., 2017 ;Oliveira et al., 2013).

Dans le compartiment cathodique, où se déroule d'abord une réaction électrochimique de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène, suivie d'une réaction chimique de Fenton, une augmentation de la température accélère le taux d'oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyles. Cet effet résulte d'une vitesse accrue de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et les ions Fe²⁺, ce qui favorise la génération de radicaux hydroxyles ([•]OH) et, par conséquent, la dégradation des contaminants (Moussset et al., 2021, Ramírez-Díaz et al., 2021)).

I.4.2.5. Application du procédé Bio-Electro-Fenton dans l'élimination des polluants organiques

Le procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) s'est imposé comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques persistants. De nombreuses configurations ont été intensivement étudiées pour évaluer leur efficacité dans la dégradation de composés bio-réfractaires et de Polluants Organiques Persistants (POP) présents dans les eaux usées issues de diverses industries, notamment pharmaceutique, textile, chimique, agricole, ainsi que dans les eaux usées réelles contenant des polluants émergent Ces

applications variées soulignent la polyvalence et l'efficacité du BEF dans la gestion des polluants bio-réfractaires (Li et al., 2020; Zou et al., 2020; Mkilima et al., 2024).

I.4.2.5.1. Traitement des eaux usées réelles

Les technologies Bio-Electro-Fenton (BEF) ont été utilisées pour traiter différents types d'eaux usées réelles contenant des matières organiques bio-récalcitrantes. Dans une étude très récente, Mkilima et al. (Mkilima et al., 2024) ont étudié le traitement des eaux usées d'abattoirs par l'intégration de systèmes de Pile à Combustible Microbienne (PCM) et d'Electro-Fenton (EF). Le traitement par PCM a permis d'obtenir des taux d'élimination de 58,8 % pour la turbidité, 41,2 % pour la couleur, 69,9 % pour la demande chimique en oxygène (DCO), 72,2 % pour la demande biochimique en oxygène (DBO) et 69,9 % pour les bactéries coliformes totales. Le traitement EF a montré des efficacités d'élimination significatives de 72,5 % pour la turbidité, 81,6 % pour la DCO, 86,5 % pour la DBO et 84,3 % pour les bactéries *Escherichia coli* (*E. coli*). Le traitement intégré a atteint des rendements d'élimination exceptionnels de 98,9 % pour la turbidité, 95,5 % pour la DCO, 95,4 % pour la DBO et 100 % pour les bactéries *E. coli*.

Yan et al. (Yang et al., 2022) ont démontré la faisabilité du procédé Bio-EF pour l'élimination des composés organiques dans les lixiviats de décharge, obtenant une réduction de la DCO de 70 % . De plus, dans une étude similaire, Nhut Linh et al. (Linh et al., 2020) ont évalué l'applicabilité de la méthode Bio-EF pour le traitement des lixiviats. En 60 minutes de réaction, la DCO a été réduite de $68,2 \pm 1,04$ %, passant de $4\,950 \pm 14$ mg O₂·L⁻¹ à $1\,574,1 \pm 51,4$ mg O₂·L⁻¹. Xu et al. (Xu et al., 2018) ont rapporté l'utilisation d'un système Bio-EF à double chambre pour traiter des eaux usées issues de la gazéification du charbon, avec un taux d'élimination de 85,7 % des phénols totaux. Enfin, Y.T. Wang et al. (Y.T. Wang et al., 2017) ont atteint un taux de décoloration de 84,6 % en 12 heures pour des eaux usées colorées par le colorant noir de carbone actif (RB5).

I.4.2.5.2. Elimination des colorants

Les colorants synthétiques figurent parmi les polluants les plus répandus dans les eaux usées industrielles. Ces composés, en raison de leur structure moléculaire complexe et stable, sont majoritairement non biodégradables et persistent dans les sols et les systèmes aquatiques (Maamar et al., 2023).

Plusieurs études ont démontré l'efficacité du procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) pour l'élimination de ces polluants colorés. Par exemple, Wen et al. (Wen et al., 2024) ont examiné la dégradation du méthyl orange (MO) dans un système Bio-EF, obtenant un taux d'élimination de 92 % sous des conditions optimales : pH 3, concentration en Fe^{2+} de $9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, débit d'air de $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tension de 0,6 V et concentration en MO de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Zou et al. (Zou et al., 2020) ont étudié l'élimination du bleu de méthylène (MB) dans un réacteur BEF à grande échelle de 20 L, atteignant une décoloration de 99 % et une minéralisation de 74 % en 28 heures en mode continu. Li et al. (X. Li et al., 2017b) ont rapporté une décoloration et une minéralisation complètes de l'Orange G à une concentration de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en utilisant un procédé Fenton basé sur une cellule d'électrolyse microbienne à électrodialyse inverse. Enfin, Yuan et al. (Yuan et al., 2017) ont rapporté une dégradation de plus de 90 % du rouge Congo en 72 heures à l'aide du procédé Bio-EF.

I.4.2.5.3. Elimination des pesticides et fongicides

Les technologies Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) ont été utilisées avec succès dans le traitement des eaux usées issues de l'agriculture, notamment pour éliminer les pesticides et fongicides. Zhao et al. (Zhao et al., 2018) ont étudié la dégradation de la pyraclostrobine, un fongicide, par le procédé Bio-EF. Après 12 heures d'incubation, le taux d'élimination à la cathode était de $1,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, et la concentration finale de pyraclostrobine était inférieure à la limite de détection ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) après 24 heures, avec une concentration initiale de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans une autre étude, Yong et al. (2017) (Yong et al. 2017) ont démontré que le système BEF, alimenté par des piles à combustible microbiennes, permettait de dégrader le chlorure de triphénylтин (TPTC), avec une efficacité de dégradation de $78,32 \pm 2,07 \%$

I.4.2.5.4. Elimination des polluants issus de l'industrie chimiques

Le procédé Bio-EF a également été appliqué pour éliminer des composés chimiques dans les eaux usées industrielles. Alinasab et al. (Alinasab et al. 2025) ont démontré la faisabilité de la dégradation du bisphénol S par la technologie Bio-EF, avec des efficacités d'élimination de 98,0 %, 84,0 % et 41,0 % pour des concentrations initiales respectives de 1,0, 5,0 et $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ après 24 heures. Liu et al. (Liu et al., 2024) ont utilisé un réacteur Bio-EF pour dégrader le bisphénol A (BPA), un composé couramment utilisé dans la fabrication de plastiques et de résines, atteignant une élimination de plus de 99 % en 14 heures. Par ailleurs, Li et al. (X. Li et al. 2017a) ont rapporté une élimination de 97,10 % de la demande chimique en oxygène (DCO) lors de la dégradation de l'aniline à l'aide du système Bio-EF.

I.4.2.5.5. Elimination des polluants issus de l'industrie pharmaceutique

La consommation de produits pharmaceutiques, qui représente une part intégrante des soins de santé humains, est en croissance à l'échelle mondiale. Cependant, la plupart des stations d'épuration des eaux usées conventionnelles ne sont pas efficaces pour éliminer les résidus de ces produits, ce qui nécessite le développement de nouvelles technologies performantes et économiques.

L'évaluation de la performance du système Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) pour l'élimination des antibiotiques a été réalisée par Li et al. (Shengnan et al., 2020). Un taux d'élimination de 94,66 % du sulfaméthoxazole a été obtenu en 48 heures à une concentration optimale de 25 mg·L⁻¹. Soltani et al. (Soltani et al. 2021) ont étudié la dégradation de la tétracycline par le procédé BEF, atteignant un taux d'élimination de 99,04 % après 24 heures. Ce système hybride s'est également révélé efficace pour éliminer l'antibiotique lévofloxacine dans l'étude de Li et al. (C. Li et al., 2023), avec un taux d'élimination de 80,78 % en 1 heure et de 91,09 % en 24 heures. La carbamazépine (CBZ), un médicament antiépileptique fréquemment détecté dans les eaux usées, a été étudiée par Wang et al. (W. Wang et al., 2018), qui ont obtenu une dégradation de 90 % en 24 heures par le procédé BEF.

Par ailleurs, Nadais et al. (Nadais et al. 2018) ont analysé l'efficacité de la technologie BEF, basée sur une Cellule d'Electrolyse Microbienne, pour la dégradation de quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS). Après 5 heures, les taux d'élimination étaient de 59 % à 61 % pour le kétoprofène, de 87 % à 97 % pour le diclofénac, de 80 % à 86 % pour l'ibuprofène et de 75 % à 81 % pour le naproxène. Dans une autre étude, Zou et al. (Zou et al., 2020) ont développé un réacteur BEF à double chambre de 20 L pour la dégradation de six produits pharmaceutiques (diclofénac, ibuprofène, kétoprofène, carbamazépine, acide clofibrique et naproxène), obtenant une élimination complète en 26 heures en régime continu. De plus, John et al. (John et al. 2024) ont étudié l'efficacité d'un système électro-Fenton alimenté par une Pile à Combustible Microbienne pour la dégradation de l'aspirine, atteignant un taux maximal de 95,85 % en 30 heures. Ce procédé s'est également montré très efficace pour d'autres produits pharmaceutiques, comme l'a démontré Yang et al. (X. Yang et al., 2021), qui ont obtenu une dégradation de 95 % du métoprolol (bêtabloquant) en 6 heures.

Tableau I.3 : Résumé des études sur la dégradation des produits pharmaceutiques par le procédé Bio-EF

Nature des polluants	Réacteur	Total volume du BEF	Nature de l'Anode	Nature de la Cathode	Nature de Membrane	Mode de l'opération	Anode inoculation	Conditions opératoires	Taux d'élimination	Réf
Antibiotique : Lévofoxacine	PCM à deux chambres	Le volume total de chaque chambre anodique et cathodique était de 1200 mL (500 du volume de travail)	Graphite feutre	Fe@Co/GF	MEC	Bach	Boue Activé + tétracycline	RE (Résistance Externe) = 10 Ω, pH initial de la cathode de 3, concentration en Na ₂ SO ₄ de 0,07 mol/L, concentration initiale en Fe ²⁺ de 0,1 mmol/L, taux d'aération de 3*4,5 L/ min) et 20 mg/L de Lev.	80,78 % en 1h et 91,09 % après 24h.	(C. Li et al. 2023)
Antibiotique : tétracycline	PCM à deux chambres	Le volume total et le volume utile de chaque la chambre anodique et cathodique était de 450 mL	feutre de Carbone	feutre de Carbone	MEP (Nafion-117)	Bach	Boues anaérobies	RE : conditions du circuit électrique (circuit ouvert, circuit fermé (1000 Ω) et court-circuit), substrat type : (1000, 2000, 5000 et 10 000 mg/L) de glucose, pH cathodique : (3, 5 et 7), et catholyte : 10 mg/L de TC, 0,1 M de Na ₂ SO ₄ et FeSO ₄ : (2 , 5 et 10 mg /L)	99,04 + 0,91 % après 24 h	(Soltani et al. 2021)
Sulfaméthoxazole	PCM à deux chambres	Le volume total et le volume de travail de chaque chambre anodique et cathodique étaient de 28 mL	Tissu en carbone	CNT/g-FeOOH/in oxydable treillis en acier	MEP (Nafion)	Bach	l'effluent d'un autre PCM qui avait été exploité pendant plus d'un an en	RE : 1000 Ω , SMX : (5, 10, 25 mg/L)	94,66% après 48h	(Shengna n et al., 2020)

							laboratoire			
Carbamazépine	PCM à deux chambres	Le volume total et le volume de travail de chaque chambre anodique et cathodique étaient de 28 mL	Balais de charbon	Tissu en carbone avec gaz cathode à diffusion (GDC)	MEP (Nafion 211, États-Unis)	Bach	eaux usées municipales	RE : 10 Ω , , type de substrat : Acétate (300, 600, 800 et 1000 mg/L) catholyte : (10 mg/L de CBZ et 5 g /Na ₂ SO ₄), catalyseur au fer : oxyde binaire Fe-Mn , température : 30 °C	90 +3% après 24h	(Wang et al. 2018)
Aspirine	PCM à cathode à air à chambre unique motorisé Electro-Fenton	-Le total volume de chambre PCM unique était 300 ml -Le total volume Le volume du réacteur EF était de 250 ml et le volume de travail était de 150 ml.	- PCM : carbone tissu -EF : carbone tissu	PCM : voile de carbone -EF: Synthèse d'Etche Feutre graphite	MEP (Nafion 117)	Bach	Eaux usées contenant un consortium microbien	Dans des conditions optimisées de concentration en fer de 0,7 mM, de pH 3 et de résistance de 100 Ω ,	95,85 % de dégradation de l'aspirine en 30 h avec un H ₂ O ₂ le plus élevé génération de 11,84 mg/l.	(John et al. 2024)
Anti-inflammatoires : Kétoprofène Diclofénac Ibuprofène Naproxène	CEM à deux chambres	-Le total volume de chaque chambre était 100 ml -Le volume de travail (chambre anodique : 95 ml chambre cathodique : 80 ml)	Carbone bruch	Plaque de graphite Et Électrode de référence Ag/ AgCl	membrane bipolaire	Bach	Eaux usées domestique	RE : 0,1 Ω , , substrat type : acétate de sodium, pH cathodique : (1, 2, 3,4 et 5) catholyte : (40, 80 et 120 µg/L) de chaque composé, 50 mM de Na ₂ SO ₄ et FeSO ₄ : (5, 7,5 et 10 mM), tension appliquée : (0,3, 0,7 et 0,9 V), débit d'air (0, 8, 14 et 20 ml/min)	Élimination de 59 à 61 % du kétoprofène, 87 à 97 % d'élimination du diclofénac, Élimination de 80 à 86 % de l'ibuprofène et Élimination de 75 à 81 % du naproxène en 5 h	(Nadais et al. 2018)

Produits pharmaceutiques : Kétoprofène Diclofénac Ibuprofène Naproxène Carbamazépine Acide clofibrique	CEM à deux chambres	Le volume total de chaque la chambre anodique et cathodique était de 10 L (9 L du volume de travail)	Balais de charbon	Plaque de graphite Et Électrode de référence Ag/ AgCl	MEC (CMI 7001)	Bach et Continu	Eaux usées domestique	RE : 0,1 Ω , substrat type : acétate de sodium, , pH cathodique : 3 catholyte : (250, 500 et 1000 $\mu\text{g/L}$) de chaque composé, 50 mM de Na_2SO_4 et FeSO_4 : (0,3-4 mM), tension appliquée : (0,05, 0,1 et 0,2 V),débit d' air : 350mL/min et TRH (temps de rétention hydraulique) dans la chambre cathodique : (16,23 et 26h)	Élimination à 100 % en 26 h	(Zou et al. 2020)
Métoprolol	CEM à deux chambres	Le volume total et le volume de travail de chaque chambre anodique et cathodique étaient de 200 mL	balai de charbon	Plaque de graphite	MEC (CMI 7001)	Bach Et continue	Eaux usées domestique	RE:10 Ω , Substrat type : acétate de sodium, pH cathodique : (2, 3, 4, 5 et 7) catholyte : 500 $\mu\text{g/L}$ de métoprolol ,50 mM de Na_2SO_4 et FeSO_4 : (0,05– 1 mM), tension appliquée : (0– 0,6 V), débit d'air : 2 mL air/min	95% après 6h	(X. Yang et al. 2021)

I.5. CONCLUSION

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique consacrée à une présentation générale des procédés biologiques conventionnels et des procédés électrochimiques d'oxydation avancée, en particulier l'Electro-Fenton. Nous avons également mis l'accent sur la combinaison de ces procédés à travers le développement d'un système hybride connu sous le nom de Bio-Electro-Fenton, en tenant compte des avantages et des inconvénients de ces deux approches.

L'analyse bibliographique montre clairement que les technologies bio-électrochimiques offrent une solution potentiellement durable pour éliminer certains types de composés réfractaires, de manière plus efficace que les technologies de traitement conventionnelles. Récemment, le procédé Bio-Electro-Fenton s'est révélé prometteur pour la dégradation des contaminants organiques persistants présents dans diverses sources d'eaux usées, notamment ceux issus de l'industrie pharmaceutique, tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, etc.

Dans la partie expérimentale, nous étudierons la dégradation de l'antibiotique Métronidazole par le système Bio-Electro-Fenton, en utilisant un plan d'expérience de type plan centrale composite Central Composite Design (CCD) basé sur la méthodologie des surfaces de réponse (Response Surface Methodology (RSM)).

CHAPITRE II :
Matériels et méthodes expérimentales

II.1. INTRODUCTION

Dans le cadre de notre objectif d'étude, qui vise à appliquer un système bio-électrochimique hybride innovant pour traiter les eaux usées issues de l'industrie pharmaceutique, en particulier les antibiotiques, nous étudierons l'élimination du Métronidazole par ce nouveau concept en optimisant ses paramètres de fonctionnement.

Pour atteindre ces objectifs, une méthodologie de planification des expériences a été élaborée en adoptant la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR), basée sur un Plan Composite Centré (PCC (CCD)) à trois facteurs. Cette approche statistique a été utilisée après identification des paramètres influant par un plan factoriel complet. RSM a permis d'identifier et d'optimiser les paramètres clés influençant le rendement du procédé. L'évaluation de l'élimination du MTZ a été réalisée par spectroscopie UV-Vis, en vérifiant les deux systèmes : le système CEM-EF, fonctionnant avec un apport d'énergie externe, et le système PCM-EF, opérant sans apport externe grâce à la génération d'électricité par la biomasse bactérienne.

L'impact des différents facteurs spécifiques au système Bio-EF, ainsi que leurs interactions, sur l'efficacité maximale de l'élimination du MTZ a été analysé de manière rigoureuse à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA), réalisée avec les logiciels statistiques JMP et Design-Expert. Cette analyse a permis de quantifier la significativité des effets et d'optimiser les conditions expérimentales. Ainsi, ce chapitre est structuré en deux parties principales : la section « A » présente une revue détaillée de la théorie des plans d'expériences, constituant la base méthodologique pour l'optimisation du procédé, tandis que la section « B » décrit l'ensemble du matériel utilisé, ainsi que les procédures et techniques expérimentales mises en œuvre pour conduire cette étude. Par ailleurs, un mécanisme de dégradation détaillé a été proposé en s'appuyant sur des simulations numériques réalisées avec la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

PARTIE A : PLANIFICATION PAR PLANS DES EXPERIENCES

II.2.A.1. Méthodologie des plans d'expériences

Actuellement, l'étude des phénomènes à l'échelle du laboratoire ou au niveau industriel devient de plus en plus complexe, car plusieurs variables influencent ces phénomènes, certaines étant difficiles à contrôler et à ajuster.

Dans la méthodologie classique « One Factor At a Time (OFAT) », les essais sont réalisés de manière séquentielle en fixant toutes les variables sauf une, qui est modifiée à chaque fois. Cette approche ne prend pas en compte l'effet combiné de tous les facteurs déterminants, ce qui entraîne des coûts d'étude élevés, notamment en termes de temps de recherche, de perte de matériaux et de produits chimiques (Boudjeniba, 2016).

C'est pourquoi l'utilisation des plans d'expériences statistiques permet de surmonter les limites de l'approche traditionnelle en étudiant simultanément l'effet de tous les paramètres ainsi que leurs interactions. Cette approche statistique organise et planifie les essais expérimentaux dans le cadre d'une recherche scientifique ou d'une étude industrielle, en visant à obtenir un maximum de conclusions significatives, fiables et précises avec un minimum d'essais réalisés.

L'exploitation des plans d'expériences offre plusieurs avantages importants, notamment:

- Une réduction significative du nombre d'essais requis, entraînant des économies de coûts et un gain de temps.
- La possibilité d'étudier simultanément un grand nombre de facteurs et de détecter leurs interactions, ce qui n'est pas réalisable avec la méthodologie classique.
- La modélisation mathématique des phénomènes, qui permet une meilleure compréhension des systèmes complexes et une optimisation plus précise des résultats.

En résumé, la planification expérimentale d'un système par cette méthode statistique vise à établir et analyser le lien entre les différentes variables d'entrée (X_i) et la variable de sortie (réponse Y) (voir figure II.1) (Mellal, 2021).

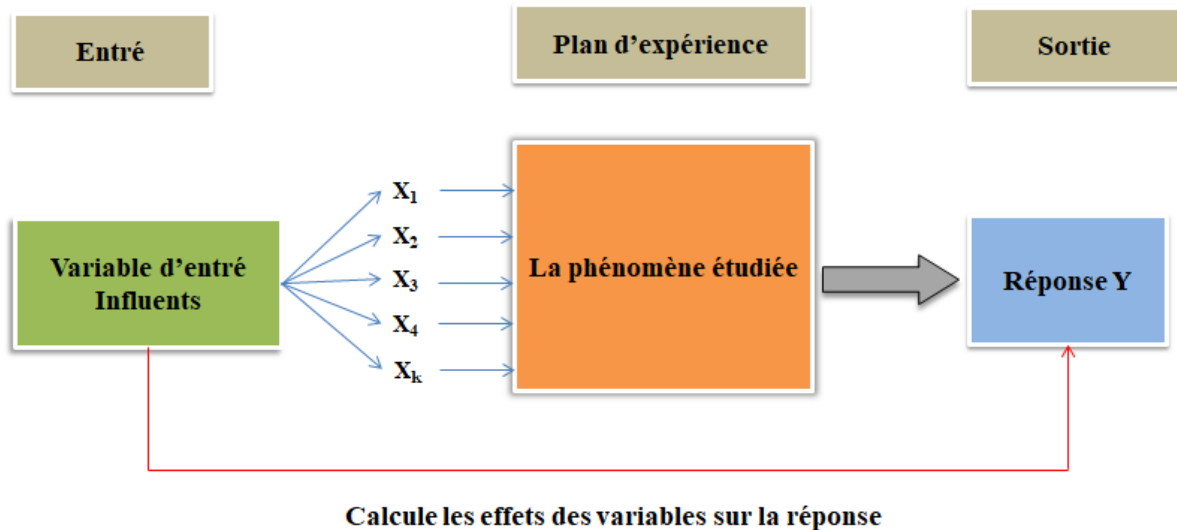


Figure II.1 : Schéma simplifié de la planification d'expériences (Mellal, 2021)

II.2.A.1.1. Notions de base liées aux plans d'expériences

Les plans d'expériences ont des notions de base qui sont essentielles pour structurer cette approche statistique :

A. Réponse

Lorsqu'on étudie un phénomène expérimental, le résultat mesuré, observé lors de chaque essai réalisé, est appelé réponse « Y », également désignée sous les termes de variable de sortie ou variable dépendante. Cette grandeur, qui représente l'objectif à optimiser, varie en fonction de différents paramètres influents, appelés facteurs ou variables d'entrée ou variables indépendantes.

B. Facteurs

Par définition, le terme « facteur » est utilisé à la place de « variable » pour désigner les paramètres indépendants, également appelés variables indépendantes, que l'on peut modifier au cours de chaque expérience afin d'évaluer leur effet sur la réponse. Les facteurs peuvent être quantitatifs, qualitatifs, contrôlables ou incontrôlables.

Dans un plan d'expériences, les valeurs des facteurs sont codées (-1, 0, +1) pour faciliter et simplifier l'analyse mathématique. Ces valeurs sont limitées par deux bornes appelées niveaux (figure II.2). La borne inférieure (ou niveau bas, -1) correspond à la limite basse des valeurs que le facteur peut prendre, tandis que la borne supérieure (ou niveau haut, +1) représente la limite haute. Ces deux niveaux définissent le domaine d'étude des facteurs (Goupy et al., 2006). La valeur (0) correspond au centre de ce domaine.

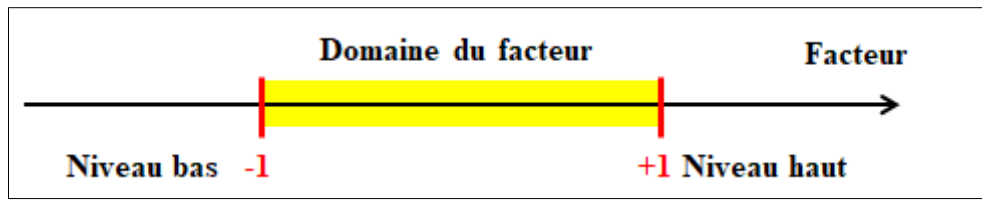


Figure II.2 : Domaine d'un facteur

Lorsqu'on considère k facteurs, leur représentation géométrique dans un espace à k dimensions correspond à ce que l'on appelle l'espace expérimental ou domaine d'étude, dans lequel l'étude expérimentale est réalisée. Prenons l'exemple de deux facteurs, X_1 et X_2 : l'axe x représente le facteur X_1 avec son niveau bas et son domaine de variation, tandis que l'axe y , disposé perpendiculairement à l'axe x , représente le facteur X_2 avec son niveau bas et son domaine de variation. Le plan x - y constitue l'espace expérimental dans lequel les expériences sont conduites, comme illustré dans la figure II.3a. Les points de ce domaine correspondent aux points expérimentaux (Karim, 2015).

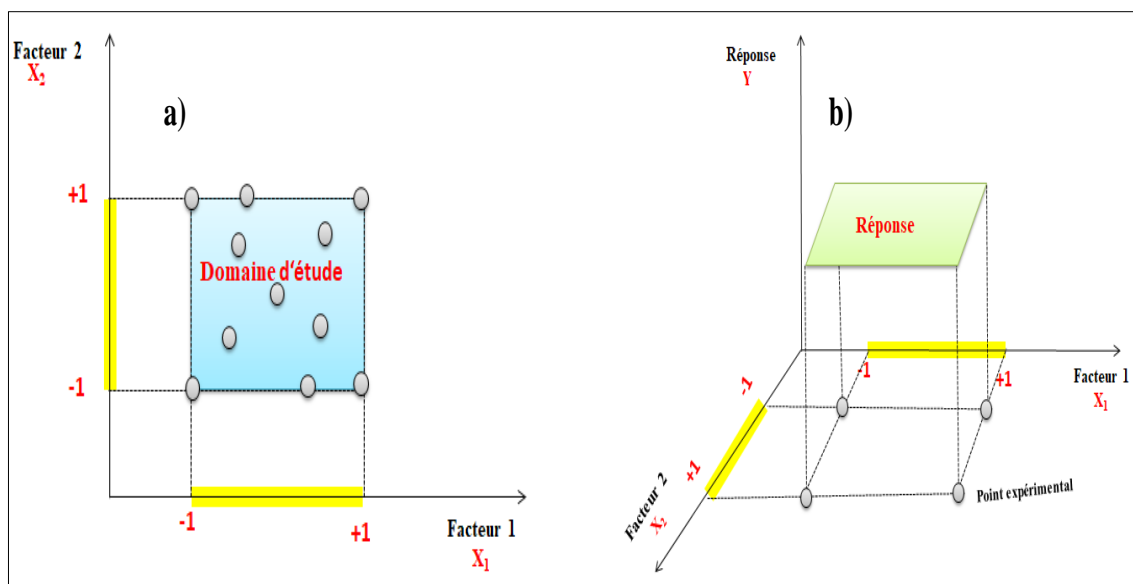


Figure II.3 : Représentation de l'Espace Expérimental et de la Surface de Réponse avec deux facteurs : a) Espace expérimental et b) La surface de réponse (Karim, 2015)

C. Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est une représentation mathématique structurée qui organise et planifie de manière systématique l'ensemble des essais à réaliser en fonction des facteurs étudiés. Elle est présentée sous la forme d'un tableau codé, comprenant N lignes, chaque ligne

correspondant à une série expérimentale, et K colonnes représentant les variables ou facteurs étudiés (Boudjeniba, 2016)

II.2.A.1.2. Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR)

La Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR), ou Response Surface Methodology (RSM) en anglais, est une approche statistique qui regroupe un ensemble de techniques mathématiques visant à développer, améliorer, analyser et modéliser des procédés. L'objectif principal de cette méthodologie est d'évaluer les effets des variables spécifiques au processus qui influencent la réponse et de déterminer leurs valeurs optimales (Chibane, 2013). Elle est particulièrement adaptée aux phénomènes non linéaires.

La méthodologie des surfaces de réponse a été initialement développée par Box et Wilson (Box, 1954) pour optimiser les conditions et maximiser le rendement dans les industries chimiques et autres secteurs de transformation. En pratique, les plans les plus couramment utilisés en MSR incluent les plans de Box-Behnken, les plans de Doehlert et les plans centraux composites, ces derniers faisant l'objet de notre étude.

II.2.A.1.3. Les plans centraux composites

Les Plans Composites Centraux (PCC) constituent une approche expérimentale largement utilisée dans le cadre de la méthodologie des surfaces de réponse, visant à ajuster et développer un modèle quadratique. Ces plans CC se composent de trois parties distinctes : un plan factoriel à deux niveaux, couplé à des points étoiles (ou points axiaux) ainsi qu'à des points centraux (voir figure II.4). Chaque facteur étudié est réparti sur cinq niveaux ($-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$) (Szpisják-Gulyás et al., 2023).

A. Le plan factoriel

C'est un plan factoriel complet 2^K , consiste à étudier l'effet de tous les facteurs (k) à deux niveaux (-1 et +1). Les points expérimentaux factoriels, pour un plan à deux facteurs, ((-1, -1), (+1, -1), (-1, +1), (+1, +1)) sont situés aux coins du domaine d'étude et sont également utilisés pour évaluer et comprendre les effets linéaires des facteurs ainsi que les interactions entre eux avec le nombre total d'expériences noté 2^K .

B. Le plan en étoile

Les points étoiles ou axiaux sont spécifiques pour PCC uniquement. Les points expérimentaux axiaux de coordonnées ((+ α , 0), (0, + α), (- α , 0), (0, - α)) sont détectés à une distance α du point central et calculées à partir de l'expression $2k$. Ces points utilisés pour

estimer les coefficients termes quadratiques du modèle polynomial ainsi que les données des informations cruciales sur la courbure de la réponse.

C. Les points au centre du domaine expérimental

Les points centraux sont considérés comme l'un des points importants dans les plans des expériences et sont représentés par le niveau (0). Ces points sont situés au centre de domaine de coordonnées (0, 0) sont répétés (n_0 fois) et sont utilisés pour estimer l'erreur associée à la réponse (Beg, 2021). Au total, Le nombre d'essais à réaliser (éq. II.1) pour K facteur est égal à la somme de:

$$N = 2^K + 2K + n_0 \dots \dots \dots (II.1)$$

Où :

- K : Le nombre de variables indépendantes (facteurs)
- 2^K : Nombre d'essais du plan factoriel
- n_0 : Nombre d'essais au centre du domaine

La rotabilité est une propriété importante des plans centraux composites (PCC), assurée par le choix adéquat du paramètre α qui indique le degré de rotation et définit la position des points étoiles. Cette propriété permet une prédiction constante de la variance pour tous les points situés à une même distance du centre du plan.

Pour atteindre cette rotabilité, la valeur de α dépend du nombre d'essais expérimentaux dans la partie factorielle. Plus précisément, pour un plan factoriel à k facteurs, la valeur de α qui assure la rotabilité est calculée par l'équation (II.2) (Habache,2022; Bhattacharya ,2021) :

$$\alpha = (2^K)^{\frac{1}{4}} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où 2^K est le nombre des points factoriels ; k est le nombre de facteurs à étudier.

De plus, le plan factoriel peut également être un plan factoriel fractionnaire dans ce cas la valeur de α es déterminé comme suit :

$$\alpha = (2^{K-p})^{\frac{1}{4}} \dots \dots \dots (II.3)$$

Où p et la taille de fraction.

Les valeurs d'Alpha (α) pour un plan composite centré sont présentées dans le tableau (II.1) :

Tableau II.1 : Valeurs du α pour plan composite central (Myers et al., 2016)

K ou (K-p)	2^K	2K	N	α
2	4	4	$8 + n_0$	1,414
3	8	6	$14 + n_0$	1,682
4	16	8	$24 + n_0$	2,000
5	32	10	$42 + n_0$	2,378
$5^{(5-1)}$	16	10	$26 + n_0$	2,000
6	64	12	$72 + n_0$	2,828

Les plans composites sont classés en différentes types (Bhattacharya, 2021) :

- **Plan composite centré intérieur (CCI)** : Dans ce plan les points en étoile sont à l'intérieur du domaine cubique ($\alpha < 1$).
- **Plan composite à faces centrées (CFC)** : Dans ce type de plans, les points axiaux sont sur chaque face du cube. Par conséquent, les niveaux des points axiaux/étoiles ($\alpha = \pm 1$), sont égaux à ceux des points factoriels.
- **Plan composite centré extérieur (CCE)** : Dans ce plan les points en étoile ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) sont à l'extérieur du domaine cubique ($\alpha > 1$).

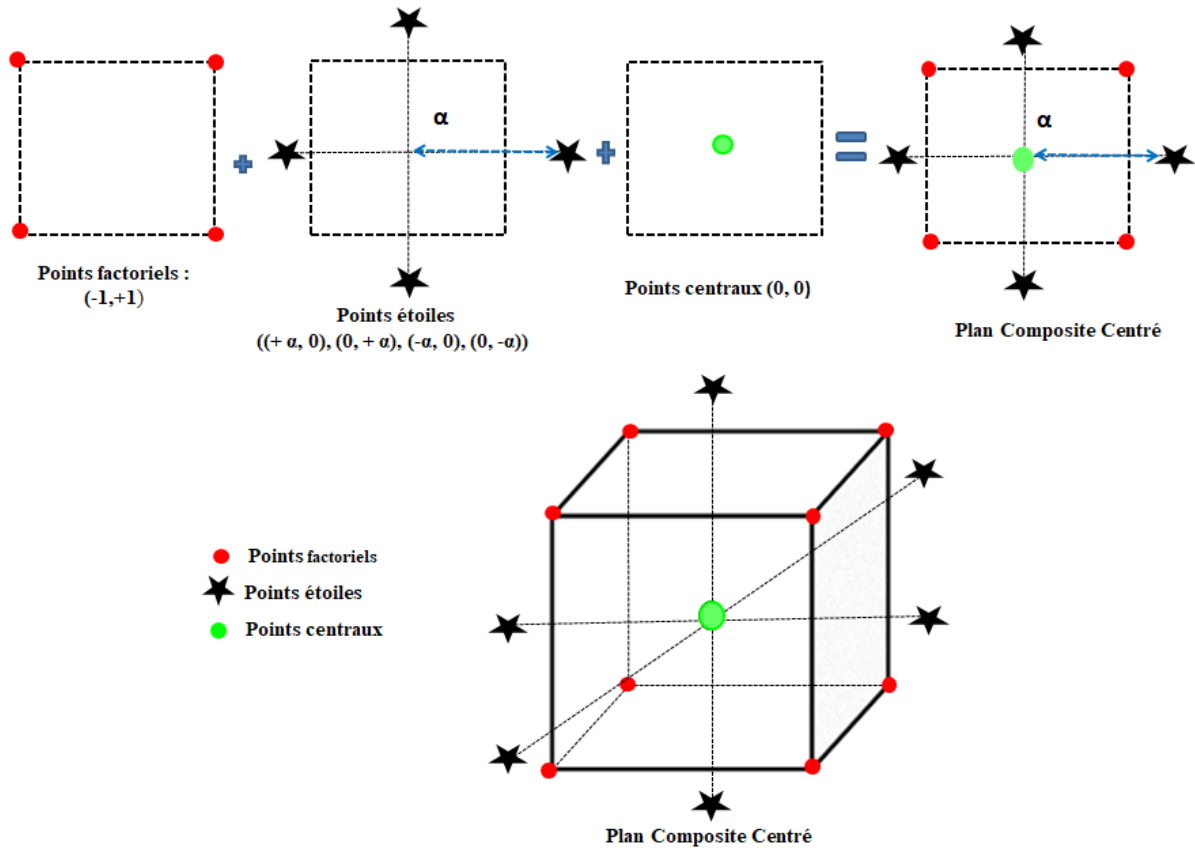


Figure II.4 : Construction d'un Plan Composite Centré (PCC) (Beg ,2021)

II.2.A.1.4. Le modèle utilisé dans le processus d'optimisation

En générale, un phénomène étudié peut être représenté sous forme mathématique qui décrit le lien entre la réponse examinée et les différents facteurs influents par la fonction $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k)$.

Dans la méthodologie des surfaces de réponse, l'analyse repose généralement sur une régression multiple d'un polynôme de deuxième degré sous la forme suivante (Nair, Makwana et al. 2014):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \dots \dots \dots (II.4)$$

Où :

Y : représente la réponse à modéliser

β_0 : est la constante polynomiale du modèle (l'effet moyen général) qui correspond à l'estimation de la réponse Y lorsque les valeurs de tous les facteurs sont fixées au centre du domaine (niveau 0).

$\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$: sont les coefficients de régression. Ils sont calculés à partir des valeurs de Y acquises :

- β_i est l'effet linéaire du facteur,
- β_{ii} est l'effet quadratique du facteur,
- β_{ij} est l'effet d'interaction entre les facteurs i et j .
- X_i et X_j : sont les variables indépendantes codées
- ε : Un terme d'erreur d'ajustement pour le modèle de régression

II.2.A.1.5. Analyse globale des résultats

L'analyse globale comprend l'analyse mathématique statistique d'un modèle prédictif généré et l'analyse graphique des résultats obtenus afin de vérifier la fiabilité, la signification et l'évaluation capacité de ce modèle à décrire et à prédire le phénomène étudié.

II.2.A.1.5. a. Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique du modèle consiste, dans un premier temps, à déterminer si le modèle dans son ensemble est significatif. Ensuite, elle vise à analyser les coefficients du modèle afin d'évaluer, estimer et quantifier la contribution de chaque variable indépendante et de leurs interactions sur la variabilité totale de la réponse. Enfin, elle permet de vérifier les hypothèses sous-jacentes du modèle, telles que la normalité et l'homoscédasticité, en analysant les résidus (la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle). La méthode statistique répondant à ces objectifs est l'analyse de la variance.

L'analyse de la variance (en anglais « Analysis of Variance », ANOVA) permet de déterminer le seuil à partir duquel chaque variable est considérée comme significative, généralement à un intervalle de confiance de 95 %. Cette significativité est évaluée en comparant la variation totale de chaque facteur et de leurs interactions, prise en compte dans le modèle, par rapport à la variance résiduelle. L'analyse de la variance repose sur la connaissance de grandeurs telles que les sommes des carrés, les degrés de liberté et les carrés moyens pour chaque source de variation (Smaali, 2023 ; Mellal, 2021).

- **SCT** : La somme des carrés totale (SCT) détermine la variabilité globale des réponses par rapport à la moyenne générale.

$$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \dots\dots\dots(II.5)$$

Cette somme peut être décomposée en la somme de deux termes :

- **SCR** : est la somme des carrés de la régression, correspondant à la partie expliquée de la variabilité des réponses calculées qui est attribuable au modèle mathématique. Cette composante interprète la variation des réponses calculées autour de leur moyenne.

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \dots\dots\dots (II.6)$$

- **SCE** : Représente la somme des carrés des résidus, correspondant à la partie de la variabilité qui reste inexpliquée par le modèle. Cet écart, analysé comme une erreur, indique la qualité de l’ajustement. Plus cette grandeur est faible, plus le modèle présente une bonne régression.

$$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \dots\dots\dots (II.7)$$

L’équation fondamentale d’analyse de variance ou équation d’analyse de régression est donné par :

$$SCT = SCR + SCE \dots\dots\dots (II.8)$$

De plus, la signification statistique des termes du modèle est vérifiée par la valeur de Fisher (valeur de F) et la valeur p (probabilité).

- **Le coefficient de corrélation (R^2) et le coefficient de corrélation ajusté (R^2_{adj})** : Le coefficient de corrélation (R^2) et le coefficient de corrélation ajusté (R^2_{adj}) ont été utilisés pour expliquer et évaluer la qualité prédictive du modèle développé. La valeur de R^2 est comprise entre 0 et 1, le modèle est plus ajusté aux données réelles lorsque R^2 est proche de 1. Cependant, la valeur de R^2 augmente avec le nombre de termes du modèle, même ceux non significatifs. Par conséquent, l'adéquation du modèle à la prédiction ne doit pas être vérifiée uniquement par R^2 . Pour cela, on préfère ajouter le R^2_{adj} comme indicateur et comparer sa valeur à R^2 . Le R^2 ajusté constitue souvent une mesure plus précise du modèle, car il reflète le nombre de variables significatives et sa valeur diminue avec l'ajout de facteurs superflus.

On définit le coefficient de détermination R^2 comme le rapport de la somme des carrés de la régression sur la somme totale des carrés. Ce coefficient traduit la variation de la réponse expliquée par le modèle (Bouamra, 2018).

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \dots\dots\dots (II.9)$$

Le coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$ qui reflète les termes significatifs dans le modèle est donné comme suit :

$$R^2_{ajusté} = \frac{\frac{SCE}{N-P}}{\frac{SCT}{N-1}} = 1 - \frac{CME}{CMT} \dots\dots\dots (II.10)$$

- **Probabilité p** : La valeur du (p-value) représente la probabilité qui évalue le degré de certitude. Afin de déterminer les effets statistiquement importants dans le modèle, on compare la valeur de p du modèle avec un seuil de signification (appelé alpha ou α). En règle générale, un seuil de signification de 0,05 est adéquat.

 - ✓ Une valeur p inférieure ou égale à 0,05 indique que les termes du modèle sont statistiquement significatifs et on peut en déduire que le modèle explique la variation dans la réponse.
 - ✓ A l'inverse une valeur p ($P > 0,05$) signifie que les termes du modèle sont non significatifs et il n'est pas possible de conclure que le modèle explique la variation dans la réponse. Il est nécessaire d'ajuster un nouveau modèle (Sefrou, 2020).
- **Test de Fisher** : Loi de Fisher ou encore loi F de Snedecor est une loi de probabilité continue qui teste la signification de la régression (vérification de la signification de chaque facteur et les interactions entre les facteurs). C'est-à-dire de déterminer si la relation entre la variable dépendante Y et les variables indépendantes X_i, X_j, \dots, X_k , existe en comparant deux variances expliquée et inexpliquée par le modèle. Cette loi a été tabulée par M. Snedecor qui lui a donné le nom de loi de Fisher-Snedecor. Pour exécuter ce test on calcule le rapport suivant pour chaque terme du modèle considéré (facteur ou interaction) (Chibane, 2013):

$$F_{obs} = \frac{SCR/(P-1)}{SCE/(N-P)} = \frac{CMR}{CME} \dots\dots\dots (II.11)$$

Pour évaluer un effet, on compare la valeur de F_{obs} à une valeur critique (ou bien $F_{théorique}$ $F_{crit}(F_{(\alpha, p-1, N-p)})$ calculé à partir la table de Fisher pour un niveau de confiance ($\alpha = 0,05$) avec (p-1) et (N-p) sont les degrés de liberté spécifiques pour la régression et pour les résidus respectivement où N représente le nombre d'expériences réalisées et p le nombre des termes dans le modèle). Cette comparaison est testée dans le cadre de deux hypothèses :

- l'hypothèse nulle H_0 ($\beta_i, \beta_{ii}, \beta_j, \beta_{ij} \dots \dots \dots \beta_K = 0$) c'est-à-dire les effets ($\beta_i, \beta_{ii}, \beta_j, \beta_{ij} \dots \dots \dots \beta_K$) ne sont pas significatifs.
- l'hypothèse H_1 ($\beta_i, \beta_{ii}, \beta_j, \beta_{ij} \dots \dots \dots \beta_K \neq 0$) c'est-à-dire les effets ($\beta_i, \beta_{ii}, \beta_j, \beta_{ij} \dots \dots \dots \beta_K$) sont significatifs.

- Si $F_{\text{obs}} > F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ on rejette l'hypothèse H_0 et l'hypothèse H_1 est acceptée avec une probabilité α .
- Si $F_{\text{obs}} < F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ on rejette l'hypothèse H_1 et l'hypothèse H_0 est acceptée avec une probabilité α .

L'ensemble de l'analyse de la variance a été résumé dans le tableau (II.2)

Tableau II.2 : les équations utilisées dans l'analyse ANOVA

Source de variation	Somme des Carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Fisher (F_{obs})	Fisher (F_{crit})
Régression	SCR	p-1	$\frac{SCR}{p-1} = CMR$	$\frac{CMR}{CME}$	$F_{(\alpha, p-1, N-p)}$
Résidus ou erreurs	SCE	N-p	$\frac{SCE}{N-p} = CME$		
Total	SCT	N-1	$\frac{SCT}{N-1} = CMT$		

II.2.A.1.5. b. Analyse graphique des résultats

Les plans d'expériences offrent la possibilité de présenter les résultats sous forme graphique, ce qui complète l'analyse statistique et constitue l'un des principaux avantages de ces méthodes statistiques. L'étude graphique facilite l'interprétation des résultats et permet de tirer plus rapidement des conclusions sur les effets des facteurs et de leurs interactions sur la réponse.

Dans les plans à surfaces de réponse, la visualisation de la régression du modèle peut être obtenue par des représentations graphiques des surfaces de réponse et des courbes iso-réponses.

A. Surfaces de réponses

Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques tridimensionnelles (3D) où la surface de régression est matérialisée par un espace en trois dimensions. Le plan horizontal de cet espace représente le domaine de variation de deux facteurs, tandis que l'axe vertical illustre la variation de la réponse selon le modèle empirique en fonction de ces deux facteurs simultanément. Lorsque plus de deux facteurs sont impliqués, il est nécessaire de maintenir constants les niveaux des autres facteurs non représentés dans le plan horizontal (Kirati, 2020).

B. Courbes d'iso-réponses

Les courbes d'iso-réponses sont présentées sous forme de graphiques de contours en deux dimensions (une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal). Elles fournissent les mêmes informations que les surfaces 3D, avec des courbes reliant les points de valeurs de réponse identiques (contours). Cette représentation facilite la mise en évidence des régions de paramètres optimaux et la compréhension des interactions entre les variables. Comme pour les surfaces de réponse, elle ne prend en compte que deux facteurs à la fois, les autres étant fixés à des niveaux constants horizontaux (Kirati, 2020).

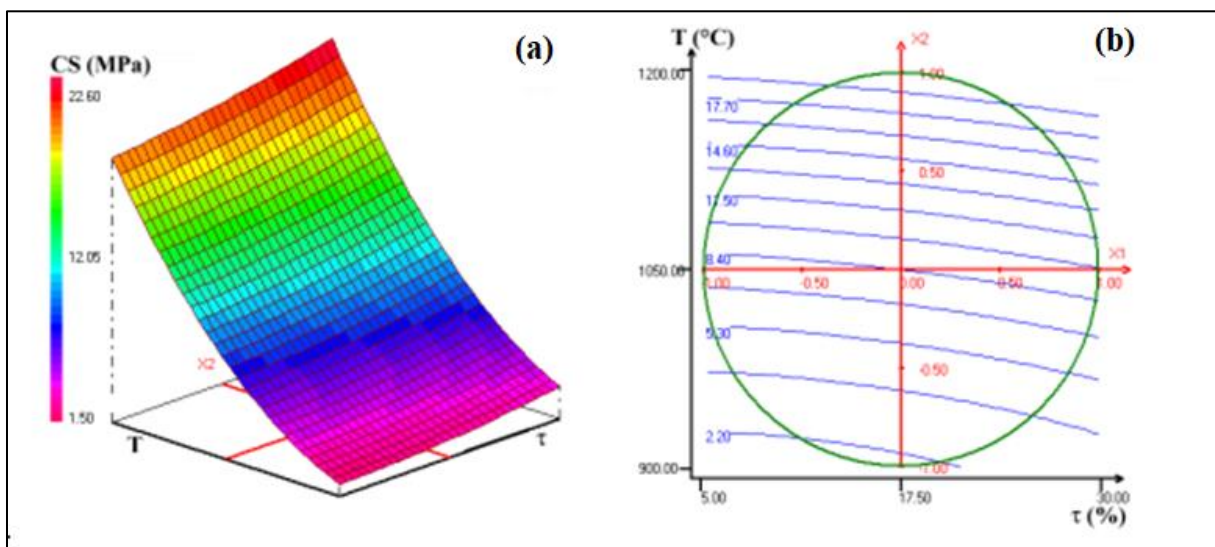


Figure II.5: Courbes représentatives: (a) surfaces de réponses, (b) d'iso-réponse (Loutou, 2017)

PARTIE B : MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

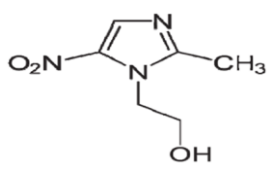
II.2.B.1. Substance Pharmaceutique étudiée (métronidazole)

Le métronidazole (MTZ) est l'un des antibiotiques les plus utilisés au monde. Appartenant à la famille des nitroimidazoles, il possède des propriétés antibactériennes et est employé dans le traitement des infections causées par des bactéries anaérobies ainsi que par des protozoaires tels que *Giardia lamblia* et *Trichomonas vaginalis* (Motesaker et al., 2020 ; Eskandari et al., 2023).

En raison de sa forte solubilité dans l'eau (9,5 g/L) et de sa faible biodégradabilité, sa détection dans les eaux de surface et les eaux usées est fréquente et il ne peut pas être éliminé efficacement par les méthodes de traitement biologique conventionnelles. Selon Verlicchi et al. (Verlicchi et al., 2013), la biodégradation du MTZ par des boues activées a permis d'éliminer 34 % de MTZ (28 ng·L⁻¹). Une dégradation partielle (12 à 27 %) du MTZ à 30 mg·L⁻¹ a été rapportée dans l'étude de Kanafin et al. (Kanafin et al., 2021). De même, Jiang et al. (Jiang et al. 2018) ont observé un taux d'élimination de 27,4 % du MTZ dans un système hybride combinant un réacteur à biofilm à lit mobile et un bioréacteur à membrane.

Par ailleurs, Aboudalle et al. (Aboudalle et al., 2018) ont étudié la biodégradation du MTZ à 100 mg·L⁻¹ dans un réacteur aérobie, obtenant une élimination de 22 % après 21 jours. Cette élimination a été portée à 89 % en combinant un procédé Electro-Fenton avec un biotraitement. Les propriétés physico-chimiques du MTZ sont présentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3.: Propriétés physique et chimiques de métronidazole (Motesaker et al. 2020)

Propriétés	Informations sur les propriétés/schéma/valeur
Formule chimique	$C_6H_9N_3O_3$ 
Masse molaire	171,154 g /mole
Solubilité dans l'eau (à 25 °C)	9,5 g/L
Point de fusion	159-163 °C
PKa	2,55

II.2.B.2. Micro-organismes, Inoculation et milieu de culture

Deux sources de micro-organismes ont été utilisées pour inoculer le réacteur Bio-Electro-Fenton : les eaux usées du premier clarificateur et la boue activée, collectées à partir de la station d'épuration municipale de la ville de Chlef, en Algérie. Ces deux inoculums ont servi de biocatalyseurs pour l'oxydation de la matière organique. La boue activée a été cultivée dans un milieu de croissance synthétique, composé de composants soigneusement sélectionnés pour assurer une croissance microbienne optimale.

L'acétate de sodium (CH_3COONa , 10 g/L) a été utilisé comme principale source de carbone, d'énergie et donneur d'électrons, tandis que le NaHCO_3 (2,5 g/L) a agi comme source de carbone supplémentaire et tampon de pH. Les sources d'azote ont été apportées par NH_4Cl (0,2 g/L), complétées par de l'extrait de levure (3 g/L) et de la peptone (1 g/L), ont fourni des acides aminés essentiels, des vitamines et des facteurs de croissance. Le système tampon phosphate, composé de KH_2PO_4 (0,42 g/L), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,26 g/L) et Na_2HPO_4 (3,23 g/L), a maintenu la stabilité du pH tout en fournissant du phosphore essentiel. Les ions nécessaires à la fonction cellulaire et à l'équilibre osmotique ont été fournis par KCl (0,33 g/L), NaCl (0,3 g/L), CaCl_2 (0,15 g/L) et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,15 g/L) (Khater et al., 2016; Rahmani et al. 2022)

Pour soutenir les fonctions enzymatiques et les processus métaboliques, le milieu a été enrichi par une solution d'oligo-éléments contenant des micronutriments essentiels : $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,5 g/L) pour les besoins en fer, H_3BO_3 (0,15 g/L), CuSO_4 (0,03 g/L), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,12 g/L), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g/L), $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et CoCl_2 (0,03 g/L) (Khorsandi et al. 2011). Ces oligo-éléments ont agi comme co-facteurs essentiels dans diverses réactions enzymatiques du métabolisme microbien.

II.2.B.3. Électrodes d'anode, cathode et membrane échangeuse

Dans cette étude, un feutre de carbone a été utilisé comme électrode d'anode, tandis que du graphite a servi d'électrode de cathode. Le choix du feutre de carbone pour l'anode est argumenté par sa grande surface spécifique et sa surface rugueuse, qui favorisent l'accrochage des bactéries. Pour la cathode, l'utilisation du graphite à haute teneur en carbone, présentant un aspect métallique compact sous forme de masse, est privilégiée. Cette électrode conductrice se distingue par sa haute résistance mécanique, sa dureté élevée, sa bonne

résistance thermique et, contrairement au feutre de carbone, qui se distingue par ses propriétés anti-abrasion et anti-érosion.

Pour éliminer les impuretés de surface, les électrodes en plaque de graphite (Rahmani et al. 2020) et en feutre de carbone (Soltani et al. 2021) ont été prétraitées par une immersion initiale dans de l'acétone pendant 20 minutes, suivie d'une ébullition dans du HCl (0,1 M) pendant 15 minutes et enfin d'un rinçage par l'eau distillé.

Une membrane échangeuse de cations de type CMI-7000 (Membrane International, NJ, USA) a été utilisée comme séparateur. Avant son utilisation, la membrane a été hydratée et activée par un trempage d'une nuit dans une solution de NaCl à 5 %.

Les caractéristiques des deux électrodes anode et cathode et la membrane échangeuse sont listées dans l'annexe 1.

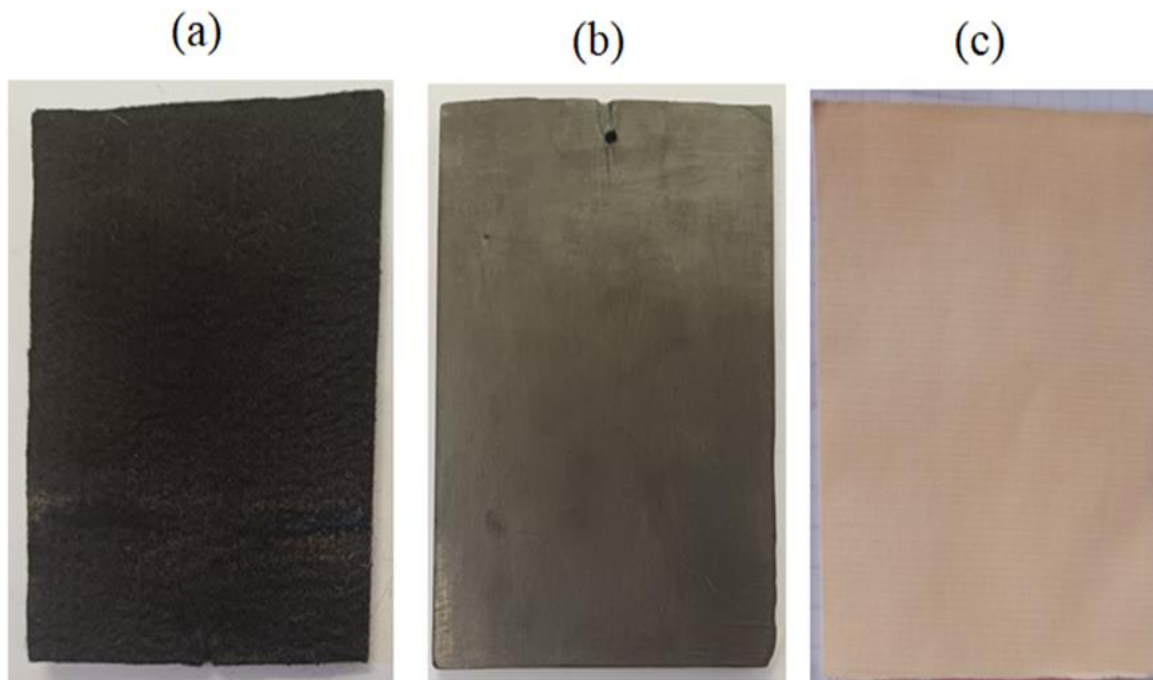


Figure II.6. : Composants de la cellule Bio-EF (a): Feutre de carbone. (b): Graphite.
(C) Membrane échangeuse des cations (CMI-7000)

II.2.B.4. CONCEPTION ET CONFIGURATION DU SYSTEME BIO-ELECTRO-FENTON

Cette section présente la conception et la configuration du système bio-électro-Fenton (Bio-EF), une technologie hybride combinant des procédés biologiques et électrochimiques pour traiter les polluants organiques. Plusieurs conceptions ont été testées, allant d'un réacteur rectangulaire en plexiglas à un bioréacteur intégrant des avancées significatives. Deux configurations ont été testées notamment un système combiné avec le procédé Electro-Fenton associant une Cellule d'Electrolyse Microbienne (CEM) et le deuxième associant une Pile à Combustible Microbienne (PCM) au procédé EF. La nature des électrodes et des membranes a également été évaluée pour optimiser les performances. L'objectif est d'optimiser les performances du réacteur en fonction de sa structure et des paramètres expérimentaux, en s'appuyant sur des tests préliminaires pour valider sa faisabilité.

II.2.B.4.1. Conception initiale d'un Bio-EF (Réacteur rectangulaire)

Afin de mieux comprendre le fonctionnement du procédé et d'évaluer sa faisabilité, des tests préliminaires de dégradation du métronidazole ont été réalisés dans un bioréacteur rectangulaire conçu comme étape initiale. Un réacteur Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), construit en plexiglas, est divisé en deux chambres identiques de dimensions (7 cm × 7 cm × 6,5 cm) chacune (voir figure II.7). Le volume total des chambres anodique et cathodique s'élève à 318,5 ml, avec un volume réactionnel de 200 ml par chambre. Pour favoriser et faciliter la diffusion des ions H⁺, les deux chambres sont séparées par une membrane échangeuse de cations (CEM), dont la surface d'échange est de 28,57 cm².

Chaque compartiment est équipé d'une électrode : l'anode, en feutre de carbone (7 × 6,5 × 0,4 cm), et la cathode, en graphite de carbone (7 × 6,5 × 1 cm). La distance entre l'anode et la cathode est d'environ 2 cm [(anode-membrane, 1 cm) ; (cathode-membrane, 1 cm)]. Une résistance externe de 1 000 Ω a été utilisée pour connecter les deux électrodes.

Toutes les expérimentations ont été conduites selon une planification basée sur un plan factoriel complet à deux niveaux avec quatre facteurs (intensité de courant, concentration d'ions ferreux Fe²⁺, concentration de H₂O₂ et concentration de substrat acétate de sodium) d'où le nombre de 16 expériences à effectuer (2⁴=16). Le calcul de l'erreur a été validé par la répétition des expériences centrales. Les niveaux expérimentaux choisis pour les quatre facteurs étudiés sont présentés dans le tableau II.4, et la matrice expérimentale est détaillée dans le tableau II.5

Tableau II.4. : Modalités utilisées pour chacun des facteurs

Variables Indépendantes	unité	Variables codés	Domaine d'étude		
			Niv Bas (-1)	Niv Centre (0)	Niv Haut (+1)
[Fe ²⁺]	mmol/L	X ₁	0,1	0,55	1
[H ₂ O ₂]	mg/L	X ₂	100	350	600
Intensité de courant	A	X ₃	0,2	0,3	0,4
[CH ₃ COONa]	(mg/L)	X ₄	1000	1500	2000

Tableau II.5. : La matrice expérimentale du Plan factoriel complet à quatre facteurs

N° essai	X ₁ : [Fe ²⁺]	X ₂ : [H ₂ O ₂]	X ₃ : I	X ₄ : [CH ₃ COONa]
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0

Pendant la période d'enrichissement, la chambre anodique a été inoculée avec 200 ml d'eaux usées mélangées à de l'acétate de sodium (substrat, facteur d'étude (X_4)). 0,45 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0,28g de $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés à ce mélange pour améliorer l'activité des micro-organismes. Le pH de la solution anodique a été ajusté à 7 par ajout de NaOH 1 M, et un environnement anaérobie a été créé dans la chambre anodique en purgeant avec de l'azote gazeux (N_2) pendant 15 minutes.

La chambre cathodique contenait principalement 200 ml de métronidazole comme polluant à une concentration de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. En plus du polluant, les deux réactifs de Fenton (facteurs à étudier : X_1 et X_2), à savoir Fe^{2+} et H_2O_2 , ont été ajoutés sous forme de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur et H_2O_2 . Pour assurer une bonne conductivité électrique, un électrolyte support à base de Na_2SO_4 à une concentration de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été incorporé (Romero-Espinoza et al., 2024 ; Marlina et al., 2019 ; He et al., 2017 ; Nidheesh et al., 2012). Le pH du catholyte a été ajusté entre 2,8 et 3 pour prévenir la précipitation des ions ferreux sous forme d'hydroxydes, en utilisant des solutions de H_2SO_4 et NaOH 1 M. Pour fournir une intensité de courant constante (X_3), un générateur (0 – 30 V, 0 – 5 A) a été utilisé. Les solutions dans les deux chambres ont été constamment agitées à l'aide d'un agitateur magnétique à 200 tr/min.

La réponse (Y), définie comme l'efficacité maximale d'élimination du MTZ (en %), a été mesurée par spectrophotométrie UV-Vis (SHIMADZU UV-1280) à $\lambda_{\text{max}} = 318,2 \text{ nm}$ correspondante au maximum d'absorbance de l'antibiotique choisi après 1 heure d'électrolyse. Elle a été calculée selon l'équation suivante (Eq. II.12) par interpolation d'une courbe d'étalonnage basant sur la loi de Beer-Lambert (voir annexe 2).

$$Y = \text{MTZ élimination}(\%) = \frac{[\text{MTZ}]_0 - [\text{MTZ}]_t}{[\text{MTZ}]_0} \times 100 \dots\dots\dots (\text{II.12})$$

Où $[\text{MTZ}]_0$ et $[\text{MTZ}]_t$ sont la concentration initiale de MTZ et la concentration de MTZ au temps t respectivement.

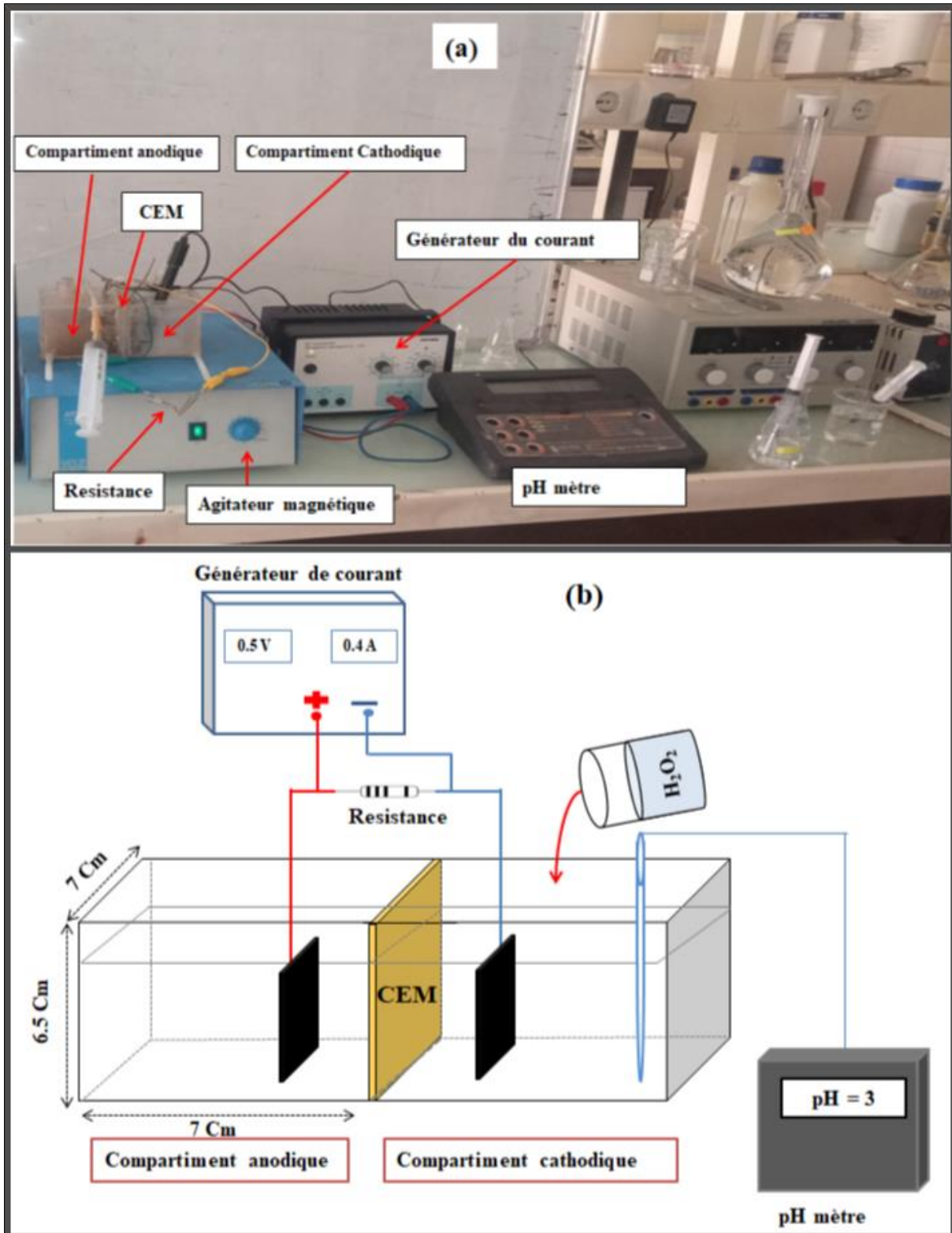


Figure II.7: Réacteur Bio-EF initial (a) : Photo du réacteur Bio-EF et ses accessoires. (b) Schéma équivalent au réacteur Bio-EF.

II.2.B.4.2. Modification du réacteur Bio-Electro-fenton

Dans le cadre de notre étude, visant à développer un réacteur Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) innovant, le réacteur initial en plexiglas a été amélioré après les tests préliminaires. Ces améliorations ont été motivées par les limites observées dans le premier réacteur.

Sur le plan hydrodynamique, la forme rectangulaire du bioréacteur et la présence d'angles droits ont entraîné une répartition non homogène du flux, favorisant la formation de zones mortes peu propices au bon développement du biofilm et à l'efficacité du traitement. Cette limitation peut être attribuée à une diffusion inégale des flux (ions H^+ , oxygène ou polluants comme le métronidazole) due à sa géométrie rectangulaire. Ces zones mortes, correspondant à des régions où les micro-organismes sont insuffisamment actifs en raison d'un faible accès aux nutriments, ont réduit l'efficacité du processus biologique. Cette limitation a entraîné des gradients de concentrations importantes et une homogénéisation inadéquate des réactifs, affectant négativement les performances du traitement. L'accumulation de biofilm dans ces zones stagnantes a constitué un défi supplémentaire pour le maintien de l'activité biologique optimale.

Ces constats ont conduit à la mise en œuvre d'un second bioréacteur intégrant des avancées significatives. Deux cas ont été testés : Un système combiné de Cellule d'Electrolyse Microbienne- EF (avec source d'énergie externe) et un système à Pile à Combustible Microbienne- EF (sans source d'énergie externe).

A. Système Cellule d'Electrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF)

Un réacteur cylindrique en verre a été conçu pour améliorer les performances du réacteur rectangulaire initial en termes de structure, en éliminant les zones mortes qui affectent le processus biologique et entraînent une diffusion inégale des flux de protons.

Le réacteur Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), fabriqué en verre, est constitué de deux chambres identiques, chacune d'une capacité totale de 600 mL. Le volume utile est de 550 mL pour la chambre anodique et de 500 mL pour la chambre cathodique. Ces chambres sont séparées par une membrane échangeuse de cations (CEM, $\Phi = 4,4$ cm) (voir figure II.8), avec une surface effective de 15,20 cm² pour faciliter la migration des ions H^+ vers le compartiment cathodique. L'anode est constituée d'un feutre de carbone ($10 \times 4 \times 0,4$ cm), tandis que la cathode est une plaque de graphite ($10 \times 6 \times 0,4$ cm). Les électrodes sont reliées par des fils de cuivre, avec une résistance externe de 1 000 Ω .

Dans cette étude, le réacteur Bio-EF a été inoculé avec une culture microbienne mixte provenant de boues activées. La chambre anodique, servant de site de développement du biofilm, a été inoculée avec 275 mL de boues activées (50 % du volume utile total), 220 mL de milieu de croissance et 55 mL de solution d'oligo-éléments. Ce mélange a été incubé pendant 24 h en conditions anaérobies à 37 °C. Les conditions anaérobies ont été établies par une purge d'azote gazeux (N₂) pendant 15 minutes (voir figure II.8). Tout au long des expériences, l'eau évaporée a été compensée par l'ajout de milieu de culture.

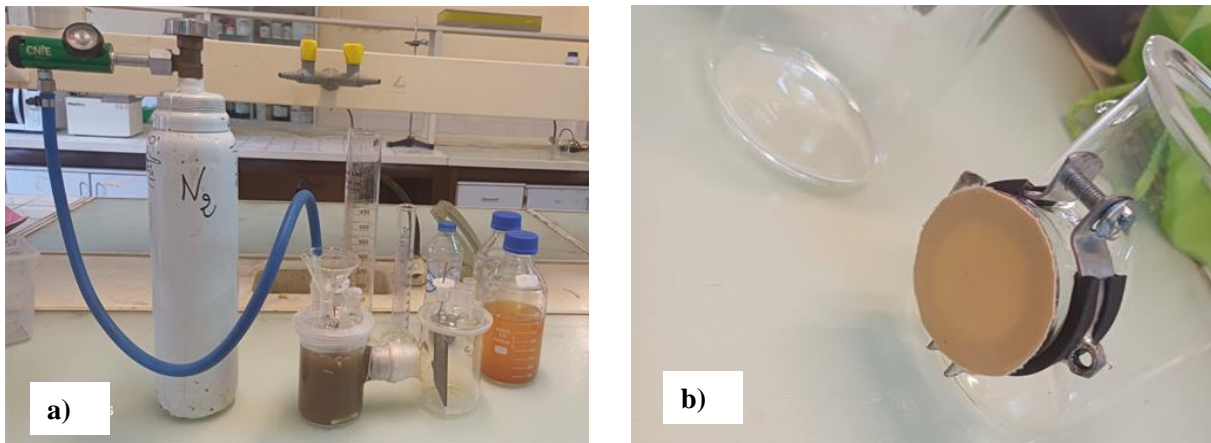


Figure II.8 : Réacteur Bio-EF : a) inoculation microbienne à l'anode, b) emplacement de la membrane échangeuse de protons

La chambre cathodique, conçue pour le procédé Electro-Fenton, contenait 500 mL de métronidazole (MTZ) à une concentration de 100 mg.L⁻¹. Du FeSO₄.7H₂O a été ajouté comme catalyseur (facteur X₃) pour fournir des ions Fe²⁺. Afin d'assurer une bonne conductivité électrique, 50 mM de Na₂SO₄ ont été incorporés comme électrolyte de support.

L'oxygène gazeux (facteur X₁) a été distribué en continu dans le compartiment cathodique à différents débits, contrôlés par un débitmètre à gaz (Gilmont® Instruments), afin d'optimiser l'électro-génération de H₂O₂. Le pH du catholyte a été maintenu entre 2,8 et 3 en utilisant des solutions de H₂SO₄ 1 M et de NaOH 1 M pour éviter la précipitation des ions ferreux. Pour assurer une homogénéisation efficace, les deux chambres ont été agitées magnétiquement à 200 tr/min.

Le système est alimenté par une source externe (0 – 12 V, 0 – 2 A), dont l'intensité représentait le facteur (X₂) dans cette étude. Ce courant externe est appliqué pour augmenter la production d'électrons issue de la décomposition anaérobie de l'acétate à l'anode, facilitant ainsi l'accélération du processus Fenton. Le pôle positif de l'alimentation est connecté à

l'anode et le pôle négatif à la cathode. Une tension constante de 0,3 V a été appliquée tout au long des expériences, et des analyses UV ont été réalisées sur des prélèvements cathodiques de 5 mL après 1 heure de réaction (figure II.9).

Par ailleurs, cette étude a joué un rôle déterminant dans l'évaluation des performances des systèmes Electro-Fenton (EF) et Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) pour l'élimination du métronidazole (MTZ), ainsi que dans l'analyse du coût de l'énergie consommée. Des tests d'élimination du MTZ par le procédé EF seul ont également été réalisés afin de démontrer l'efficacité énergétique supérieure du système CEM-EF, en comparant la consommation énergétique et le rendement de dégradation. Dans ce contexte, des expériences individuelles d'EF (voir figure II.9d) ont été conduites dans une cellule non divisée de 200 mL, équipée de deux électrodes – une anode en feutre de carbone et une cathode en plaque de graphite ($6 \times 3,5 \times 0,4$ cm chacune) – espacées de 1 cm. Ce système fonctionne à 9 V avec un pH de 3, en utilisant du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme catalyseur et du Na_2SO_4 (50 mM) comme électrolyte de support. Les expériences se sont déroulées à température ambiante avec un apport continu d'oxygène et une agitation à 200 tr/min, en évaluant l'intensité du courant, le débit d'oxygène et la concentration en $[\text{Fe}^{2+}]$ comme paramètres clés, selon une Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) basée sur un plan composite centré (PCC).

Les expériences ont été planifiées en utilisant la méthodologie de planification expérimentale présentée dans la partie A. L'objectif de ce travail était d'appliquer la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) pour optimiser et analyser l'effet des paramètres opérationnels spécifiques au système Bio-EF, ainsi que leurs interactions possibles, sur l'élimination de l'antibiotique MTZ. Un plan composite centré à cinq niveaux a été mis en œuvre.

Au total, trois paramètres opérationnels ont été sélectionnés : l'intensité du courant, le débit d'oxygène et la concentration en catalyseur ferreux (Fe^{2+}). Le tableau II.6 regroupe les facteurs codés et leurs domaines de variation.

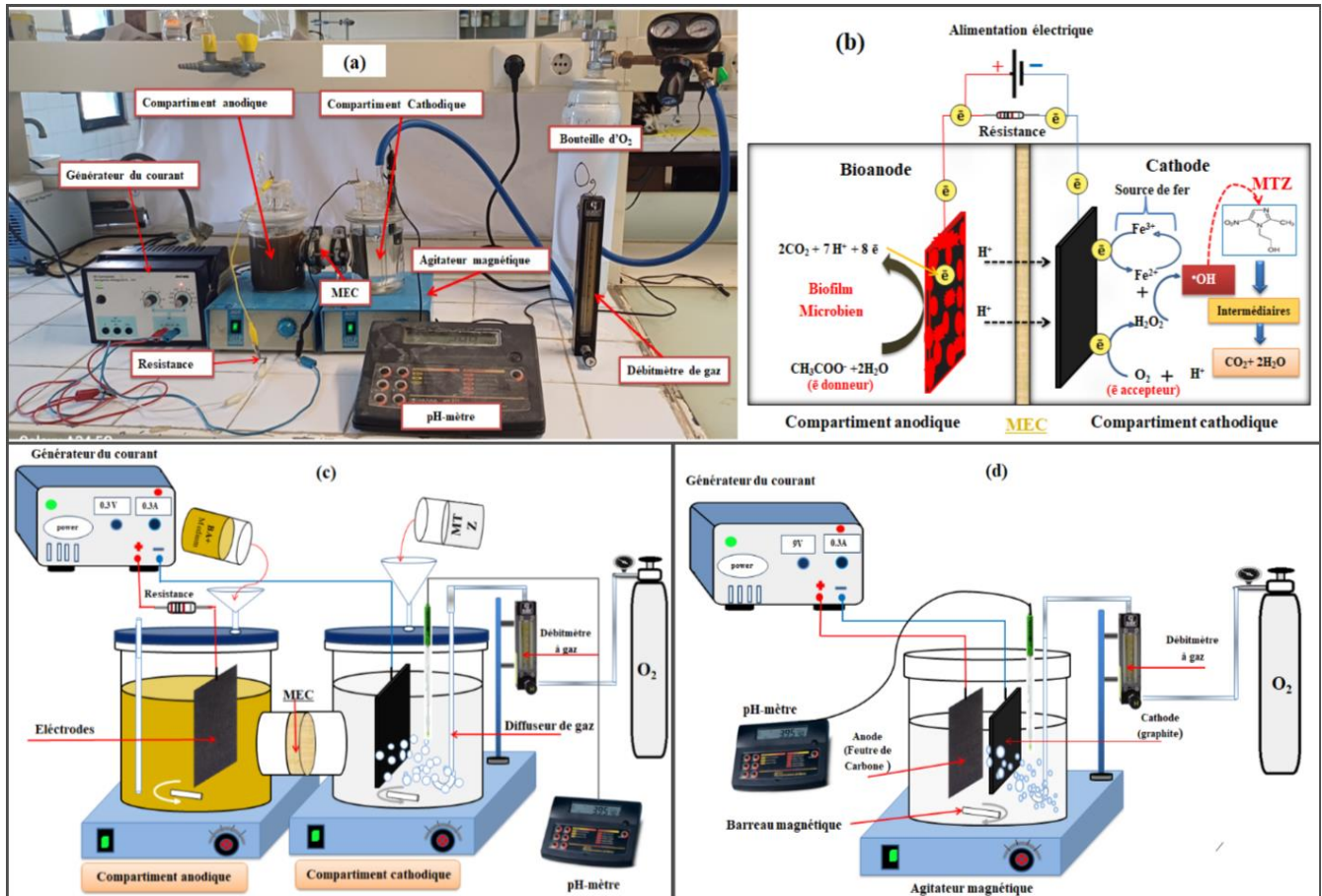


Figure II.9: Réacteurs CEM-EF et EF (a) Photo réelle du réacteur Bio-EF ; (b) : Mécanisme de dégradation du MTZ par le procédé Bio-EF (CEM-EF) (c) : Schéma du réacteur Bio-EF système (CEM-EF) et (d) : Schéma de la dégradation Electro-Fenton du MTZ

Tableau II.6: Variables indépendantes, leurs niveaux codés et les valeurs réelles pour CEM-EF

Variables indépendantes	Unité	Symbole codé	Valeurs des niveaux codés				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Débit d'O ₂	L/min	X ₁	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Intensité de courant	A	X ₂	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
[Fe ²⁺]	mmol/L	X ₃	0,2	0,4	0,6	0,8	1

Suivant l'équation (II.8), ce plan, comprenant un total de 20 expériences, a été réalisé. Ces expériences sont réparties en 8 essais factoriels, 6 expériences axiales et 6 expériences au centre du domaine expérimental. Le tableau II.7 présente les essais conduits selon un plan composite centré (PCC) à trois facteurs, exprimés en valeurs codées. La réponse expérimentale (Y) correspond toujours à l'élimination maximale du métronidazole (MTZ).

Tableau II.7 : La matrice expérimentale de PCC pour CEM-EF

Plan CCF	N ₀ = essais	Facteurs		
		X ₁	X ₂	X ₃
		Débit d'O ₂	Intensité de courant	[Fe ²⁺]
Plan Factoriel Complet	1	-1	-1	-1
	2	+1	-1	-1
	3	-1	+1	-1
	4	+1	+1	-1
	5	-1	-1	+1
	6	+1	-1	+1
	7	-1	+1	+1
	8	+1	+1	+1
Les points étoiles	9	-1,68179	0	0
	10	+1,68179	0	0
	11	0	-1,68179	0
	12	0	+1,68179	0
	13	0	0	-1,68179
	14	0	0	+1,68179
Les points centrées	15	0	0	0
	16	0	0	0
	17	0	0	0
	18	0	0	0
	19	0	0	0
	20	0	0	0

B. Système Piles à Combustible Microbiennes–Electro-Fenton (PCM-EF)

Afin d'évaluer la performance et l'efficacité du procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) fonctionnant comme une Pile à Combustible Microbienne pour l'élimination du métronidazole (MTZ), trois facteurs ont été sélectionnés, comme indiqué dans le tableau II.8. Pour les systèmes CEM-EF, qui fonctionnent avec un apport d'électricité externe, le facteur intensité du courant a été mis en valeur dans notre plan d'expérimentation. En revanche, pour le système PCM-EF, qui ne nécessite pas d'apport externe d'électricité car l'électricité est générée uniquement par la biomasse bactérienne, ce paramètre est absent. Dans ce cas, le plan inclut la quantité de boue ou biomasse (%) comme facteur clé, reflétant les différences dans les mécanismes de production énergétique.

Tableau II.8 : Variables indépendantes, leurs niveaux codés et les valeurs réelles pour PCM-EF

Variables indépendantes	Unité	Symbole codé	Valeurs des niveaux codés				
			- α	-1	0	+1	+ α
[Fe ²⁺]	mmol/L	X ₁	0,2	0,4	0,6	0,8	1
[MTZ] ₀	mg/L	X ₂	10	60	80	100	150
Quantité de boues	(%)	X ₃	10	30	50	70	90

Les expériences ont été réalisées en utilisant le même réacteur à double chambre que celui décrit dans le système CEM-EF. Pour obtenir le biofilm anodique, la chambre anodique a été inoculée avec différentes quantités de boues activées (facteur X₃). Un mélange équivalent de milieu de croissance et de solution d'oligo-éléments a été ajouté pour chaque inoculation, avec un volume utile de 550 mL dans la chambre anodique. Chaque mélange a été incubé dans des conditions anaérobies en utilisant une purge de gaz N₂ pendant 15 à 20 minutes, à 37 °C pendant 24 h.

La chambre cathodique a été remplie avec 500 mL de solution de métronidazole (MTZ) (facteur X₂). Outre le polluant, le réactif de Fenton (facteur X₁), à savoir Fe²⁺, a été ajouté sous forme de poudre de FeSO₄·7H₂O pour atteindre la concentration souhaitée, ainsi que 50 mM d'électrolyte de support à base de Na₂SO₄. Le pH a été ajusté à 3, et de l'air a été barboté continuellement à un débit de 0,3 L/min.

Les expériences ont été conduites en mode batch à température ambiante, avec une agitation magnétique à 200 tr/min. Après 24 h, des échantillons ont été prélevés au niveau de la cathode pour une analyse UV.

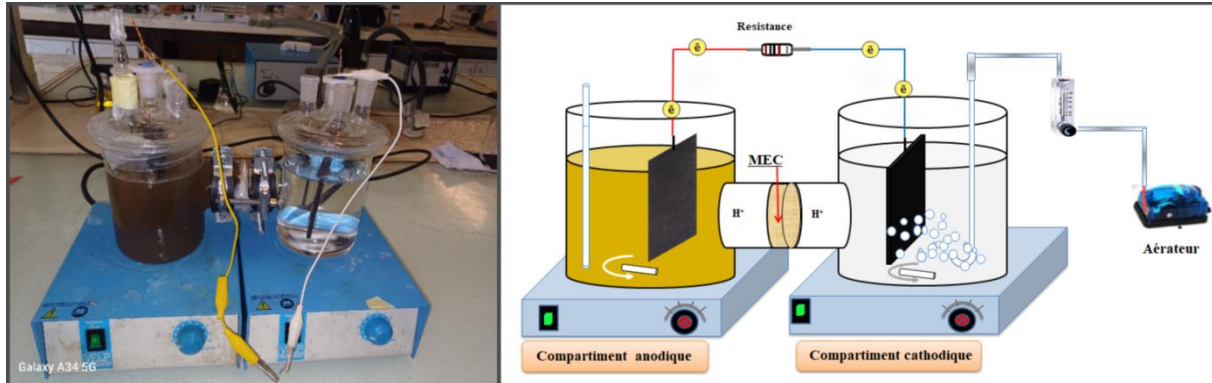


Figure II.10: Réacteur PCM-EF (a) Photo réelle du réacteur Bio-EF ; (b) : Schéma du réacteur Bio-EF système (PCM-EF)

II.2.B.5. L'énergie consommé par Bio-Electro-Fenton (CEM-EF) et par Electro-Fenton

L'objectif principal des études sur le traitement des eaux usées consiste généralement à maximiser l'efficacité d'élimination des polluants. Cependant, dans le cadre des procédés électrochimiques, un critère économique fondamental réside dans l'optimisation de la consommation d'énergie électrique. À cet égard, nous avons calculé et comparé l'énergie consommée ainsi que le coût énergétique associé aux deux procédés, en nous appuyant sur les équations suivantes (Eq. II.13), tirées des travaux de Zou et al., Karabacakoğlu et al. (Karabacakoğlu et al. 2023; Zou et al. 2020) et (Eq. II.14) tiré des travaux de Basturk et al. (Basturk et al. 2021):

$$E_C(\text{kWh/m}^3) = \frac{I \cdot V \cdot t}{V_s} \dots\dots\dots (\text{II.13})$$

$$E_{\text{Cost}}(\text{€/m}^3) = a * E_C(\text{kWh/m}^3) \dots\dots\dots (\text{II.14})$$

Où E_C représente l'énergie électrique consommée en kWh/m³, I est l'intensité du courant appliqué (A), V est la tension appliquée (V), t est le temps d'électrolyse (h), V_s est le volume de solution cathodique (m³), et a est le prix de l'énergie électrique pour l'Algérie (0,033 €/kWh).

II.2.B.6. Mécanisme de dégradation du métronidazole par modélisation DFT

Le mécanisme de dégradation du métronidazole (MTZ), un polluant organique récalcitrant couramment présent dans les eaux usées, a été investigué de manière approfondie à l'aide de calculs basés sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (TFD). Ces calculs ont été réalisés en utilisant le module Dmol3 du logiciel Materials Studio (version 2020), une plateforme reconnue pour ses capacités de modélisation moléculaire.

Les optimisations géométriques initiales ont été effectuées au niveau théorique B3LYP/dnp, une méthode combinant le functional hybride B3LYP avec une base de données numérique polarisée (DNP) pour une description précise des interactions électroniques. Par la suite, des calculs de la fonction de Fukui ont été conduits afin d'identifier les sites les plus réactifs du MTZ et de ses dérivés intermédiaires, en se concentrant sur les positions électrophiles et nucléophiles susceptibles d'interagir avec les espèces réactives.

Ces analyses théoriques ont permis de prédire les sites d'interaction préférentiels avec les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), générés lors du procédé Electro-Fenton, qui jouent un rôle central dans l'oxydation et la fragmentation du MTZ. Sur cette base, un mécanisme de dégradation détaillé a été proposé, décrivant les étapes successives de clivage des liaisons et de formation d'intermédiaires, tels que les produits d'oxydation partielle ou les sous-produits hydroxylés. Les résultats obtenus ont fourni des données théoriques solides, validées par une corrélation avec les observations expérimentales issues des analyses UV-Vis et des mesures de dégradation cinétique. Cette approche a renforcé la compréhension des voies réactionnelles impliquées dans la dégradation du MTZ au cours des processus Bio-Electro-Fenton, offrant ainsi une base théorique pour optimiser les conditions opératoires et améliorer l'efficacité du traitement.

II.3. CONCLUSION

En conclusion, ce chapitre a exposé de manière détaillée les procédures expérimentales mises en œuvre tout au long de cette étude. Nous avons débuté par une analyse statistique préliminaire basée sur un plan factoriel complet, appliqué à un réacteur Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) de géométrie rectangulaire, permettant d'identifier les facteurs clés influençant le procédé. Les facteurs étudiés incluent l'intensité du courant, la concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), la concentration en catalyseur ferreux (Fe^{2+}) et la concentration de l'électrolyte de support.

L'amélioration des performances du procédé a été améliorée par l'utilisation d'un réacteur cylindrique en verre, spécifiquement conçu pour réduire les zones mortes et optimiser la diffusion des flux (ions H^+ , oxygène, et polluants tels que le métronidazole). Cette optimisation a été guidée par la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR), qui a ciblé les paramètres les plus influents identifiés précédemment. Deux configurations distinctes ont été étudiées : le système CEM-EF, fonctionnant avec un apport d'énergie externe, et le système PCM-EF, opérant sans apport externe grâce à la génération d'électricité par la biomasse bactérienne. L'analyse des résultats a reposé sur une évaluation statistique via l'analyse de variance (ANOVA) pour déterminer la significativité des effets des facteurs, complétée par des représentations graphiques tridimensionnelles (surfaces de réponse 3D) afin d'illustrer les interactions entre ces paramètres.

Les rendements de dégradation du métronidazole (MTZ) obtenus avec ces systèmes ont été comparés à ceux du procédé Electro-Fenton (EF) seul, permettant d'évaluer l'efficacité énergétique et de mettre en évidence les avantages du BEF, notamment via le CEM-EF. Par ailleurs, des calculs basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), réalisés avec le module Dmol3 de Materials Studio (version 2020) au niveau B3LYP/dnp, ont été intégrés pour élucider le mécanisme de dégradation. Ces calculs, enrichis par l'analyse de la fonction de Fukui, ont permis d'identifier les sites réactifs du MTZ et de ses intermédiaires, offrant une compréhension approfondie des voies réactionnelles et une base pour optimiser les conditions expérimentales.

Les résultats obtenus au cours de cette étude, accompagnés de leur interprétation détaillée, seront présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III :
Résultats et discussion

III.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente une analyse approfondie et une interprétation détaillée des résultats expérimentaux obtenus dans l'étude des potentialités du procédé Bio-Electro-Fenton pour la dégradation d'un polluant réfractaire, en l'occurrence l'antibiotique métronidazole (MTZ). Le choix de ce composé, largement utilisé en milieu médical, est motivé par sa prévalence et sa persistance dans les eaux usées, nécessitant des solutions de traitement efficaces.

L'étude débute avec un Plan Factoriel Complet (PFC) appliqué à un réacteur Bio-EF de configuration rectangulaire, dont les résultats ont servi de base pour explorer une alternative géométrique cylindrique, visant à optimiser les performances. Par la suite, les systèmes Cellule d'Électrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF) et Pile à Combustible Microbienne-Electro-Fenton (PCM-EF) ont été analysés en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse (MSR), permettant d'évaluer les effets des paramètres opératoires.

En s'appuyant sur le concept d'électrolyse, une comparaison des résultats du CEM-EF avec ceux du procédé Electro-Fenton (EF) classique a été réalisée pour quantifier les gains énergétiques apportés par l'intégration du BEF.

Enfin, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été conduits pour élucider les voies de dégradation du MTZ, enrichissant ainsi la compréhension des mécanismes sous-jacents. Cette approche multidimensionnelle vise à optimiser les procédés hybrides et à évaluer leur potentiel pour le traitement des eaux usées contaminées.

III.2. ANALYSE STATISTIQUES DES RESULTATS DU PLAN FACTORIEL COMPLET POUR L'ELIMINATION DU MTZ PAR BIO-ELECTRO-FENTON RECTANGULAIRE

Dans cette section, nous avons étudié l'influence de quatre facteurs clés, à savoir la concentration en $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, l'intensité du courant et $[\text{CH}_3\text{COONa}]$, sur l'efficacité du procédé Bio-électro-Fenton pour l'élimination du métronidazole (MTZ), en utilisant un réacteur rectangulaire. Ces paramètres ont été sélectionnés en raison de leur rôle déterminant dans les réactions électrochimiques et biologiques du procédé. Les concentrations en $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]$, constituant les réactifs principaux de la réaction de Fenton, sont cruciales pour la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), espèces fortement oxydantes responsables de la

dégradation du MTZ. L'intensité du courant régit la production électrochimique des espèces réactives, tandis que $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ joue un double rôle d'électrolyte et de source de carbone, soutenant l'activité microbienne et la stabilité du système.

Pour évaluer leurs effets, un plan factoriel complet à deux niveaux avec quatre facteurs a été mis en œuvre. Les résultats des expériences, exprimés en pourcentage d'élimination de l'antibiotique MTZ, sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Résultats du plan factoriel complet pour l'étude de l'effet des paramètres sur l'élimination de MTZ.

N° essai	X_1 [Fe ²⁺]	X_2 [H ₂ O ₂]	X_3 I	X_4 [CH ₃ COONa]	% MTZ éliminé	
					Expérimental	Estimé
1	-1	-1	-1	-1	83,212	81,776
2	1	-1	-1	-1	72,574	76,765
3	-1	1	-1	-1	55,238	59,663
4	1	1	-1	-1	66,154	64,953
5	-1	-1	1	-1	73,800	76,387
6	1	-1	1	-1	83,546	84,183
7	-1	1	1	-1	63,209	63,612
8	1	1	1	-1	79,356	81,709
9	-1	-1	-1	1	82,831	83,676
10	1	-1	-1	1	82,543	84,922
11	-1	1	-1	1	64,946	67,090
12	1	1	-1	1	78,028	78,638
13	-1	-1	1	1	94,853	98,834
14	1	-1	1	1	73,196	71,970
15	-1	1	1	1	92,578	91,586
16	1	1	1	1	70,809	75,0241
17	0	0	0	0	82,520	77,549
18	0	0	0	0	85,321	77,549
19	0	0	0	0	83,920	77,549
20	0	0	0	0	82,357	77,549

D'après les données du tableau III.1, le procédé Bio-Electro-Fenton démontre une efficacité remarquable pour l'élimination du MTZ, avec des taux d'élimination variant de 55,2 % à 94,9 % en fonction des conditions opératoires. Cette large variation met en évidence l'influence significative des paramètres étudiés et leur contribution à l'efficacité du procédé. Les essais réalisés aux points centraux (essais 17 à 20) affichent une bonne reproductibilité, avec des taux d'élimination compris entre 82,4 % et 85,3 %, ce qui témoigne de la stabilité du

procédé dans les conditions des points centraux. Par ailleurs, l'écart réduit entre les valeurs expérimentales et estimées indique une bonne qualité d'ajustement du modèle mathématique.

III.2.1. Analyse de variance et significativité statistique par PFC

La significativité statistique du modèle de prédiction a été vérifiée par une analyse de régression et des tests statistiques, notamment le test de Fisher et la valeur p-value, dont les formules sont détaillées dans le chapitre II. Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA) du plan factoriel complet de l'élimination de MTZ par Bio-EF.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F _{valeur}	P _{valeur}	Remarque
Modèle	11	1644,0109	149,456	4,7884	0,0175*	Significatif
X ₁ : [Fe ²⁺]	1	1,24322	1,2432	0,0398	0,8468	Non-significatif
X ₂ : [H ₂ O ₂]	1	363,24548	363,24548	11,6379	0,0092*	Significatif
X ₃ : Intensité du courant	1	131,22848	131,22848	4,2044	0,0745	Non-significatif
X ₄ : [CH ₃ COONa]	1	245,64293	245,64293	7,8701	0,0230*	Significatif
X ₁ * X ₂	1	106,13120	106,13120	3,4003	0,1024	Non-significatif
X ₁ * X ₃	1	58,54545	58,54545	1,8757	0,2080	Non-significatif
X ₂ * X ₃	1	87,18891	87,18891	2,7934	0,1332	Non-significatif
X ₁ * X ₄	1	201,66840	201,66840	6,4612	0,0346*	Significatif
X ₂ * X ₄	1	30,55878	30,55878	0,9791	0,3514	Non-significatif
X ₃ * X ₄	1	0,00783	0,00783	0,0003	0,9877	Non-significatif
X ₁ * X ₃ * X ₄	1	418,55022	418,55022	13,4098	0,0064*	Significatif
Résidus ou erreurs	8	249,6978	31,212			
Totale	19	1893,7087				

D'après le tableau III.2 et selon le critère de rejet de Fisher, la valeur de F observée (F = 4,7884) est supérieure à la valeur critique tabulée (F_{0,05, 11, 8} = 3,31). Par conséquent, la régression indique que le modèle global décrivant l'élimination du MTZ est statistiquement significatif. Cela signifie que le rapport des variances dépasse le seuil critique, avec une valeur p (p = 0,0175) inférieure à 0,05. Cette validation statistique confirme que le modèle mathématique proposé décrit de manière fiable la relation entre les facteurs étudiés et l'efficacité d'élimination du MTZ, ce qui est corroboré par la bonne concordance entre les valeurs expérimentales et estimées présentées dans le tableau III.1.

Le tableau ANOVA met également en évidence les facteurs et interactions ayant une influence significative sur l'élimination du MTZ (au seuil de significativité de 5 %). La concentration en peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2]$) apparaît comme le facteur le plus significatif ($p = 0,0092$), confirmant son rôle clé dans la dégradation du MTZ. Elle est suivie par la concentration en acétate de sodium ($[CH_3COONa]$) ($p = 0,0230$), soutenant l'activité microbienne et la conductivité électrique du système. L'interaction double $[Fe^{2+}] \times [CH_3COONa]$ présente également une significativité statistique ($p = 0,0346$), révélant un effet combiné important et suggérant une synergie entre le catalyseur et l'électrolyte. L'interaction triple $[Fe^{2+}] \times$ intensité du courant $\times [CH_3COONa]$ est particulièrement significative ($p = 0,0064$) indiquant qu'un équilibre précis entre ces paramètres optimise la génération électrochimique des réactifs et l'efficacité du procédé. En revanche, l'intensité du courant électrique montre un effet marginal ($p = 0,0745$), son influence étant plus marquée dans l'interaction triple. La concentration en ions ferreux ajoutés $[Fe^{2+}]$ n'a pas d'effet principal significatif ($p = 0,8468$) probablement en raison d'une concentration suffisante pour catalyser la réaction de Fenton dans toutes les conditions.

III.2.2. Modélisation mathématique pour un Plan Factoriel Complet (PFC)

Le modèle mathématique décrivant la relation entre les paramètres d'entrée (intensité du courant (I), concentrations en $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ et $[CH_3COONa]$) et la réponse (rendement d'élimination du MTZ) est donné par :

$$Y = f(I, [H_2O_2], [Fe^{2+}], [CH_3COONa]) \dots\dots\dots (III.1)$$

Pour notre étude le modèle mathématique associé au plan factoriel complet 2^4 et un polynôme de premier degré qui s'écrit comme suit :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \beta_{134} X_1 X_3 X_4 + \beta_{234} X_2 X_3 X_4 + \beta_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 \dots (III.2)$$

Compte tenu de la négligeabilité des interactions d'ordre 3 et 4, le modèle a été simplifié en ne retenant que les interactions statistiquement significatives. Les coefficients estimés du modèle sont présentés dans le tableau III.3. Ces coefficients révèlent l'importance relative de chaque paramètre. Un coefficient positif indique un effet synergique, signifiant que le facteur contribue à l'augmentation du rendement d'élimination du métronidazole (MTZ). À l'inverse, un coefficient négatif traduit un effet antagoniste, impliquant qu'une augmentation des niveaux du facteur réduit l'efficacité d'élimination du MTZ.

Tableau III.3 : Coefficient du modèle mathématique d'élimination de MTZ par Bio-EF selon un Plan Factoriel Complet.

Terme	Coefficients β_i
Intercept	77,54925
[Fe ²⁺]	-0,27875
[H ₂ O ₂]	-4,76475
Intensité du courant	2,863875
[CH ₃ COONa]	3,91825
[Fe ²⁺]*[H ₂ O ₂]	2,5755
[Fe ²⁺]*intensité du courant	-1,912875
[H ₂ O ₂]*intensité du courant	2,334375
[Fe ²⁺]*[CH ₃ COONa]	-3,55025
[H ₂ O ₂]*[CH ₃ COONa]	1,382
Intensité du courant*[CH ₃ COONa]	0,022125
[Fe ²⁺]*intensité du courant*[CH ₃ COONa]	-5,114625

Après avoir éliminé les termes à faible pouvoir explicatif, le modèle a été réduit à cinq termes significatifs. Cette simplification améliore la praticité du modèle tout en préservant sa capacité prédictive. L'équation finale du modèle, ainsi simplifiée, est présentée comme suit :

$$Y = 77,549 - 4,76475X_2 + 2,863875X_3 + 3,91825X_4 - 3,55025X_1X_4 - 5,114625 X_1X_3X_4 \dots\dots\dots (III.3)$$

La constante (77,549) représente le taux d'élimination moyen lorsque tous les facteurs sont à leur niveau central (0). Le facteur X₂ ([H₂O₂]), l'interaction double X₁X₄ ([Fe²⁺]*[CH₃COONa]) et l'interaction triple X₁X₃X₄ ([Fe²⁺]*I*[CH₃COONa]) présentent des effets antagonistes, avec des coefficients négatifs respectifs de (-4,76), (-3,55) et (-5,11). Ces coefficients indiquent que l'augmentation de la concentration en H₂O₂ entraîne une diminution de l'efficacité de l'élimination du MTZ. De même, les combinaisons (([Fe²⁺] et [CH₃COONa]) ainsi que [Fe²⁺], intensité du courant et [CH₃COONa] réduisent l'efficacité d'élimination, suggérant une compétition ou une inhibition entre ces facteurs.

À l'inverse, l'acétate de sodium ([CH₃COONa]) exerce un effet bénéfique notable, avec un coefficient positif de (+3,92). Cet effet s'explique probablement par son rôle dans l'amélioration de la bio-activité des bactéries électrochimiquement actives, favorisant la production d'électrons et de protons, ce qui optimise le processus d'Electro-Fenton (EF) à la cathode. L'intensité du courant montre également un effet positif modéré (+2,86), favorisant l'activation électrochimique des espèces réactives via les réactions électrochimiques à la

cathode et à l'anode, en améliorant l'efficacité de l'oxydation des polluants par les radicaux hydroxyles générés dans le processus électro-Fenton.

La figure III.1 montre que les données expérimentales sont en bon accord avec les valeurs prédites par le modèle. Les points expérimentaux sont étroitement alignés sur la droite prédite. Les coefficients de détermination R^2 (0,87) et R^2 ajusté (0,69) indiquent une corrélation moyenne entre les réponses expérimentales et prédites. Ces résultats encourageants nous incitent à poursuivre cette étude.

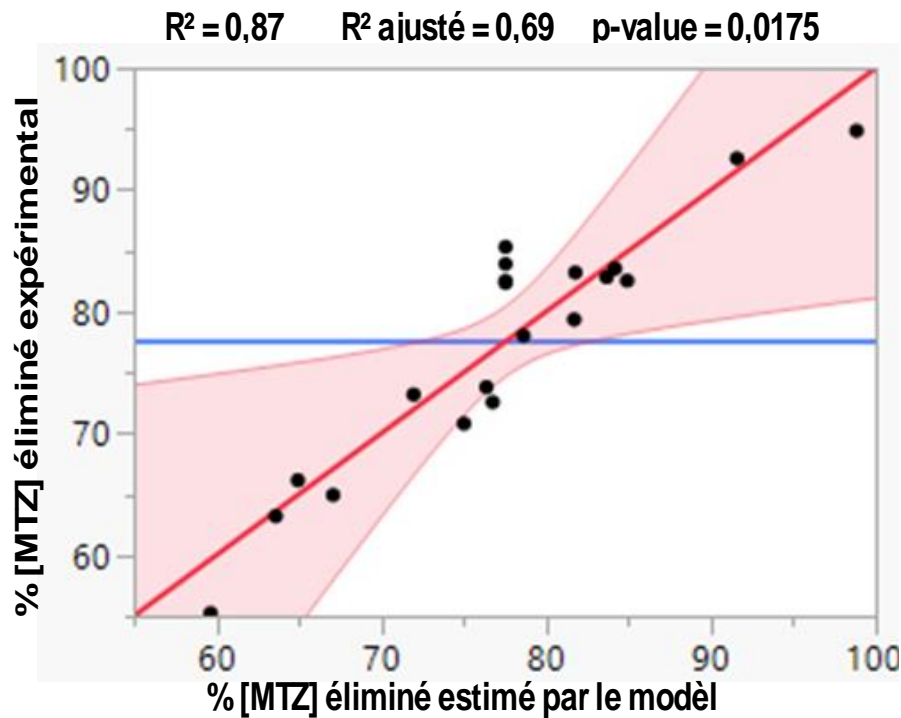


Figure III.1 : Relation entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées par le modèle factoriel complet pour l'élimination de MTZ.

III.2.3. Analyse graphique des résultats

L'analyse graphique vise à évaluer l'influence des variables indépendantes sur l'efficacité d'élimination du MTZ dans le cadre du procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF). Ces graphiques permettent d'identifier les effets directs et indirects des paramètres, ainsi que de comprendre les interactions chimiques et bio-électrochimiques impliquées dans le processus.

III.2.3.1. Effet des variables indépendantes sur l'élimination du MTZ dans Bio-EF rectangulaire

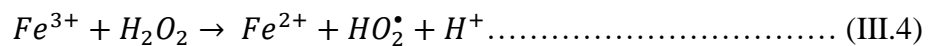
Les figures III.2.a à III.2.d illustrent les effets des principaux facteurs, tels que la concentration en Fe^{2+} , H_2O_2 , l'intensité du courant et l'acétate de sodium (CH_3COONa), sur le rendement de dégradation.

A. Effet de la concentration en Fe^{2+}

D'après la figure III.2.a, la concentration en Fe^{2+} a une influence limitée sur le rendement d'élimination du MTZ. Cette observation peut s'expliquer par une oxydation rapide des ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}) selon la réaction (équation I.9 ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$)) décrite en chapitre I :

Cette réaction, caractéristique du processus Fenton, est cinétiquement rapide et entraîne une consommation rapide des ions Fe^{2+} . Ainsi, l'ajout d'ions ferreux à la solution ne joue pas pleinement son rôle attendu de catalyseur pour l'oxydation du MTZ. De plus, l'analyse qualitative de la solution dans le compartiment cathodique, de couleur marron, révèle la présence d'ions Fe^{3+} , confirmant cette oxydation.

Bien que l'effet direct des ions Fe^{2+} sur le rendement de dégradation soit limité, un effet indirect est observé via la catalyse des réactions d'oxydation des polluants par les ions Fe^{3+} , conformément à la réaction suivante (éq. III.4) (Linh et al., 2020) :

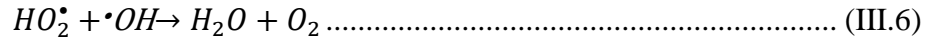
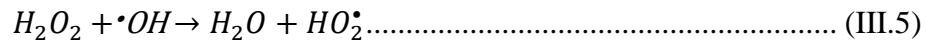


Cette réaction, de type Fenton, est cependant cinétiquement plus lente que la réaction Fenton principale (éq. I.9). De plus, elle génère des radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet) moins oxydants ($E^\circ = 1,65$ V) que les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$, $E^\circ = 2,80$ V). La constante de vitesse de minéralisation des polluants est également plus élevée en présence de $\bullet OH$ ($k = 63$ $M^{-1}s^{-1}$) comparée à celle des radicaux HO_2^\bullet ($k = 0,002 - 0,01$ $M^{-1}s^{-1}$) (Khan et al., 2023; Hassan et al., 2019). Ainsi, la réaction III.4 constitue une étape limitante, réduisant le taux de production des radicaux $\bullet OH$ et, par conséquent, l'efficacité de dégradation du MTZ.

B. Effet de la concentration de H_2O_2

La figure III.2.b montre que l'effet de la concentration en H_2O_2 est inversement proportionnel au rendement de dégradation du MTZ. Une augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination. Cet effet antagoniste peut s'expliquer par la décomposition du H_2O_2 en radicaux hydroperoxydes

(HO_2^\bullet), qui réduisent l'activité des radicaux $^\bullet\text{OH}$ selon les réactions (éq.III.5) (Li et al., 2018) et (éq. III.6) (Soltani et al., 2021) :



Ces réactions consomment les radicaux $^\bullet\text{OH}$, limitant ainsi leur disponibilité pour l'oxydation du MTZ. De plus, la concentration optimale en H_2O_2 dépend du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. Une augmentation simultanée et équilibrée des concentrations de ces deux réactifs peut améliorer la dégradation en favorisant la production de $^\bullet\text{OH}$. Cependant, un excès de H_2O_2 ou de Fe^{2+} peut inhiber la réaction de Fenton en favorisant les réactions secondaires (éq. III.5 et III.6), réduisant ainsi l'efficacité d'élimination de la matière organique.

C. Effet de l'intensité du courant

La figure III.2.c indique que le taux d'élimination du MTZ augmente avec l'intensité du courant. Cette amélioration s'explique par le rôle du courant comme force motrice du transfert d'électrons, accélérant les réactions électrochimiques du processus Bio-Electro-Fenton (BEF), la réaction de Fenton (éq. I.9). Une intensité plus élevée favorise la génération rapide de radicaux $^\bullet\text{OH}$, essentiels à la dégradation des polluants.

Cependant, cette augmentation n'est pas illimitée. Au-delà d'une certaine valeur, une intensité excessive peut provoquer des réactions secondaires, telles que la réduction de l'oxygène en eau à la cathode ou la formation d'espèces moins réactives. Ces phénomènes peuvent limiter l'efficacité globale d'élimination des polluants, comme observé dans des études similaires (Soltani et al., 2021).

D. Influence de la concentration en acétate de sodium (CH_3COONa)

La figure III.2.d montre que l'efficacité d'élimination du MTZ dans la chambre cathodique augmente avec la concentration en acétate de sodium (CH_3COONa), utilisé comme substrat organique dans le procédé BEF. Ce résultat est cohérent avec les travaux de Wang et al. (Wang et al., 2018), qui ont observé une augmentation de l'efficacité de dégradation de la carbamazépine avec des concentrations d'acétate variant de 300 à 1000 mg/L dans un système Electro-Fenton-microbien. De manière similaire, Soltani et al. (Soltani et al., 2021) ont rapporté une amélioration de la dégradation de la tétracycline avec une concentration de glucose (substrat) augmentant de 1000 à 2000 mg/L.

L'effet bénéfique du CH_3COONa s'explique par son rôle dans l'amélioration de la bio-activité des bactéries électrochimiquement actives à l'anode. Ces bactéries utilisent le substrat pour générer des électrons, qui sont transférés vers la cathode via le circuit externe. Ce transfert favorise la production de H_2O_2 à la cathode et renforce la réaction de Fenton, augmentant ainsi la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ et l'efficacité d'élimination du MTZ.

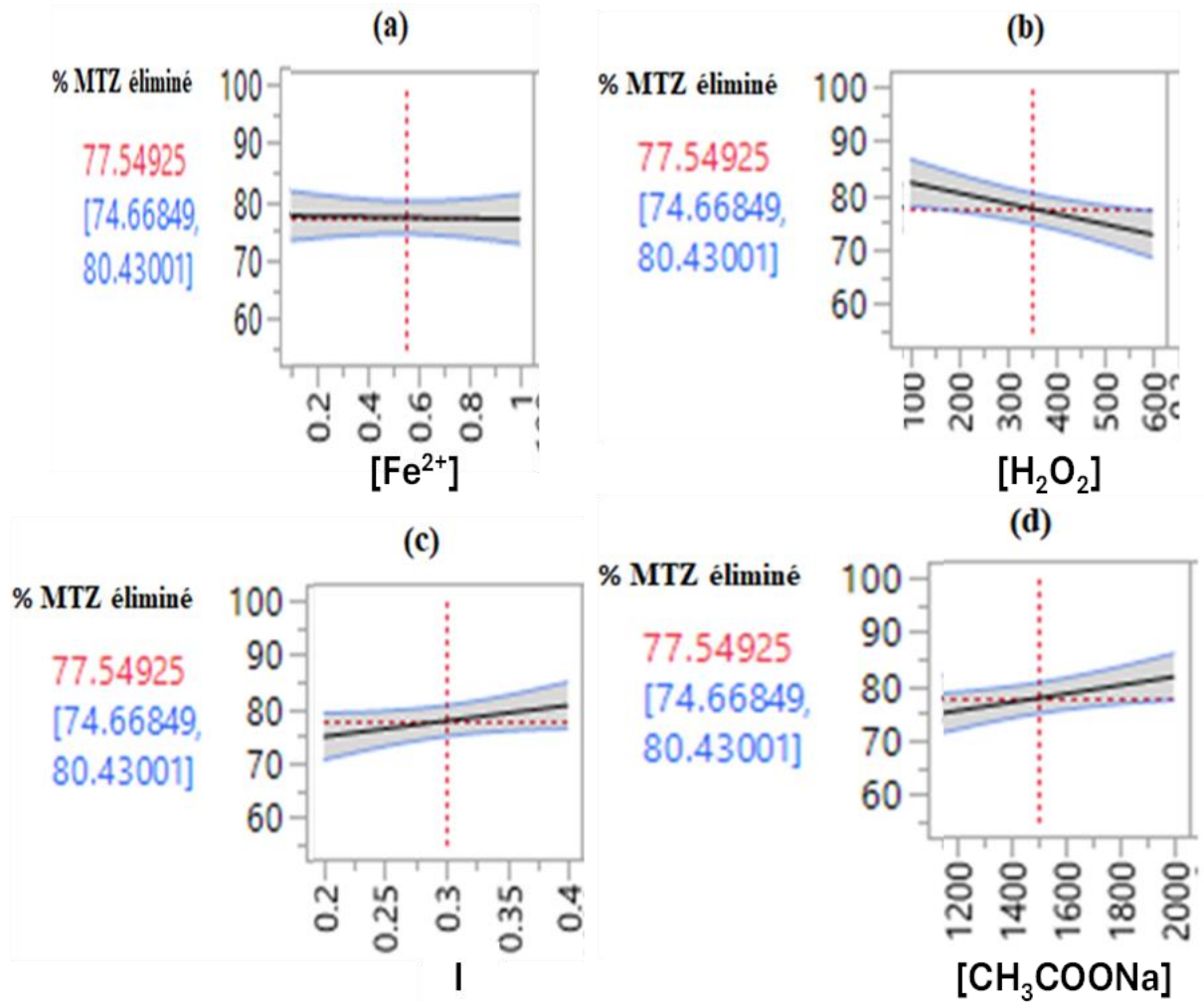


Figure III.2. Effet individuel des variables indépendantes : (a) $[\text{Fe}^{2+}]$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]$; (c) Intensité du courant ; (d) $[\text{CH}_3\text{COONa}]$

III.2.3.2. Effets d'interactions des facteurs dans Bio-EF rectangulaire

La figure III.3 illustre les interactions entre les paires de facteurs à travers des courbes d'interaction. Lorsque les courbes (rouge et bleue) sont parallèles, l'effet d'un facteur sur l'élimination du MTZ reste indépendant de la variation de l'autre, indiquant une faible interaction. En revanche, des courbes non parallèles avec des pentes divergentes ou convergentes signalent une interaction forte, où la réponse dépend de la combinaison des niveaux des deux facteurs. Cette analyse repose sur les données visuelles du graphique pour identifier les tendances et leurs implications dans le procédé BEF. En se basant sur les courbes de la figure III.3, les interactions peuvent être détaillées comme suit :

- **Interactions faibles :**

- ✓ Concentration en Fe^{2+} et concentration en H_2O_2 : Les courbes restent proches de la parallélité (par exemple, à 0,1 vs 1 mg/L de $[\text{Fe}^{2+}]$ et 100 vs 600 mg/L de $[\text{H}_2\text{O}_2]$), suggérant une interaction minimale. L'oxydation rapide de Fe^{2+} en Fe^{3+} limite son effet dépendant de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.
- ✓ $[\text{Fe}^{2+}]$ et intensité du courant : Les courbes montrent une légère divergence (0,1 vs 1 mg/L de $[\text{Fe}^{2+}]$ avec 0,2 vs 0,4 A), mais restent globalement parallèles, indiquant que l'intensité du courant agit indépendamment de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur l'élimination.
- ✓ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et $[\text{CH}_3\text{COONa}]$: Les courbes sont quasi parallèles (100 vs 600 mg/L de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ avec 1000 vs 2000 mg/L de $[\text{CH}_3\text{COONa}]$), reflétant une interaction faible, car l'effet de $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ ne modifie pas significativement celui de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

- **Interactions fortes :**

- ✓ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et intensité du courant : Les courbes divergent nettement, notamment à 600 mg/L de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ avec une intensité de 0,4 A, où l'élimination du MTZ augmente fortement. Cet effet conjoint suggère que l'intensité du courant amplifie la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ en présence de concentrations élevées de H_2O_2 , optimisant la réaction de Fenton.
- ✓ $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{CH}_3\text{COONa}]$: Les courbes montrent une convergence marquée à 1 mg/L de $[\text{Fe}^{2+}]$ et 2000 mg/L de $[\text{CH}_3\text{COONa}]$, où l'efficacité d'élimination diminue. Cela indique une interaction antagoniste, possiblement due à une compétition entre Fe^{2+} et le substrat pour les réactions électrochimiques.

• Absence d'interaction :

- ✓ Intensité du courant et $[\text{CH}_3\text{COONa}]$: Les courbes restent parallèles (0,2 vs 0,4 A avec 1000 vs 2000 mg/L de $[\text{CH}_3\text{COONa}]$), confirmant que l'effet de l'intensité du courant est indépendant des variations de $[\text{CH}_3\text{COONa}]$, reflétant des mécanismes d'action distincts.

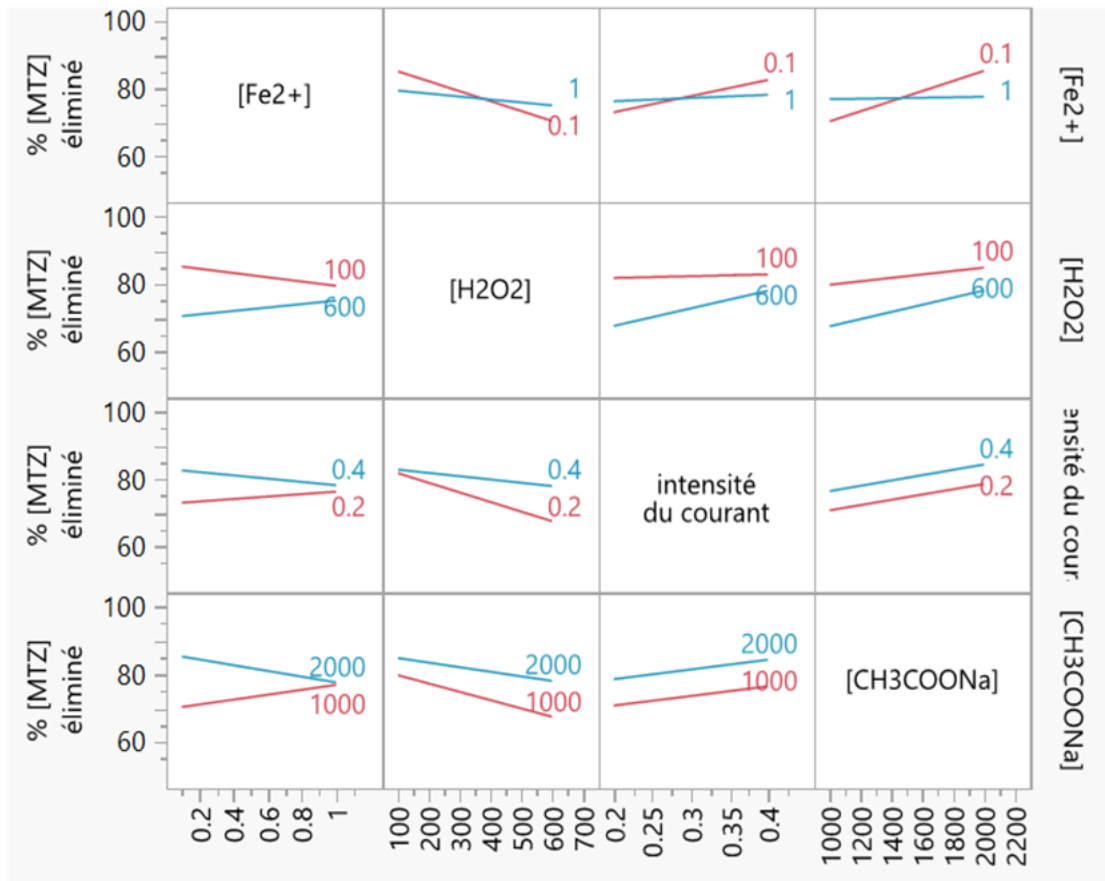


Figure III.3 : Les courbes d'interaction entre les facteurs

Pour améliorer les performances du réacteur BEF, nous avons exploré une alternative à la configuration rectangulaire initiale en testant une configuration cylindrique. Cette géométrie pourrait favoriser une meilleure distribution des flux électrochimiques et une optimisation de la surface d'échange entre les électrodes et la solution, potentiellement augmentant la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ et réduisant les effets antagonistes observés (par exemple, entre $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{CH}_3\text{COONa}]$). Des essais supplémentaires sont nécessaires pour évaluer l'impact de cette modification sur les interactions des facteurs et le rendement global d'élimination du MTZ.

III.3. OPTIMISATION DE L'ÉLIMINATION DU METRONIDAZOLE PAR LA METHODE DE SURFACE DE REPONSE BASEE SUR UN PLAN COMPOSITE CENTRAL DANS UN SYSTEME BIO-ELECTRO-FENTON

L'optimisation des performances d'un système Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) nécessite une approche systématique pour identifier les conditions opératoires idéales. La Méthode de Surface de Réponse (MSR) basée sur un Plan Composite Central (PCC) a été employée pour modéliser les interactions entre les facteurs clés et maximiser le rendement de dégradation. Cette partie présente les résultats de cette analyse expérimentale, en mettant en avant la conception et les performances des systèmes étudiés (avec et sans courant externe) à savoir : Cellule d'Electrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF) et Pile Combustible Microbienne-Electro-Fenton (PCM-EF).

III.3.1. Application de MSR pour le système Cellule d'Electrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF)

Le système Cellule d'Électrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF) combine les principes de l'électrolyse microbienne et du procédé Electro-Fenton pour dégrader efficacement les polluants organiques comme le MTZ. Cette configuration intègre une anode où des bactéries électrochimiquement actives oxydent le substrat (acétate de sodium) pour générer des électrons, et une cathode où la réduction de l'oxygène produit du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de Fe^{2+} , favorisant la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$). La conception du CEM-EF vise à optimiser ces réactions synergiques, avec une attention particulière portée à la géométrie du réacteur et aux paramètres opératoires influençant l'efficacité du processus.

Dans cette section, nous développons également une comparaison entre les procédés Electro-Fenton (EF) et Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) pour mettre en évidence les performances supérieures du Bio-EF, notamment en termes d'efficacité et de durabilité. Pour le Bio-EF, l'analyse se concentre exclusivement sur le compartiment où le polluant est présent et où la réaction de dégradation par le réactif Fenton se déroule, situé au niveau de la cathode. Des tests préliminaires réalisés avec un réacteur rectangulaire ont permis d'identifier les paramètres significatifs influençant l'élimination du MTZ. Parmi ceux-ci, la concentration en acétate de sodium (CH_3COONa) s'est révélée significative, son effet se manifestant principalement dans le compartiment anodique où elle soutient la croissance des bactéries électrochimiquement actives et la génération d'électricité. Cependant, dans le contexte de l'utilisation du CEM-EF, l'intensité du courant externe émerge comme un paramètre clé,

surpassant l'importance de CH_3COONa pour l'optimisation globale du système. Concernant Fe^{2+} , son effet interactif avec l'ensemble des facteurs est crucial, ce catalyseur jouant un rôle central dans la réaction de Fenton aux côtés de H_2O_2 . Quant à l'intensité du courant, bien qu'elle ait montré un effet insignifiant dans le premier réacteur où le réactif Fenton était ajouté par voie externe, une approche hybride a été adoptée dans ce réacteur : l'un des réactifs (Fe^{2+}) est ajouté, tandis que l'autre (H_2O_2) est généré in situ par réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode ((*éq. I.10*) $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$). Cette stratégie permet d'éliminer les effets négatifs liés à l'ajout excessif de H_2O_2 . Ainsi, les facteurs à optimiser par la méthode de surface de réponse (MSR) sont l'intensité du courant (I), la concentration en Fe^{2+} , et le débit d'oxygène O_2 .

L'analyse statistique des données expérimentales, présentées dans le tableau (III.4), fournit des informations importantes sur l'efficacité de la dégradation du Metronidazole (MTZ) par les procédés Electro-Fenton (EF) et Bio-EF (CEM-EF). La matrice expérimentale montre que le Bio-EF a atteint des rendements d'élimination constamment élevés, compris entre 84,12 % et 86,12 %, témoignant d'une stabilité remarquable sous diverses conditions opératoires. En comparaison, le procédé EF présente une variabilité plus marquée, avec des efficacités allant de 73,83 % à 86,25 %, ce qui souligne la supériorité de la constance du Bio-EF.

Tableau III.4 : Résultats du plan composite central (PCC) à 3 facteurs, avec les valeurs réelles et estimées des efficacités d'élimination du MTZ par EF et Bio-EF (CEM-EF).

Essais N=°	X ₁	X ₂	X ₃	% MTZ éliminé			
	Débit d'O ₂	Intensité du courant	[Fe ²⁺]	Électro-Fenton		Bio-EF (CEM-EF)	
				Expérimentale	Estimée	Expérimentale	Estimée
1	-1	-1	-1	86,246	86,198	84,676	84,665
2	+1	-1	-1	85,986	85,509	84,169	84,116
3	-1	+1	-1	82,725	81,512	84,791	84,794
4	+1	+1	-1	73,825	73,347	84,292	84,252
5	-1	-1	+1	76,990	76,227	84,556	84,537
6	+1	-1	+1	82,215	82,189	83,969	83,908
7	-1	+1	+1	82,958	82,190	84,800	84,796
8	+1	+1	+1	81,876	80,684	84,221	84,175
9	-1,68179	0	0	78,581	79,640	84,949	84,939
10	+1,68179	0	0	77,093	77,787	83,863	83,955
11	0	-1,68179	0	84,654	84,837	84,239	84,297
12	0	+1,68179	0	78,062	79,631	84,605	84,629
13	0	0	-1,68179	82,961	83,680	84,570	84,601
14	0	0	+1,68179	80,433	81,465	84,378	84,428
15	0	0	0	84,100	84,316	85,255	85,620
16	0	0	0	84,204	84,316	85,640	85,620
17	0	0	0	84,152	84,316	85,579	85,620
18	0	0	0	84,299	84,316	85,778	85,620
19	0	0	0	84,394	84,316	86,116	85,620
20	0	0	0	85,043	84,316	85,363	85,620

III.3.1.1. Analyse de variance et significativité statistique pour un CEM-EF

L'analyse statistique des données expérimentales issues du Plan Composite Central (PCC) pour la dégradation du metronidazole (MTZ) par les procédés Electro-Fenton et Bio-Electro-Fenton a été réalisée à l'aide du logiciel Design Expert 12.0.0 et est résumée dans les tableaux (III.5, III.6 et III.7). Comme le montre le tableau (III.5), le modèle quadratique a été identifié comme le plus adapté parmi les différents modèles testés (linéaire, 2FI - interaction de deux facteurs, cubique). Ce choix a été validé par une évaluation statistique rigoureuse.

Tableau III.5 : Statistiques récapitulatives de l'ajustement du modèle pour l'élimination du MTZ par Electro-Fenton et Bio-Electro-Fenton (CEM-EF)

Electro-Fenton									
Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F – valeur de manque d'ajustement	P-valeur de manque d'ajustement	R ²	R ² ajusté	R ² prédit	Remarques
Linéaire	179,83	11	16,35	134,80	< 0,0001	0,1917	0,0401	-0,3913	
2FI	72,99	8	9,12	75,23	< 0,0001	0,6703	0,5181	0,4255	
Quadratique	10,21	5	2,04	16,83	0,0038	0,9516	0,9080	0,6457	Suggéré
Cubique	7,69	1	7,69	63,41	0,0005	0,9628	0,8823	-6,5976	Alaisé
Erreur pure	0,6064	5	0,1213						
Bio-Electro-Fenton									
Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F – valeur de manque d'ajustement	P-valeur de manque d'ajustement	R ²	R ² ajusté	R ² prédit	Remarques
Linéaire	5,95	11	0,5413	5,73	0,0333	0,1725	0,0173	-0,0889	
2FI	5,94	8	0,7428	7,87	0,0181	0,1740	-0,2073	-0,8803	
Quadratique	0,0266	5	0,0053	0,0564	0,9966	0,9358	0,8780	0,8866	Suggéré
Cubique	0,0166	1	0,0166	0,1758	0,6924	0,9371	0,8007	0,4414	Alaisé
Erreur pure	0,4720	5	0,0944						

L'adéquation des modèles pour les deux procédés est démontrée par une validation statistique. L'analyse de la variance (ANOVA), présentée dans les tableaux III.6 et III.7, confirme la signification des modèles, avec des valeurs F de 21,83 et 16,19 respectivement pour l'Electro-Fenton (EF) et le Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), dépassant largement la valeur critique tabulée ($F_{0,05, 9, 10} = 3,02$) (voir annexe 1). De plus, les valeurs de p extrêmement basses ($p < 0,0001$) pour les deux procédés valident la signification statistique des modèles à un niveau de confiance de 95 %.

La qualité prédictive des modèles quadratiques développés est attestée par leurs coefficients de corrélation élevés. Pour le procédé Electro-Fenton (EF), le coefficient de détermination R² est de 0,952, avec un R² ajusté de 0,908, tandis que pour le Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), R² atteint 0,936, avec un R² ajusté de 0,878. Les faibles écarts entre les valeurs de R² et R² ajustés indiquent une complexité de modèle adaptée, sans surajustement excessif.

Par ailleurs, la précision adéquate (Adequate Precision, AP) et l'erreur standard (écart-type) constituent des indicateurs essentiels pour évaluer la qualité de l'analyse de la variance (ANOVA) des modèles. L'erreur standard, qui mesure la dispersion des données par rapport à leur moyenne, est un critère clé : une valeur plus faible reflète une meilleure précision. Les faibles écarts-types observés (1,04 pour EF et 0,2233 pour BEF) témoignent d'une dispersion minimale des données et d'une excellente précision des mesures.

La précision adéquate (AP) évalue le rapport signal/bruit des données et doit dépasser 4 pour garantir l'adéquation du modèle (Basturk et al., 2021). Dans cette étude, les valeurs d'AP s'élèvent à 17,4785 pour EF et 10,8404 pour Bio-EF, indiquant un rapport signal/bruit suffisant et validant la robustesse des modèles développés.

Tableau III.6 : Résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique optimisant l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Electro-Fenton

Electro-Fenton							
Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F -valeur	P-valeur	Coefficients estimés	Remarques
Modèle	212,41	9	23,60	21,83	< 0,0001		Significatif
X ₁ - Débit d'O ₂	4,14	1	4,14	3,83	0,0788	-0,550708	In-significatif
X ₂ - Intensité du courant	32,72	1	32,72	30,26	0,0003	-1,547874	Significatif
X ₃ -[Fe ²⁺]	5,92	1	5,92	5,48	0,0413	-0,658588	Significatif
X ₁ X ₂	27,94	1	27,94	25,84	0,0005	-1,868677	Significatif
X ₁ X ₃	22,12	1	22,12	20,46	0,0011	1,662897	Significatif
X ₂ X ₃	56,78	1	56,78	52,52	< 0,0001	2,6641945	Significatif
X ₁ ²	56,53	1	56,53	52,29	< 0,0001	-1,980643	Significatif
X ₂ ²	7,80	1	7,80	7,22	0,0228	-0,735866	Significatif
X ₃ ²	5,47	1	5,47	5,06	0,0482	-0,616135	Significatif
Constante		1				84,315526	Significatif
Résiduel	10,81	10	1,08				Significatif
Manque d'ajustement	10,21	5	2,04	16,84	0,0038		
Erreur pure	0,6064	5	0,1213				
Totale	223,22	19					
Autres indicateurs statistiques	R²	R² ajusté	R² Prédit	Précision adéquate	Erreur standard		
	0,9516	0,9080	0,6457	17,4785	1,04		

Tableau III.7 : Résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique optimisant l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (CEM-EF)

Bio-Electro-Fenton (CEM-EF)							
Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F -valeur	P-valeur	Coefficients estimés	Remarques
Modèle	7,27	9	0,8074	16,19	< 0,0001		Significatif
X ₁ - Débit d'O ₂	1,17	1	1,17	23,46	0,0007	-0,292659	Significatif
X ₂ - Intensité du courant	0,1333	1	0,1333	2,67	0,1332	0,0987789	In-significatif
X ₃ -[Fe ²⁺]	0,0363	1	0,0363	0,7277	0,4136	-0,051546	In-significatif
X ₁ X ₂	0,0000	1	0,0000	0,0006	0,9802	0,00201	In-significatif
X ₁ X ₃	0,0031	1	0,0031	0,0629	0,8071	-0,0198	In-significatif
X ₂ X ₃	0,0084	1	0,0084	0,1693	0,6895	0,03248	In-significatif
X ₁ ²	2,48	1	2,48	49,70	< 0,0001	-0,414694	Significatif
X ₂ ²	2,41	1	2,41	48,35	< 0,0001	-0,409037	Significatif
X ₃ ²	2,20	1	2,20	44,11	< 0,0001	-0,390681	Significatif
Constante		1				85,619792	
Résiduel	0,4986	10	0,0499				
Manque d'ajustement	0,0266	5	0,0053	0,0564	0,9966		In-significatif
Erreur pure	0,4720	5	0,0944				
Totale	7,77	19					
Autres indicateurs statistiques	R ²	R ² ajusté	R ² Prédit	Précision adéquate	Erreur standard		
	0,9358	0,8780	0,8866	10,8404	0,2233		

Les représentations, illustrées dans les figures III.4 et III.5, fournissent une validation détaillée de la fiabilité des modèles pour les procédés EF et BEF. Les graphiques des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles (figures III.4a et III.5a) démontrent une précision exceptionnelle, avec des points de données étroitement répartis le long de la diagonale à 45°. Pour le procédé EF, les points présentent un écart minime par rapport à cette diagonale, tandis que pour le procédé BEF, le regroupement des points est encore plus serré, indiquant une précision de prédiction supérieure et une variance expérimentale réduite.

Les graphiques des distributions normales de probabilité (figures III.4b et III.5b) révèlent un comportement résiduel cohérent, avec les points s'alignant systématiquement le long de la droite, ce qui confirme la normalité de la distribution. L'absence de courbes en S ou d'écartes extrêmes indique l'absence d'erreurs systématiques significatives dans les données, validant ainsi les hypothèses statistiques sous-jacentes au développement des modèles.

Les graphiques des résidus en fonction des valeurs prédites (figures III.4c et III.5c) sont cruciaux pour vérifier l'homoscédasticité des modèles, c'est-à-dire la constance de la variance des erreurs. Les points affichent une dispersion aléatoire autour de la ligne horizontale zéro,

formant une bande uniforme. L'absence de motifs en entonnoir ou de tendances systématiques confirme la capacité des modèles à maintenir une précision de prédiction constante sur toute la plage expérimentale, un élément essentiel pour garantir leur fiabilité.

Les graphiques des résidus en fonction du nombre d'essais (figures III.4d et III.5d) présentent une distribution aléatoire autour de la ligne zéro, sans schéma ni tendance discernable. Ce caractère aléatoire atteste de l'indépendance des observations et de l'absence d'effets temporels ou de biais systématiques dans la séquence expérimentale. La variance constante entre les essais renforce la stabilité et la fiabilité des deux procédés expérimentaux.

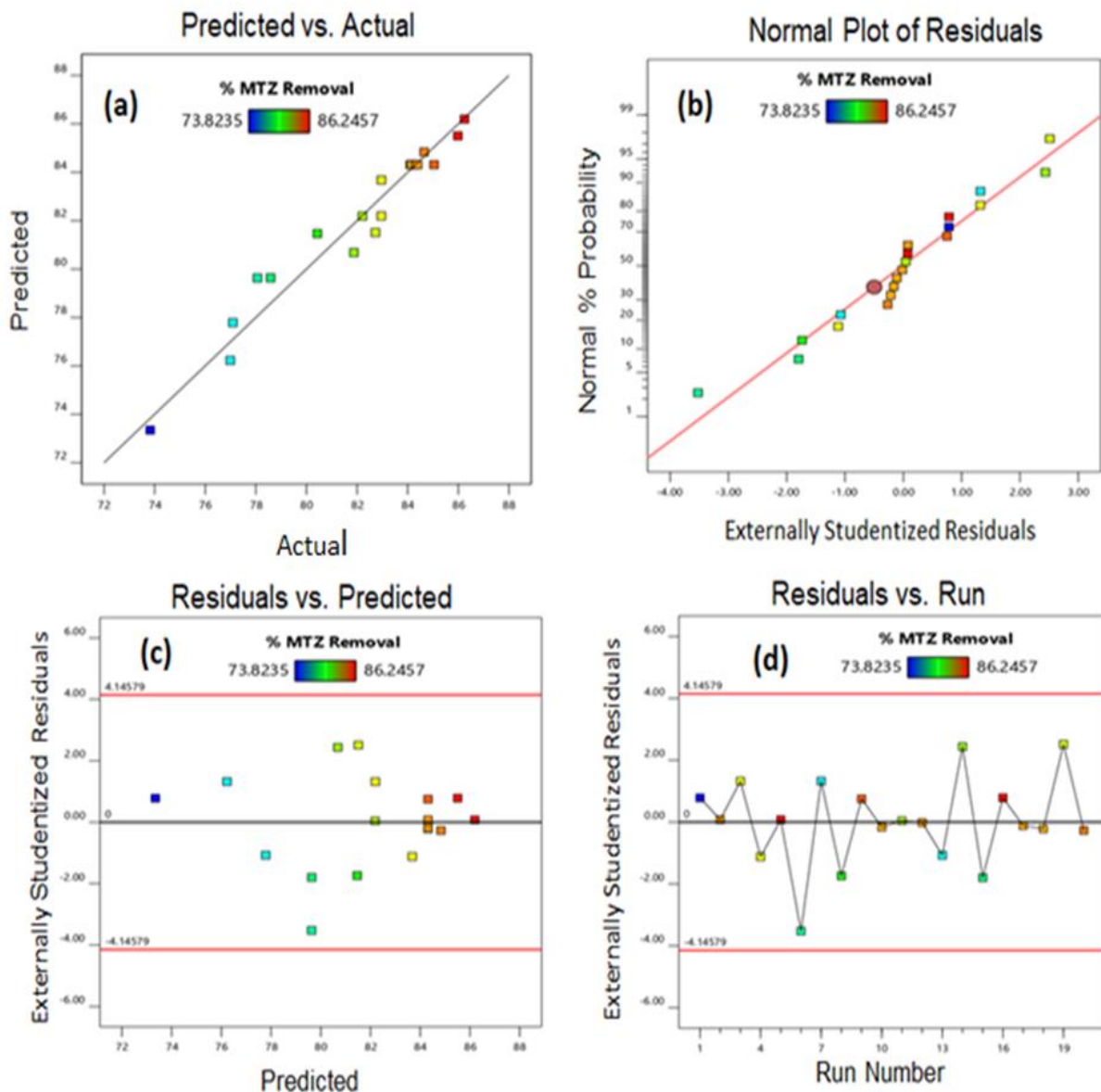


Figure III.4 : Représentations graphiques pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Electro-Fenton : (a) Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles ; (b) Distribution normale de probabilité des résidus par rapport aux valeurs prédites ; (c) Résidus standardisés par rapport aux valeurs prédites, (d) Résidus standardisés par rapport au nombre d'essais

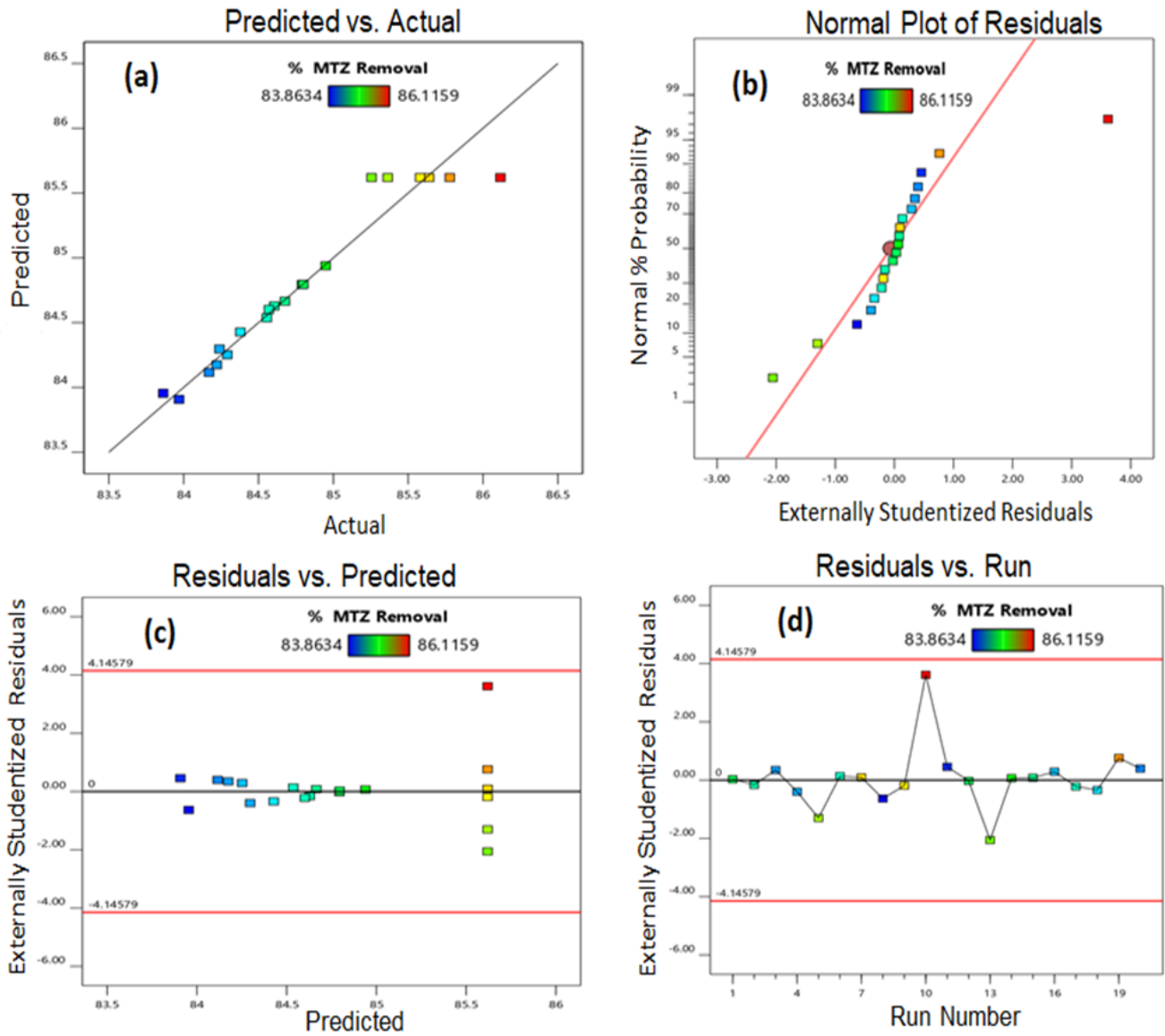


Figure III.5 : Représentations graphiques pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (CEM-EF) : (a) Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles ; (b) Distribution normale de probabilité des résidus par rapport aux valeurs prédites ; (c) Résidus standardisés par rapport aux valeurs prédites, (d) Résidus standardisés par rapport au nombre d'essais

III.3.1.2. Modélisation mathématique pour un Plan Composite Central pour une CEM-EF

Les modèles mathématiques proposés capturent efficacement les effets synergiques et antagonistes sur l'efficacité d'élimination du metronidazole (MTZ), comme le révèlent respectivement les coefficients positifs et négatifs présentés dans les tableaux III.6 et III.7. L'analyse de variance, incluant l'examen de la distribution des résidus, la vérification de l'homoscédasticité et la confirmation de l'indépendance temporelle, valide l'adéquation des modèles pour la prédiction et l'optimisation de la dégradation du MTZ dans les deux procédés. Après avoir retenu uniquement les paramètres significatifs (valeur de $p < 0,05$), les modèles mathématiques finaux validés pour l'efficacité d'élimination du MTZ sont les suivants :

- Pour l'électro-Fenton (équation III.7) :

$$Y_{EF} = 84.32 - 1.548 X_2 - 0.659 X_3 - 1.869 X_1 X_2 + 1.663 X_1 X_3 + 2.664 X_2 X_3 - 1.980 X_1^2 - 0.737 X_2^2 - 0.616 X_3^2 \dots\dots\dots (III.7)$$

- Pour le bio-électro-Fenton (équation III.8) :

$$Y_{BEF} = 85.620 - 0.293 X_1 - 0.415 X_1^2 - 0.409 X_2^2 - 0.391 X_3^2 \dots\dots\dots (III.8)$$

III.3.1.3. Effet des variables indépendantes sur l'élimination du MTZ pour une CEM-EF

L'analyse des effets individuels des paramètres de fonctionnement sur la dégradation du Metronidazole (MTZ) dans les procédés Electro-Fenton (EF) et Bio-Electro-Fenton (BEF) fournit des informations essentielles, comme détaillé dans les tableaux III.6 et III.7. Ces paramètres incluent le débit d'oxygène (X_1), l'intensité du courant (X_2), et la concentration en Fe^{2+} (X_3). Une interprétation facteur par facteur permet de comprendre leur influence spécifique sur l'efficacité d'élimination dans le cadre du système Cellule d'Électrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF).

A. Débit d'oxygène

Le débit d'oxygène joue un rôle important dans la production in-situ de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) via la réduction électrochimique à la cathode ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, équation I.10), un réactif essentiel pour la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) dans la réaction de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + Fe^{3+} + OH^-$, équation I.9). Dans le procédé EF, le débit d'oxygène (X_1) n'exerce pas d'effet significatif, suggérant que d'autres facteurs dominant à ce stade. En revanche, dans le BEF, un effet significatif est observé (X_1 : -

0,292659), indiquant que des débits modérés (environ 0,3 L/min) optimisent la dissolution d'O₂ et la production de H₂O₂, améliorant l'efficacité initiale. Cependant, l'effet quadratique négatif (X₁²) révèle qu'un débit excessif (> 0,4 L/min) réduit l'efficacité, probablement en diluant les réactifs ou en favorisant des réactions secondaires, telles que la formation de radicaux hydroperoxydes moins réactifs.

B. Intensité du courant

L'intensité du courant influence directement la régénération de Fe²⁺ (Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺, équation I.11) et le transfert d'électrons dans le système. Dans le procédé EF, l'effet de X₂ est significatif mais négatif, indiquant qu'un courant excessif (> 0,3 A) diminue l'efficacité d'élimination. Cela est attribuable à des réactions parasites, notamment l'évolution d'hydrogène à la cathode (2H⁺ + 2e⁻ → H₂, équation III.10), qui détourne les électrons utiles et réduit la production de •OH. L'effet quadratique négatif (X₂²) met en évidence un optimum autour de 0,2 - 0,3 A, au-delà duquel l'énergie est gaspillée dans des processus non productifs. Dans le BEF, bien que l'effet quadratique (X₂²) reste significatif, l'apport biologique atténue ces pertes, stabilisant l'efficacité grâce à une régulation métabolique des électrons.

C. Concentration en Fe²⁺

La concentration en Fe²⁺ agit comme catalyseur dans la réaction de Fenton, contrôlant la formation de •OH. Dans le procédé EF, X₃ présente un effet significatif positif jusqu'à une concentration optimale (environ 0,6 mmol/L), où la dégradation du MTZ est maximisée en raison d'une production accrue de •OH. Cependant, l'effet quadratique négatif (X₃²) indique qu'un excès (> 0,6 mmol/L) entraîne une consommation des •OH par le Fe²⁺ excédentaire (•OH + Fe²⁺ → Fe³⁺ + OH⁻), réduisant l'efficacité. Dans le BEF, bien que X₃ reste significatif, son effet est modulé par la biomasse, qui facilite la régénération de Fe²⁺ via des processus métaboliques, atténuant les pertes observées à fortes concentrations.

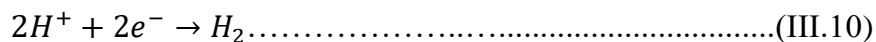
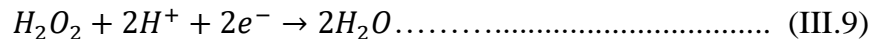
III.3.1.4. Effets d'interactions des facteurs pour une CEM-EF

Les surfaces de réponse tridimensionnelles illustrent les interactions entre les paramètres dans les procédés Electro-Fenton (EF) et Bio-Electro-Fenton (BEF) pour la dégradation du Metronidazole (MTZ).

A. Effet interactif du débit d'oxygène et de l'intensité du courant

L'interaction entre le débit d'oxygène et l'intensité du courant (figures III.6a et III.6b) montre que l'élimination initiale du MTZ augmente avec l'élévation simultanée de ces deux paramètres à une concentration de $[Fe^{2+}] = 0,6 \text{ mmol/L}$, atteignant une efficacité maximale d'environ 86 % pour les deux procédés, avant de diminuer par la suite. Cette augmentation est attribuée à une production accrue de H_2O_2 par réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, équation I.10), à une régénération plus rapide de Fe^{2+} ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, équation I.11), et à un débit élevé d' O_2 qui améliore la dissolution d'oxygène dans la solution. Cela favorise un taux de transfert de masse d' O_2 accru dans les deux systèmes, bénéfique pour l'électro-génération continue de H_2O_2 et, par conséquent, pour la génération de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + Fe^{3+} + OH^-$, équation I.9).

Cependant, des valeurs excessives de ces paramètres entraînent une diminution de l'efficacité en raison de plusieurs réactions parasites. Ces effets sont documentés par plusieurs auteurs (Thwaini et al., 2023 ; Nidheesh et al., 2023 ; Haji et al., 2023 ; Benkayba et al., 2023), et incluent : la réduction électrochimique de H_2O_2 (équation III.9), la formation de radicaux hydroperoxydes moins efficaces ($Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+$, équation III.4) (Linh and Ho, 2020), la consommation de radicaux hydroxyles ($H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O_2 + HO_2\bullet$, équation III.5) (Li et al., 2018), et la réaction compétitive d'évolution de l'hydrogène à la cathode (équation III.10) (Kacem et al., 2024).



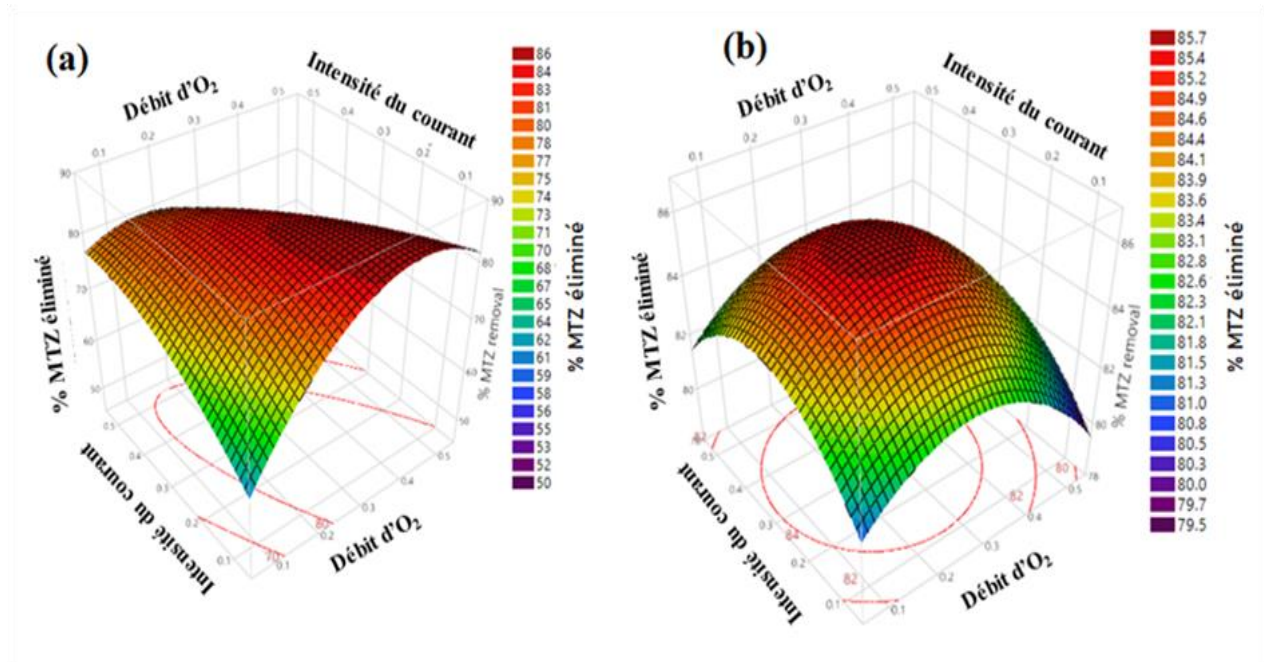
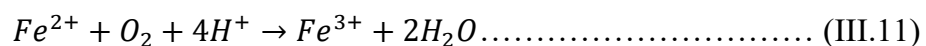


Figure III.6: Effet interactif du débit d'oxygène et de l'intensité du courant sur l'efficacité d'élimination du % de MTZ à (100 mg/L de [MTZ]₀, [Fe²⁺] = 0,6 mmol/L) (a) Electro-Fenton, (b) Bio-Electro-Fenton(CEM-EF)

B. Effet interactif du débit d'oxygène et de la concentration en Fe²⁺

L'interaction entre le débit d'oxygène et la concentration en Fe²⁺ à un courant fixe de 0,3 A (figures III.7a et III.7b) révèle une élimination maximale du Metronidazole (MTZ) atteignant 85 %. L'augmentation initiale de l'efficacité d'élimination est attribuée à l'amélioration du pouvoir oxydant du H₂O₂, le Fe²⁺ catalysant sa décomposition en radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂ → •OH + Fe³⁺ + OH⁻, équation I.9).

Cependant, l'efficacité diminue à un débit d'oxygène élevé (> 0,4 L/min) et à une concentration en Fe²⁺ élevée (> 0,6 mmol/L) en raison de plusieurs réactions parasites. Un excès de Fe²⁺ au-delà de la dose optimale entraîne une consommation des radicaux hydroxyles par Fe²⁺ (•OH + Fe²⁺ → Fe³⁺ + OH⁻, équation I.16) (Haji et al., 2023), tandis que la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroperoxydes moins réactifs (H₂O₂ + •OH → H₂O + HO₂•, équation III.5) réduit l'activité des radicaux •OH (HO₂• + •OH → H₂O + O₂, équation III.6) (Soltani et al., 2021). De plus, l'oxydation de Fe²⁺ par O₂ (équation III.11) (Hassan et al., 2019) et la réaction de Fe³⁺ avec H₂O₂ (Fe³⁺ + H₂O₂ → Fe³⁺ + HO₂• + H⁺, équation III.4) contribuent également à cette diminution d'efficacité.



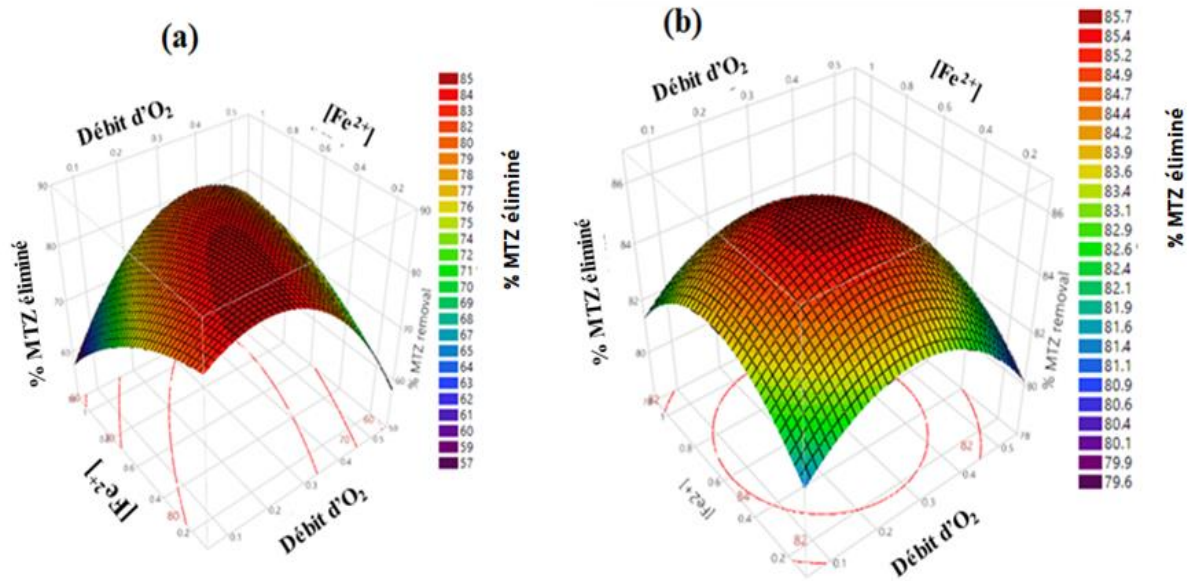


Figure III.7: Effet interactif du débit d'oxygène et de $[Fe^{2+}]$ sur l'efficacité d'élimination du % MTZ à (100 mg/L de $[MTZ]_0$, $I = 0,3$) (a) Electro-Fenton, (b) Bio- Electro-Fenton(CEM-EF)

C. Effet interactif de l'intensité du courant et de la concentration en Fe^{2+}

L'effet combiné de l'intensité du courant et de la concentration en Fe^{2+} (figures III.8a et III.8b) révèle une élimination maximale du Metronidazole (MTZ) supérieure à 90 % à faible intensité de courant, lorsque la concentration en Fe^{2+} varie de 0,2 à 0,4 mmol/L à un débit d' O_2 de 0,3 L/min. Le courant influence la régénération de Fe^{2+} en accélérant le cycle redox Fe^{3+}/Fe^{2+} . Cependant, des valeurs excessives de ces paramètres entraînent une diminution de l'efficacité en raison de réactions parasites, notamment la consommation de radicaux hydroxyles ($\bullet OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$, équation I.16), la réduction électrochimique de H_2O_2 ($H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$, équation III.9), et l'évolution de l'hydrogène à la cathode ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, équation III.10).

Le procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) présente des performances plus stables dans toutes les conditions opératoires par rapport à l'électro-Fenton (EF), comme en témoigne sa gamme d'efficacité de dégradation comprise entre 84,12 % et 86,12 %. Cette constance suggère un meilleur contrôle du processus, attribué à l'apport du composant biologique.

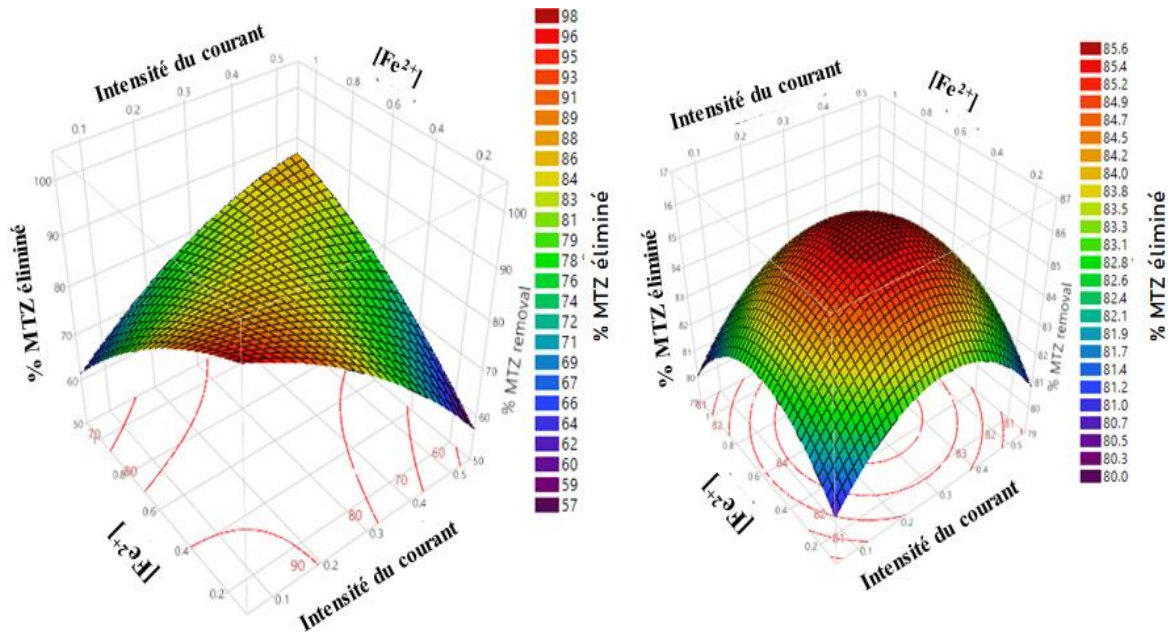


Figure III.8: Effet interactif de l'intensité du courant et la concentration en Fe^{2+} sur l'efficacité d'élimination du MTZ en % à (100 mg/L de $[\text{MTZ}]_0$, débit d' $\text{O}_2 = 0,3 \text{ L/min}$) (a) Electro-Fenton, (b) Bio-Electro-Fenton (CEM-EF)

III.3.1.5. Optimisation des variables spécifiques au système CEM-EF

L'optimisation des paramètres opératoires des procédés EF et BEF a été réalisée à l'aide de la fonction de désirabilité du logiciel de conception (figure III.9). Les critères d'optimisation ont été définis pour maximiser l'efficacité d'élimination du MTZ tout en maintenant les paramètres opératoires (débit d'oxygène, intensité du courant et concentration en catalyseur Fe^{2+}) dans l'intervalle définie afin de déterminer les conditions optimales.

Le modèle prédit une efficacité maximale d'élimination du MTZ de 87,429 % pour le procédé Electro-Fenton dans des conditions optimales de débit d'oxygène de 0,282 L/min, d'intensité de courant de 0,213 A et de concentration en Fe^{2+} de 0,408 mmol/L. Le système Bio-Electro-Fenton atteint une efficacité d'élimination du MTZ de 85,678 % dans des conditions optimales de débit d'oxygène de 0,265 L/min, d'intensité de courant de 0,312 A et de concentration en Fe^{2+} de 0,589 mmol/L.

Ces résultats démontrent que, si l'EF atteint une efficacité d'élimination légèrement supérieure (87,442 % contre 85,678 %), sa concentration en Fe^{2+} est inférieure (0,408 contre 0,589 mmol/L) à celle du Bio-EF. La consommation élevée de Fe^{2+} dans le procédé Bio-Electro-Fenton (0,589 mmol/L) par rapport au procédé Electro-Fenton (0,408 mmol/L) peut s'expliquer par plusieurs facteurs spécifiques au procédé liés à la nature et à la dynamique du Bio-EF, notamment le processus Bio-EF a été opéré dans un volume cathodique de 500 mL (2,5 fois supérieur au volume du système EF (200 mL)), ce volume plus important du

Bio-EF nécessite une quantité élevée en ions Fe^{2+} afin de maintenir une densité catalytique suffisante dans l'ensemble du compartiment cathodique et assurer l'efficacité du processus Fenton. De plus le système Bio-EF a été fonctionné à une tension externe inférieure (0,2-0,8 V) à celle de l'EF (9 V). Cette tension plus faible dans le Bio-EF, bien qu'efficace sur le plan énergétique, pourrait entraîner une régénération électrochimique des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} moins efficace par rapport EF donc une quantité initiale plus importante de Fe^{2+} es introduite au pour compenser cette cinétique de régénération plus lente et maintenir un niveau actif du catalyseur dans le système tout au long du traitement.

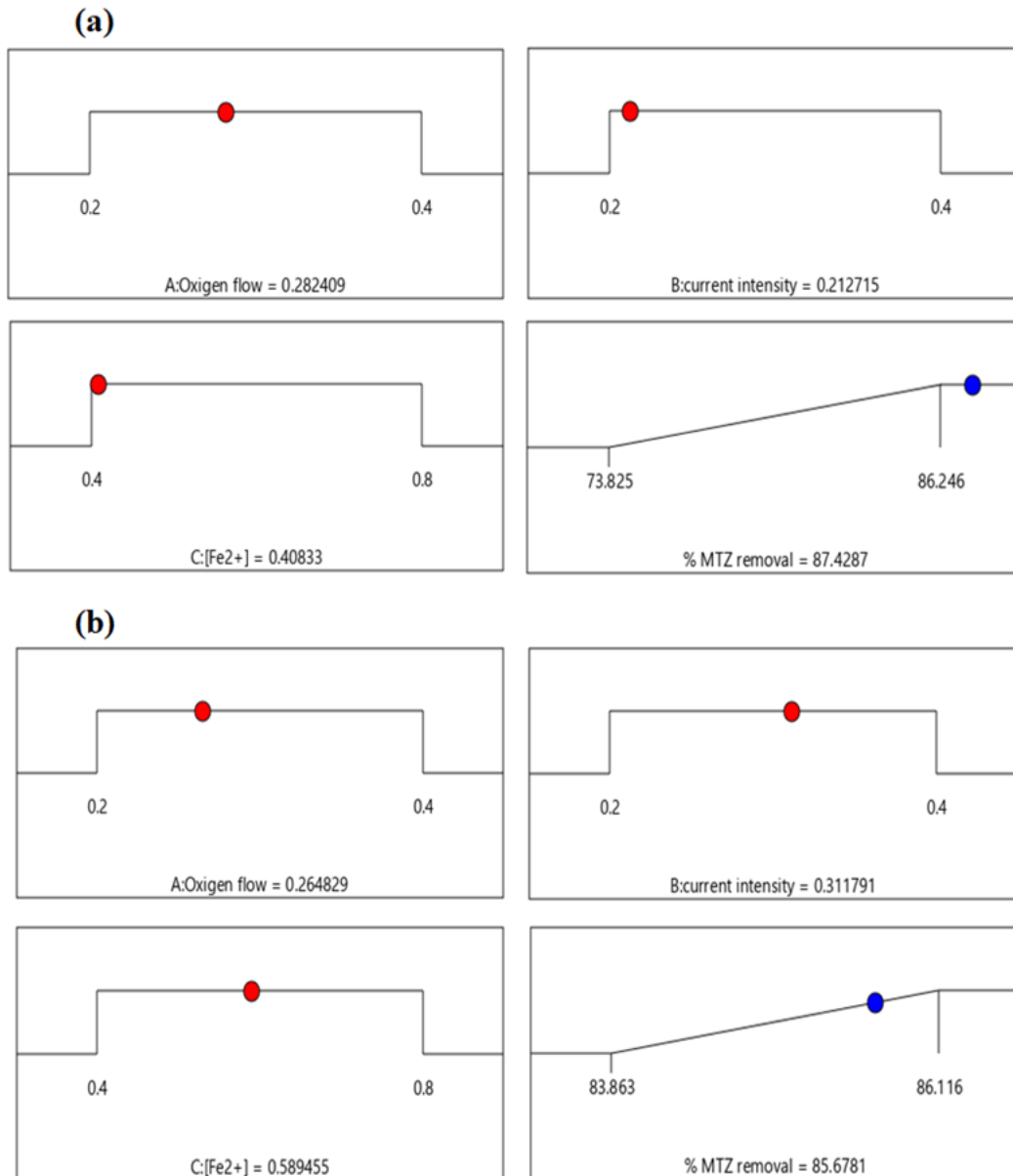


Figure III.9 : Conditions optimales obtenues par la MSR développée pour l'élimination du MTZ. (a) : Electro-Fenton, (b) Bio-Electro-Fenton (CEM-EF)

III.3.1.6. Comparaison de la consommation énergétique des procédés EF et BEF (CEM-EF)

Comme le montre le tableau III.8, l'analyse de la consommation énergétique met en évidence des différences significatives entre les procédés Electro-Fenton (EF) et Bio-Electro-Fenton (Bio-EF) dans des conditions optimales. Le procédé Bio-EF se révèle plus économique en énergie, nécessitant une tension externe minimale (0,2 à 0,8 V) et une consommation de 0,1872 kWh/m³, correspondant à un coût énergétique de 0,006178 €/m³ pour traiter 500 mL de solution de Metronidazole (MTZ) avec une efficacité d'élimination de 85,678 %.

En revanche, le procédé EF consomme nettement plus d'énergie (9,585 kWh/m³), entraînant un coût énergétique plus élevé de 0,316305 €/m³ pour atteindre un rendement d'élimination de 87,429 % avec 200 mL de solution de MTZ.

Cette différence marquée de consommation énergétique peut être attribuée à plusieurs facteurs : la capacité du BEF à opérer avec une tension externe réduite, une capacité de traitement plus importante (500 mL contre 200 mL), la contribution du composant biologique à l'efficacité du procédé, et une stabilité accrue dans diverses conditions opératoires. L'analyse économique démontre que la technologie Bio-Electro-Fenton constitue une alternative plus durable et rentable pour le traitement des eaux usées contenant du MTZ, offrant un rendement d'élimination comparable tout en réduisant la consommation énergétique d'environ 98,05 % par rapport au procédé EF conventionnel.

Tableau III.8 : Énergie consommée et coût énergétique des deux systèmes en utilisant les conditions optimales

Processus	I (A)	V (Volt)	t (h)	V _s (m ³)	E _c (kWh/m ³)	E _{cost} (€/m ³)
Electro-Fenton	0,213	9,0	1	2* 10 ⁻⁴	9,585	0,316305
Bio-Electro-Fenton	0,312	0,3	1	5* 10 ⁻⁴	0,1872	0,006178

III.3.2. Application de MSR pour le système Pile Combustible Microbienne-Electro-Fenton (PCM-EF)

La Pile Combustible Microbienne-EF (PCM-EF) est un système innovant qui combine les principes de la Pile à Combustible Microbienne (PCM) et du procédé électro-Fenton (EF), permettant la dégradation du Metronidazole (MTZ) sans nécessiter d'électricité externe. Dans ce système, l'électricité est générée par une communauté bactérienne qui oxyde les substrats organiques, alimentant ainsi la réaction de Fenton à la cathode pour produire des radicaux hydroxyles. Cette approche durable repose sur des facteurs indépendants optimisés, où l'intensité du courant du système Cellule d'Électrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF) est remplacée par la quantité de boue activée (en %), reflétant le rôle clé des bactéries dans la production d'énergie. Dans la PCM-EF, la concentration de polluants a été prise en charge autant que facteur indépendant.

Le tableau III.9 présente la matrice expérimentale, les conditions opératoires, ainsi que les taux d'élimination du MTZ estimés par rapport aux résultats réels, obtenus avec un Plan Composite Central (PCC) à trois facteurs. Les vingt essais ont été réalisés sur une durée de réaction de 24 heures. Selon le tableau III.9, l'efficacité d'élimination du MTZ la plus élevée atteint 90.121 % pour une concentration initiale ($[MTZ]_0$) de 100 mg/L (essai n° 4), tandis que l'efficacité la plus faible s'élève à 63,14 % pour une concentration initiale de 10 mg/L (essai n° 13). L'écart entre les valeurs expérimentales et prédites reste faible, ce qui témoigne de la fiabilité du modèle statistique.

Tableau III.9 : Résultats du Plan Composite Central (PCC) à 3 facteurs, avec les valeurs réelles et estimées des efficacités d'élimination du MTZ par Bio-EF (PCM-EF)

Essais N °	X ₁	X ₂	X ₃	% MTZ éliminé	
	[Fe ²⁺]	[MTZ] ₀	Quantité de boue	Expérimentale	Estimée
1	-1	-1	-1	69,795	70,081
2	+1	-1	-1	74,986	74,432
3	-1	+1	-1	83,010	83,421
4	+1	+1	-1	90,121	92,664
5	-1	-1	+1	77,956	76,208
6	+1	-1	+1	72,376	72,762
7	-1	+1	+1	83,798	85,147
8	+1	+1	+1	86,081	86,592
9	-1,68179	0	0	81,045	81,251
10	+1,68179	0	0	87,457	86,124
11	0	-1,68179	0	63,149	64,501
12	0	+1,68179	0	89,827	87,348
13	0	0	-1,68179	82,699	81,485
14	0	0	+1,68179	81,4446	81,531
15	0	0	0	84,0398	83,836
16	0	0	0	83,6289	83,836
17	0	0	0	83,9965	83,836
18	0	0	0	83,8127	83,836
19	0	0	0	83,564	83,836
20	0	0	0	83,7803	83,836

III.3.2.1. Analyse de variance et significativité statistique pour un PCM-EF

Les données expérimentales ont été intégrées dans différents modèles, notamment linéaire, à deux facteurs d'interaction (2FI), quadratique et cubique, afin de déterminer le meilleur ajustement. Le tableau III.10 présente les statistiques récapitulatives de la performance de ces modèles. Ces résultats indiquent clairement que l'efficacité d'élimination du Metronidazole (MTZ) est optimalement représentée par le modèle quadratique, qui est suggéré comme non aliéné.

Tableau III.10: Statistiques récapitulatives de l'ajustement du modèle pour l'élimination du MTZ par Bio-Electro-Fenton (PCM-EF)

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F – valeur de manque d'ajustement	P-valeur de manque d'ajustement	R ²	R ² ajusté	R ² prédit	Remarque
Linéaire	193,83	11	17,62	485,27	< 0,0001	0,7725	0,7298	0,6122	
2FI	141,76	8	17,72	488,01	< 0,0001	0,8336	0,7567	0,5099	
Quadratique	23,58	5	4,72	129,90	< 0,0001	0,9721	0,9470	0,7816	Suggéré
Cubique	3,18	1	3,18	87,54	0,0002	0,9961	0,9875	0,1780	Alaisé
Erreur pure	0,1816	5	0,0363						

Comme indiqué dans le tableau III.11, la régression quadratique montre que le modèle est significatif, avec une valeur de $p < 0,0001$ et une statistique F de 38,76, largement supérieure à la valeur critique tabulée $F_{0,05, 9, 10} = 3,02$. Les coefficients de détermination élevés, avec un R^2 de 0,9721 et un R^2 ajusté de 0,9470, confirment la significativité statistique du modèle. De plus, une valeur de précision adéquate (Adequate Precision) de 25,84, dépassant largement le seuil minimum de 4, valide un rapport signal/bruit satisfaisant.

Un écart-type de 1,55 a été obtenu, indiquant que les points de données sont étroitement regroupés autour de la moyenne, ce qui reflète une meilleure précision associée à une faible dispersion. La concentration initiale en Metronidazole ($[MTZ]_0$, X_2) apparaît comme le facteur dominant, avec une statistique F de 265,12 et une valeur de $p < 0,0001$. La concentration en Fe^{2+} ($[Fe^{2+}]$, X_1) exerce un effet modéré, avec une statistique F de 12,06 et une valeur de $p = 0,0060$. En revanche, la quantité de boue activée (X_3) présente un effet non significatif ($p = 0,9741$), suggérant que la biomasse n'influence pas directement l'efficacité d'élimination. Parmi les interactions, les termes X_1X_2 ($[Fe^{2+}] \times [MTZ]_0$, $p = 0,0487$), X_1X_3 ($[Fe^{2+}] \times$ quantité de boue, $p = 0,0050$), et le terme quadratique $[MTZ]_0^2$ (X_2^2 , $p < 0,0001$) sont également significatifs.

Tableau III.11: Résultats de l'ANOVA pour le modèle quadratique optimisant l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (PCM-EF)

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F -valeur	P-valeur	Coefficients estimés	Remarques
Modèle	829,01	9	92,11	38,76	< 0,0001		Significatif
$X_1 - [Fe^{2+}]$	28,67	1	28,67	12,06	0,0060	1,449029	Significatif
$X_2 - [MTZ]_0$	630,10	1	630,10	265,12	< 0,0001	6,7925694	Significatif
X_3 -Quantité de boue	0,0026	1	0,0026	0,0011	0,9741	0,0138128	In-significatif
$X_1 X_2$	11,96	1	11,96	5,03	0,0487	1,2229671	Significatif
$X_1 X_3$	30,42	1	30,42	12,80	0,0050	-1,949611	Significatif
$X_2 X_3$	9,69	1	9,69	4,08	0,0711	-1,100418	In-significatif
X_1^2	0,0395	1	0,0395	0,0166	0,8999	-0,052482	In-significatif
X_2^2	112,74	1	112,74	47,44	< 0,0001	-2,797031	Significatif
X_3^2	9,76	1	9,76	4,11	0,0702	-0,822821	In-significatif
Constante		1				83,835914	
Résiduel	23,77	10	2,38				
Manque d'ajustement	23,58	5	4,72	129,89	< 0,0001		
Erreur pure	0,1816	5	0,0363				
Totale	852,78	19					
Autres indicateurs statistiques	R²	R² ajusté	R² Prédit	Précision adéquate	Erreur standard		
	0,9721	0,9470	0,7816	25,84	1,55		

L'évaluation de la régression a également été réalisée à l'aide de graphiques appropriés, présentés dans la figure III.10. Comme illustré dans la figure III.10a, les données expérimentales correspondent étroitement aux valeurs prédites par le modèle, s'alignant près de la ligne de prédiction, ce qui indique une bonne capacité prédictive. La figure III.10b évalue la distribution normale des résidus : les points suivent approximativement la droite, suggérant une distribution normale des résidus. Dans la figure III.10c, la cohérence de la variance entre les prédictions est vérifiée ; les résidus sont dispersés aléatoirement autour de zéro, sans tendance systématique, bien qu'une valeur aberrante notable soit observée en bas.

Enfin, les résultats de la figure III.10d montrent une diffusion indépendante des résidus, sans tendance sinusoïdale, confirmant l'indépendance des résidus par rapport au nombre d'essais, malgré la présence de quelques valeurs aberrantes potentielles. En conclusion, ces illustrations visuelles permettent de valider que le modèle quadratique suggéré est adapté à la modélisation de l'élimination du MTZ dans ce processus.

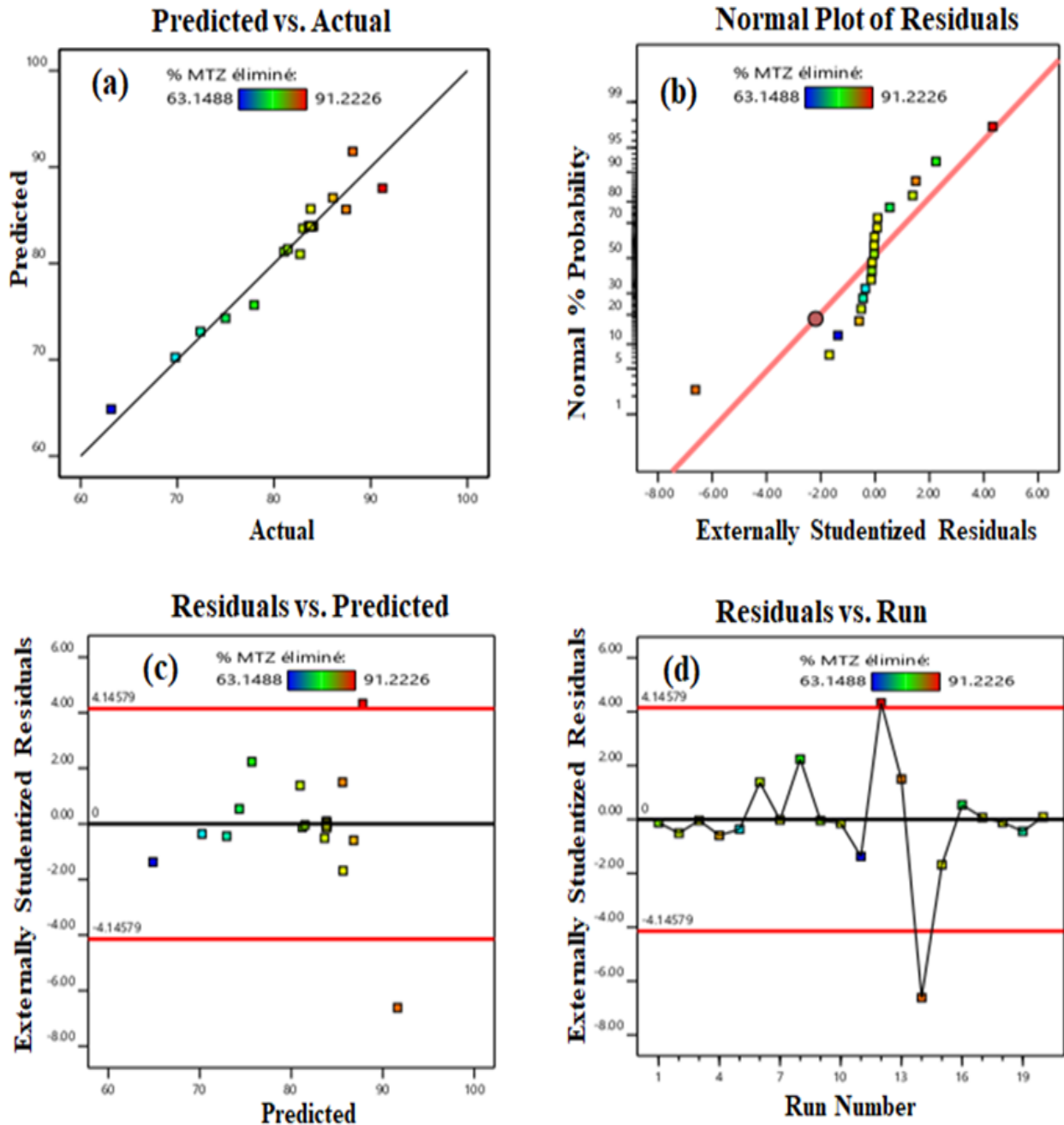


Figure III.10 : Représentations graphiques pour l'élimination du Metronidazole (MTZ) par Bio-Electro-Fenton (PCM-EF) : (a) Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles ; (b) Distribution normale de probabilité des résidus par rapport aux valeurs prédites ; (c) Résidus standardisés par rapport aux valeurs prédites, (d) Résidus standardisés par rapport au nombre d'essais.

III.3.2.2. Modélisation mathématique pour un Plan Composite Central pour une PCM-EF

En ne retenant que les termes significatifs, l'équation mathématique finale du modèle quadratique proposé peut être exprimée comme suit (équation III.12) :

$$Y = 83,84 + 1,449 X_1 + 6,792 X_2 + 1,222 X_1 X_2 - 1,949 X_1 X_3 - 2,779 X_2^2 \dots \dots \dots \text{(III.12)}$$

La concentration initiale en Metronidazole ($[MTZ]_0$) présente un effet positif très marqué (+6,79), qui est atténué à haute concentration en raison d'un terme quadratique négatif ($-2,779 X_2^2$), reflétant une relation non linéaire avec une efficacité optimale.

III.3.2.3. Effet des variables indépendantes sur l'élimination du MTZ pour une PCM-EF

Afin d'examiner, de comprendre et d'illustrer l'effet des variables spécifiques au procédé PCM-Electro-Fenton sur l'efficacité maximale d'élimination du Metronidazole (MTZ), des graphiques de surface de réponse tridimensionnels ont été utilisés. Ces variables incluent la concentration en catalyseur ferreux ($[Fe^{2+}]$), la concentration initiale en MTZ ($[MTZ]_0$), et la quantité de boue activée. L'analyse des effets individuels révèle leur impact distinct sur le processus de dégradation.

A. Concentration en Fe^{2+} ($[Fe^{2+}]$)

Une augmentation de la concentration en Fe^{2+} favorise la production de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + Fe^{3+} + OH^-$), améliorant ainsi l'efficacité d'élimination. Cependant, un excès ($> 0,8$ mmol/L) peut conduire à une consommation des radicaux hydroxyles par un surplus de Fe^{2+} ($\bullet OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$), réduisant l'efficacité.

B. Concentration initiale en MTZ ($[MTZ]_0$)

Un effet positif très marqué (+ 6,79) est observé, où une augmentation de $[MTZ]_0$ accroît la probabilité de collision entre les molécules de MTZ et les radicaux $\bullet OH$, augmentant ainsi le taux d'élimination à partir la figure III.11 (> 90 % à 70 - 130 mg/L). Toutefois, cet effet est atténué à des concentrations élevées (> 130 mg/L) en raison d'un terme quadratique négatif ($- 2,779 X_2^2$), suggérant une saturation ou une compétition avec des intermédiaires.

C. Quantité de boue activée

Cet effet est généralement non significatif ($p = 0,9741$ dans certaines analyses), mais une dose optimale (20 - 40 %) améliore la bioélectricité et le transfert d'électrons via la formation de biofilms électro-actifs. Un excès peut toutefois provoquer un colmatage des électrodes, limitant l'efficacité.

III.3.2.4. Effets d'interactions des facteurs pour une PCM-EF

L'analyse des interactions entre ces variables, illustrée par des surfaces de réponse tridimensionnelles, met en lumière leur effet combiné sur l'élimination du MTZ.

A. Effet interactif de la concentration des ions $[Fe^{2+}]$ et de la concentration initiale de MTZ

La figure III.11 représente l'effet combiné de $[Fe^{2+}]$ et $[MTZ]_0$ sur le pourcentage d'élimination du MTZ à une quantité fixe de boue activée (50 %). L'élimination maximale (région rouge, 92 - 94 %) est obtenue avec une concentration élevée en $[Fe^{2+}]$ et une $[MTZ]_0$ de 70 - 130 mg/L, favorisée par une forte génération de radicaux $\bullet OH$ due à la réaction de Fenton. En revanche, des efficacités faibles (région violette/bleue, 34 - 46 %) sont observées avec des concentrations initiales basses ou élevées de MTZ (> 130 mg/L) et une dose réduite de $[Fe^{2+}]$ (0,2 - 0,3 mmol/L), liée à une faible probabilité de collision entre MTZ et $\bullet OH$ à faible $[MTZ]_0$, et à une compétition avec des intermédiaires à haute $[MTZ]_0$. Une augmentation supplémentaire de $[Fe^{2+}]$ ($> 0,8$ mmol/L) ou de $[MTZ]_0$ (> 130 mg/L) inhibe la dégradation, probablement due à une surproduction d'intermédiaires compétant avec les radicaux $\bullet OH$, réduisant ainsi l'efficacité.

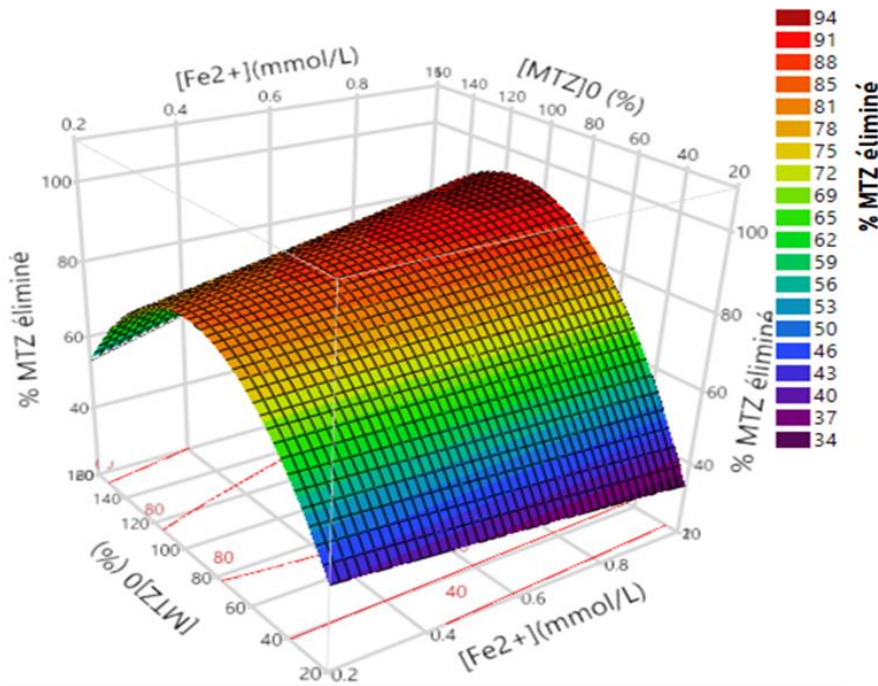


Figure III.11 : L'effet interactif de la concentration en Fe^{2+} et la concentration initiale de MTZ (à 50% de boue activée)

B. Effet interactif de la concentration des ions ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ et de la quantité de boue

La figure III.12 présente l'effet combiné de $[\text{Fe}^{2+}]$ et de la quantité de boue activée sur l'élimination du MTZ à une $[\text{MTZ}]_0$ de 80 mg/L. L'élimination maximale (région rouge, 89 - 91 %) est atteinte avec une concentration élevée en $[\text{Fe}^{2+}]$ et un faible pourcentage de boue activée, où le Fe^{2+} optimise la réaction de Fenton. Des efficacités minimales sont observées avec une concentration en $[\text{Fe}^{2+}]$ faible (0,2 - 0,4 mmol/L) ou excessive ($> 0,8$ mmol/L), et un pourcentage élevé de boue activée, indiquant un effet négatif de l'excès de Fe^{2+} ou de biomasse. Une augmentation modérée de la boue activée (jusqu'à 20 - 40 %) améliore l'efficacité en stimulant la formation de biofilms électro-actifs, qui agissent comme biocatalyseurs, augmentant la bioélectricité et le transfert d'électrons, favorisant ainsi le processus Electro-Fenton. Cependant, un excès de boue (> 40 %) peut provoquer un colmatage des membranes échangeuses de protons et une obstruction des électrodes, augmentant la résistance au transfert d'électrons. Ces observations sont cohérentes avec l'étude d'Ahmad et al. (Ahmad et al. 2023), qui ont montré une amélioration de la biodégradation des eaux usées pétrolières et de la bioélectricité avec une dose de boue activée de 10 à 30 %, mais une diminution au-delà de 30 - 40 % due à une biomasse excessive.

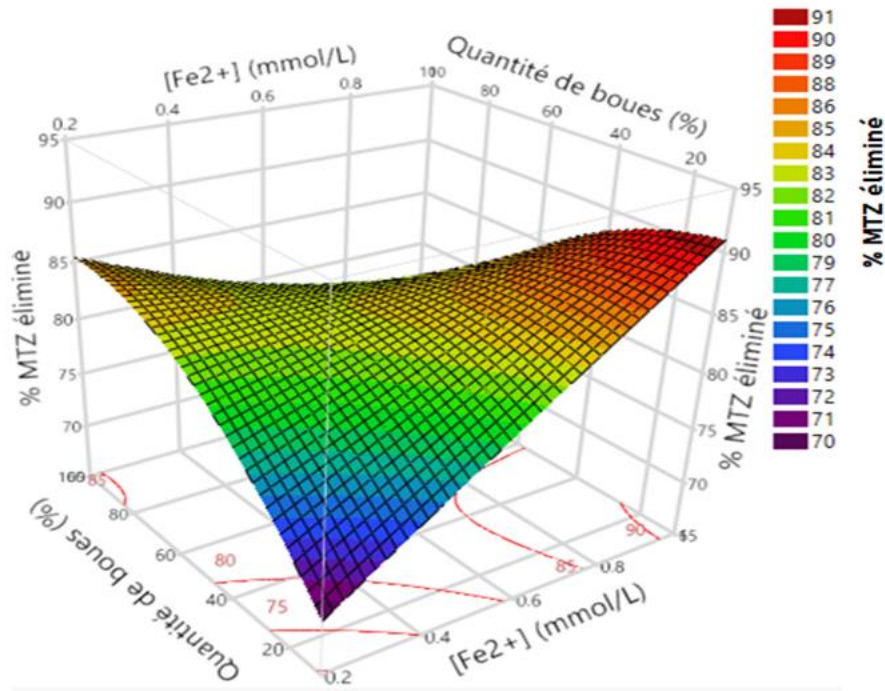


Figure III.12: L'effet interactif de la concentration en Fe^{2+} et la dose de boue activée (à 80 mg/L de MTZ)

C. Effet interactif de la concentration initiale de MTZ et de la quantité de boue

La figure III.13 illustre l'effet combiné de $[\text{MTZ}]_0$ et de la quantité de boue activée sur l'élimination du MTZ à une concentration fixe de $[\text{Fe}^{2+}] = 0,6 \text{ mmol/L}$. L'efficacité maximale (89 %) est obtenue avec une $[\text{MTZ}]_0$ modérée (90 - 130 mg/L) et un pourcentage de boue activée de 20 - 40 %, où l'activité microbienne optimale favorise la production de H_2O_2 et le cycle redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, augmentant la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$. Une efficacité minimale (28 - 40 %, zone violette/bleue) est observée avec de faibles $[\text{MTZ}]_0$ ou des quantités excessives de boue, dues à une activité microbienne insuffisante à faible dose, limitant la bioélectricité et la régénération de Fe^{2+} , et à un colmatage des électrodes à forte dose. À haute $[\text{MTZ}]_0$ (> 130 mg/L), une concurrence entre les molécules de MTZ et les intermédiaires pour les $\bullet\text{OH}$ réduit l'efficacité.

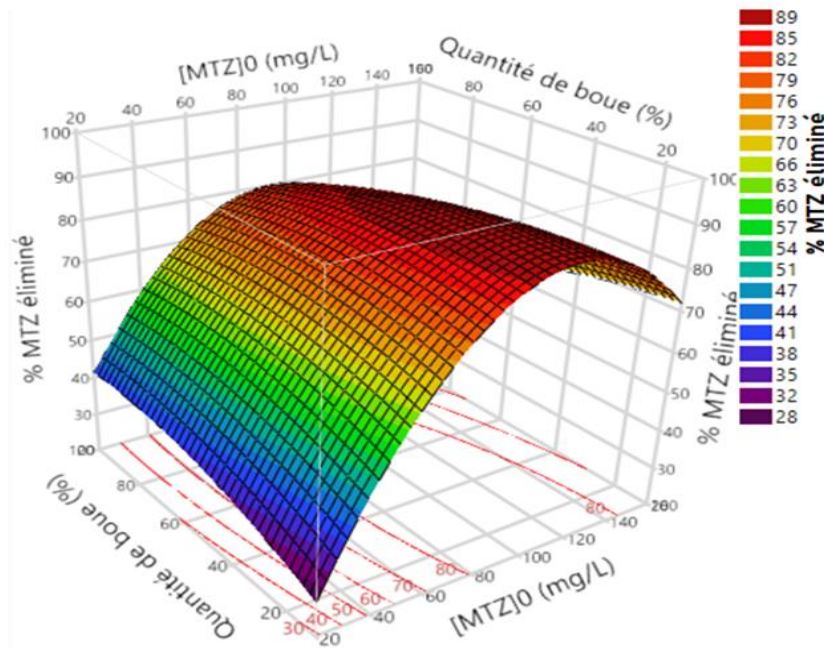


Figure III.13 : L'effet interactif de la concentration $[MTZ]_0$ et la dose de boue activée (à 0,6 mmol/L de Fe^{2+})

III.3.2.5. Optimisation du facteur opératoire pour PCM-EF

Pour déterminer les conditions optimales permettant d'atteindre un taux maximal d'élimination du Metronidazole (MTZ), une optimisation numérique a été réalisée à l'aide d'un logiciel basé sur la fonction de désirabilité. Les critères d'optimisation pour tous les facteurs étudiés ont été fixés dans leur domaine expérimental, tandis que l'objectif d'élimination du MTZ a été défini sur le critère de « maximisation ».

Selon les résultats présentés dans la figure III.14, basés sur le modèle quadratique proposé, les conditions optimales sont une concentration en Fe^{2+} de 0,8 mmol/L, une concentration initiale en MTZ ($[MTZ]_0$) de 100 mg/L, et une quantité de boue activée de 30 %. Ces paramètres permettent d'atteindre une élimination maximale prédite de 92,664 % selon le modèle. Ce rendement prédit est proche du rendement réel de 90,121 % (essai n° 4), ce qui confirme l'efficacité de la méthodologie de surface de réponse pour optimiser les paramètres opérationnels clés de l'élimination des antibiotiques par le procédé Bio-Electro-Fenton.

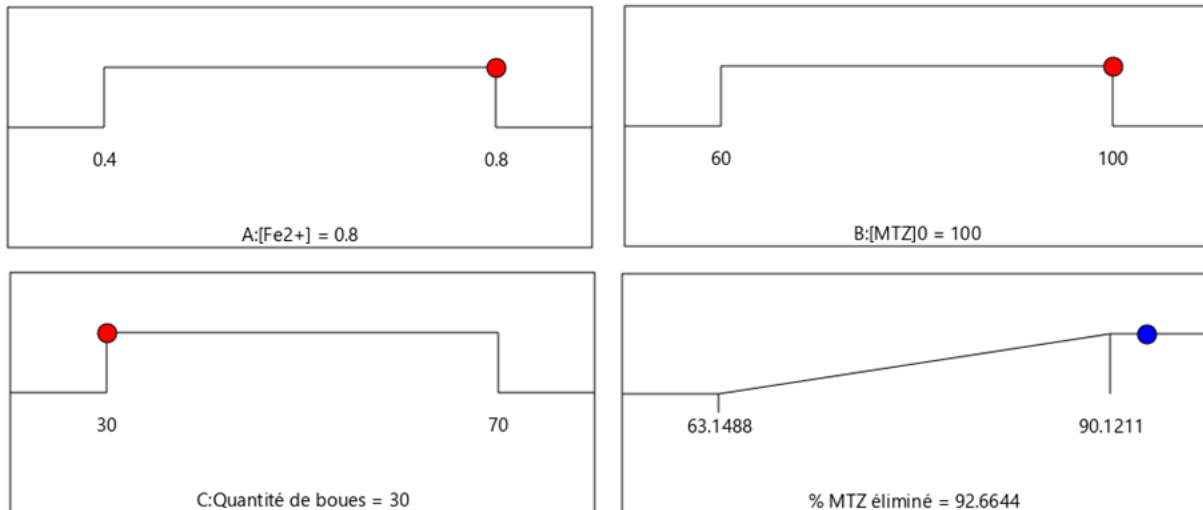


Figure III.14 : Conditions optimales obtenues par la MSR développée pour l'élimination du MTZ par PCM-EF

III.3.3. Croissance de micro-organismes actifs sur le feutre de carbone

Dans le cadre de l'optimisation du procédé Bio-Electro-Fenton (Bio-EF, la caractérisation de la croissance microbienne sur les électrodes est primordiale dans l'évaluation de l'efficacité du système. Cette partie explore la dynamique des micro-organismes actifs sur le feutre de carbone, un matériau essentiel à l'anode, et leur contribution à la dégradation du Metronidazole (MTZ).

L'inoculum utilisé, constitué de boues activées issues de la station d'épuration de Chlef, n'a pas été identifié taxonomiquement, mais son activité métabolique a été confirmée par la consommation d'acétate, la génération d'électrons, et la dégradation du MTZ dans la chambre cathodique.

Initialement, le système Bio-EF a opéré comme une Pile à Combustible Microbienne pour favoriser la formation et la maturité du biofilm sur l'anode. Le courant électrique produit, mesuré en volts, a servi d'indicateur de l'activité métabolique des micro-organismes, résultant de la décomposition du substrat acétate et de la génération subséquente d'électrons. Une fois le courant de sortie stabilisé, le système a été converti en une Cellule d'Electrolyse Microbienne (CEM-EF), aligné avec l'objectif principal de cette étude. Les performances ont été évaluées en mesurant la stabilité de l'élimination du MTZ sur des cycles d'une heure et de 24 heures. Toutefois, des études à long terme sont nécessaires pour une évaluation complète de la durabilité du système.

Les figures III.15a, III.15b, III.15c, et III.15d présentent des images photographiques réelles de l'électrode en feutre de carbone, illustrant l'évolution du biofilm au début et à la fin du fonctionnement du système BEF. Une analyse détaillée de ces images révèle les étapes suivantes :

- **État initial (Figure III.15a)** : La surface de l'électrode en feutre de carbone est propre et uniforme, avec les fibres de carbone clairement visibles et distinctes, indiquant l'absence initiale de colonisation microbienne.
- **États finaux (Figures III.15b, III.15c, III.15d)** : Après l'opération du système BEF, une formation de biofilm est observée. Les images montrent une couche microbienne dense et homogène, avec une colonisation complète des fibres de carbone, désormais entièrement recouvertes. Le biofilm mature présente un aspect visqueux et adhérent, caractéristique du développement de micro-organismes actifs. Ces observations confirment que la composante bio-électrochimique fonctionne efficacement et contribue activement au processus d'oxydation, en soutenant la production de bioélectricité et la régénération des réactifs de Fenton, tels que le H_2O_2 et le Fe^{2+} , essentiels à la dégradation du MTZ.

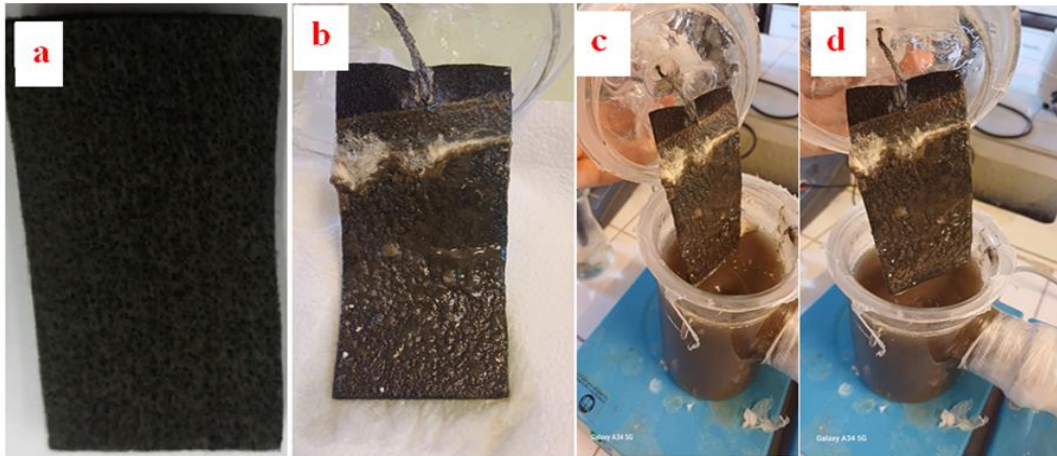


Figure III.15 : Images photographiques réelles de l'électrode en feutre de carbone : (a) l'électrode en feutre de carbone avant le début de l'opération de Bio-Electro-Fenton. (b), (c), (d) à la fin de l'opération Bio-EF

III.3.4. Mécanisme et voie de dégradation du MTZ par les radicaux hydroxyles

Sur la base des résultats de simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) présentés dans la figure III.16, le mécanisme de dégradation du Metronidazole (MTZ) par les radicaux hydroxyles dans les procédés Electro-Fenton (EF) et Bio-Electro-Fenton (BEF) suit plusieurs étapes mécanistiques distinctes.

L'attaque initiale résulte d'une oxydation radicalaire médiée, où les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) ciblent la liaison NO_2 , provoquant un clivage homolytique qui entraîne une N-dénitration et la formation d'acide nitrique (HNO_3). Cette étape est suivie par des réactions d'addition radicalaire séquentielle sur le cycle imidazole, les radicaux $\bullet\text{OH}$ attaquant progressivement différentes positions carbonées via des mécanismes d'addition radicalaire, aboutissant à la formation d'intermédiaires hydroxylés. La sensibilité des liaisons insaturées du cycle imidazole aux attaques radicalaires joue un rôle clé dans cette étape.

Une oxydation supplémentaire déclenche l'ouverture du cycle imidazole par des réactions en chaîne radicalaires, suivie d'une peroxylation en présence d' O_2 . La dégradation se poursuit par une décarboxylation oxydative, produisant de l'acide acétique (CH_3COOH), puis par des étapes d'oxydation radicalaire supplémentaires. Les phases finales de minéralisation impliquent une oxydation complète via des réactions en chaîne radicalaires, convertissant finalement les intermédiaires en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O), et acide nitrique (HNO_3) comme produits finaux.

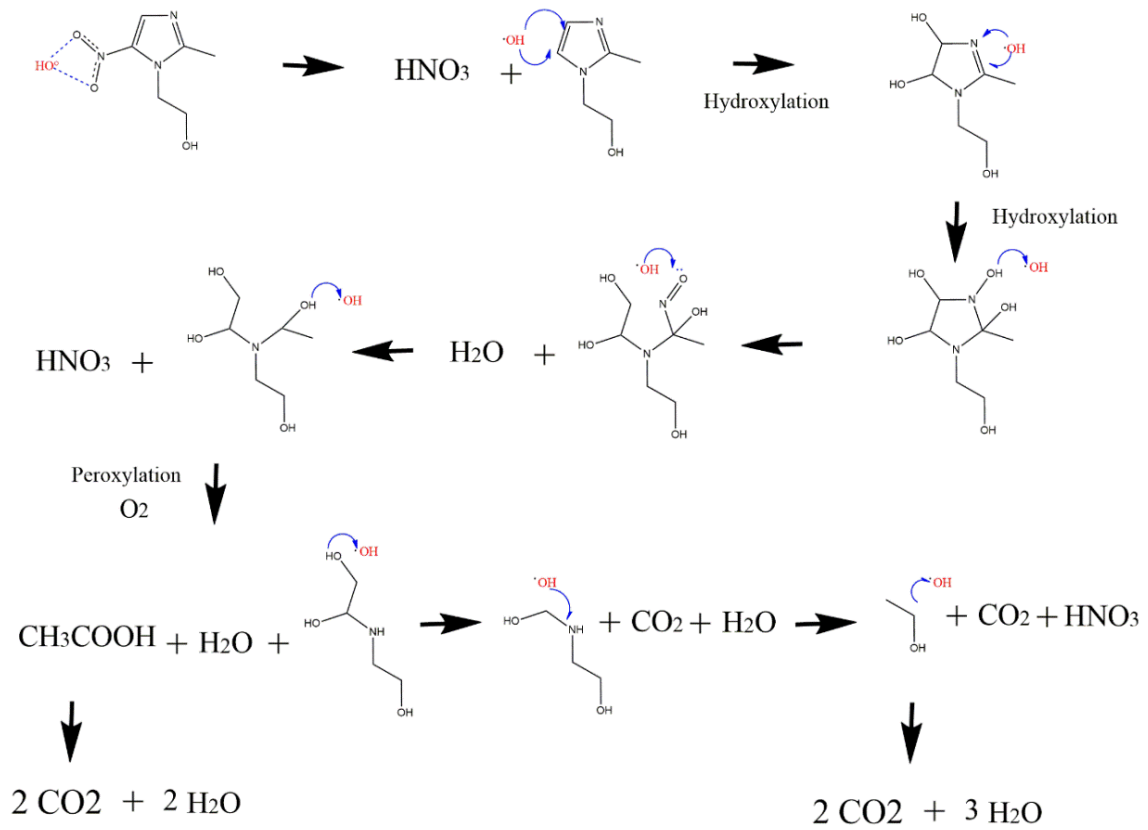


Figure III.16 : Mécanisme de dégradation du MTZ par les radicaux hydroxyles

III.3.5. Analyse Comparative des procédés biologiques, Electro-Fenton et Bio-Electro-Fenton pour l'élimination du métronidazole (MTZ)

Le tableau III.12 résumé la majorité des études de biotraitement, traitement électrochimique par électro-Fenton et le traitement couplé de les deux processus pour le l'élimination de MTZ antibiotique. On peut voir de ce tableau que cette analyse comparative met clairement en évidence que MTZ est plus récalcitrant au traitement biologique avec une efficacité limitée (27,4% à 34% maximum) après des temps de rétention très longs confirmant la nécessité des procédés alternatifs.

Le traitement par électro-fenton est donne une efficacité d'oxydation élevée pendant une heure d'électrolyse dans des conditions optimales mais s'accompagne une consommation de l'électricité et coût d'énergie élevés (dans notre 'étude environ 9,585 kWh/m³)

La combinaison séquentielle **EF-Bio** (Aboudalle et al. 2018) a permis d'éliminer environ 89 % du MTZ confirmant que le prétraitement électrochimique favorise et améliore la biodégradabilité. Malgré ces améliorations, cette combinaison reste énergivore et implique un processus multi-étages.

Un effet synergique entre ces deux technologies, où la combinaison hybride simultanée développé basés sur le couplage Bio-Electro-Fenton (CEM-EF et PEM-EF) constitue une approche alternative prometteuse. Ils permettent une élimination rapide et efficace du MTZ (85,7 % pour CEM-EF et 92,7 % pour PEM-EF.) Plus importante , la consommation d'énergie et les coûts ont été réduits de 98,04 % dans notre étude du système hybride CEM-EF De plus, le système PEM-EF tire parti de la production d'électricité par la pile microbienne, ce qui augmente encore son rendement énergétique

Tableau III.12 : Résumé des études sur les procédés biologiques, électro-Fenton et bio-électro-fenton pour l'élimination de MTZ antibiotique

Ordre de traitement	Dispositif et conditions expérimentales	Matrice	efficacité d'élimination	Référence
Biologique-membrane	-bioréacteur à membrane - Temps de rétention hydraulique (TRH) (24, 18, 12 et 6 h) -	eaux usées synthétiques (contenant des micropolluants mixtes)	27,4 % de MTZ éliminé	(Jiang et al. 2018)
Biologique	- Le traitement biologique consiste en un système conventionnel de bassin à boues activées (BA), comprenant des étapes de dénitrification ($V = 4000 \text{ m}^3$) et de nitrification ($V = 6100 \text{ m}^3$), suivies d'une sédimentation secondaire ($V = 6000 \text{ m}^3$) - Temps de rétention hydraulique (TRH) (6 h).	Les eaux usées domestiques	34 % de MTZ éliminé (28 ng.L^{-1})	(Verlicchi et al. 2013)
Biologique	- Les expériences été menée dans bioréacteur à boues activées conventionnel à flux continu de 81 L composé de réacteurs anoxiques et aérobies. à boues activées pendant 95 jours.	Eaux usées synthétiques (contenant des micropolluants mixtes)	Une dégradation partielle (12 à 27 %) du MTZ de (30 mg.L^{-1})	(Kanafin et al. 2021).
Electro-Fenton	-Réacteur électrochimique individuel (250 mL) -[MTZ] ₀ de (100,200,300 mg/L) -[Fe ²⁺] de (0.05, 01, 05,1mmol/L) -Densité de courant de (0.04, 0,07, 0.11, 0.22, 0.45 mA /Cm ²) -pH (2, 3, 5, 7,9] -Temps d'électrolyse :1h	Eaux usées synthétiques	-100 % de MTZ éliminé pendant 1h - 40% de MTZ éliminé pendant 135min -Conditions optimales : [MTZ] ₀ de 100mg/L , [Fe ²⁺] de 0.1mM, pH=3 et densité de courant 0.07 mA/Cm ²	(Aboudalle, et al. 2018)
Electro-Fenton	-Un compartiment rectangulaire en plexiglas de volume effectif de 200 mL. -[H ₂ O ₂] ₀ de (25, 40, 50, 75,100 mmol/L) - pH (2, 3, 4, 5,7] - Densité de courant de (10, 20, 30, 40 mA /Cm ²) - Temps d'électrolyse : 10,15 et 20 min	Eaux usées réel du métronidazole (DCO de (mg/L 26,7890, DBO5 de	- 62.6% de DCO éliminé et augmentation de la biodégradabilité -(DBO5/DCO de 0.17 à 0.45 dans	(Xia et al. 2019)

		4554.1 mg/L et DCO/DBO5 de 0.17)	des conditions optimales de (15 min, pH= 3, - [H ₂ O ₂] ₀ de 75 mmol/L et densité de 0.07 mA/Cm ²)	
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Une cellule électrochimique de 200 mL. - Débit d'O₂ de (0.1-0.5 L/min) - Intensité de courant de (0.1-0.5A) -[Fe²⁺] de (0.2 - 1mmol/L) - [MTZ]₀ de 100 mg/L - Temps d'électrolyse : 1h 	Eau usé synthétique	Dans les conditions optimales (0,282 L/min O ₂ , 0,213 A, 0,408 mmol/L Fe ²⁺), l'EF a atteint de % 87,429 MTZ éliminé, mais consomme énergie élevée 9,585 kWh/m ³ .	Notre étude (Fettah et al. 2025)
Electro-Fenton-biologique	<ul style="list-style-type: none"> -Une cellule électrochimique de 250 mL. - Densité de courant (.07 mA/Cm²) -[Fe²⁺] de (0.1 mmol/L) - [MTZ]₀ de 100 mg/L - Temps d'électrolyse : 1h -Biologique : traitement biologique par boue activée pendant 504 h. 	Eau usé synthétique	<ul style="list-style-type: none"> -Bio : 22 % de [MTZ] dégradé après 21 jours de traitement -(EF-Bio) : 89 % MTZ éliminé) augmentation de la biodégradabilité - DBO₅/DCO : 0.0 au début du traitement. - DBO₅/DCO : 0.4 après 1 h d'électrolyse - DBO₅/DCO : 0.6 après 2 h d'électrolyse 	(Aboudalle et al. 2018)
Bio-Electo-Fenton (CEM -EF)	<ul style="list-style-type: none"> - Bioréacteur de deux compartiments en glass de 600 mL. - Débit d'O₂ de (0.1-0.5 L/min) - Intensité de courant de (0.1-0.5A) -[Fe²⁺] de (0.2 - 1mmol/L) - [MTZ]₀ de 100 mg/L - Temps d'électrolyse : 1h 	Eau usé synthétique	Dans les conditions optimales (0,264 L/min O ₂ , 0,312 A, 0,589 mmol/L Fe ²⁺), le Bio(EF a atteint %	Notre étude (Fettah et al. 2025)

			85,678 de MTZ éliminé de % en 1 h, avec une faible énergie consommé de 0,1872 kWh/m ³ .	
Bio-Electro-Fenton (PEM -EF)	Bioréacteur de deux compartiments en glass de 600 mL. - [Fe ²⁺] de (0.2 - 1mmol/L) - [MTZ] ₀ de (10- 150 mg/L) - % de quantité de boue (10- 90%) - Temps d'électrolyse : 24h	Eau usé synthétique	92.664% lorsque Fe ²⁺ de 0.8 mmol/L, [MTZ] ₀ de 100mg/L et quantité de boue 30 % .	Notre étude

III.4. CONCLUSION

Les études menées dans ce chapitre mettent en évidence le potentiel des procédés Bio-Electro-Fenton (Bio-EF), Cellule d'Électrolyse Microbienne-Electro-Fenton (CEM-EF) et Pile à Combustible Microbienne-Electro-Fenton (PCM-EF) pour la dégradation efficace du métronidazole (MTZ), un polluant réfractaire, avec des taux d'élimination variant de 82,4 % à 94,9 % selon les conditions optimisées.

L'analyse initiale via un Plan Factoriel Complet (PFC) appliqué à un réacteur Bio-EF rectangulaire a permis de poser les bases d'une transition vers une configuration cylindrique, améliorant la distribution des flux électrochimiques. La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) basée sur un Plan Composite Centré (PCC) a révélé l'importance d'un équilibre entre le débit d'oxygène, l'intensité du courant et la concentration en Fe²⁺ pour maximiser la production de radicaux hydroxyles ([•]OH), tandis que la formation de biofilms dans le BEF a renforcé la stabilité métabolique.

Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis d'élucider les voies de dégradation du MTZ, offrant une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels.

Une comparaison des résultats entre le CEM-EF et l'EF classique, met en évidence des différences significatives. Concernant la consommation énergétique, le CEM-EF bénéficie d'un gain notable par rapport à l'EF, grâce à l'apport métabolique des micro-organismes qui

diminue la dépendance à une tension externe (0,2 - 0,8 V contre une tension plus élevée dans l'EF).

Cependant, l'EF offre une meilleure reproductibilité dans des systèmes contrôlés, tandis que le CEM-EF peut être affecté par la variabilité du biofilm. Ces résultats suggèrent que le CEM-EF est préférable pour une optimisation énergétique et une efficacité accrue, tandis que l'EF reste pertinent pour des applications nécessitant une stabilité opérationnelle.

Le tableau III.12, résumant les performances des procédés biologiques, Electro-Fenton (EF) et Bio-EF, souligne que le Bio-EF surpasse les approches purement biologiques en efficacité contre des taux inférieurs pour les procédés biologiques seuls, tout en intégrant des avantages énergétiques par rapport à l'EF classique.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette recherche s'inscrit dans le cadre générale du traitement des eaux usées industriels, en particulier les rejets de l'industrie pharmaceutiques spécialement les antibiotiques qui sont des molécules persistants toxiques et leur accumulation dans l'eau constitue comme une source majeure de problèmes environnementaux.

Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'élimination de metronidazole antibiotique en solution aqueuse. Cette substance est plus consommée dans le monde afin de les infections causées par des bactéries anaérobies et considéré comme polluant environnemental bio-réfractaire.

L'élimination a été effectué par une procédé hybride innovante combine les avantages du traitement biologique et procédé électrochimique d'oxydation avancé l'electro-fenton sous le nom le système bio-electro-fenton.

Notre intéresse à ce système (Bio-EF) a pour objectif principal de réduit de la consommation élevée d'énergie électrique par l'electro-fenton pour une dégradation et minéralisation complètes, ce qui est considéré comme solution alternative au traitement biologique qui est t inefficace pour éliminer les antibiotiques en raison de leur effet antibactérien et nécessite généralement un traitement long et des conditions rigoureusement respectées malgré ses avantages écologiques, son coût et ses exigences technologiques minimales avec la méthodologie des plans d'expériences a été adopté comme outil de modélisation et d'optimisation le processus.

La premier partie a pour but de bien comprendre le fonctionnement de système et testée sa viabilité, un plan factoriel complet à deux niveaux avec 4 facteurs y compris l'intensité du courant, la concentration en catalyseur Fe^{2+} , la concentration en H_2O_2 et un paramètre biologique la concentration en substrat d'acétate de sodium a été utilisé pour la modéliser de la dégradation du métronidazole en utilisant un bioréacteur Bio-EF rectangulaire comme conception initial. Les résultats de cette étude ont clairement montré :

- l'effet significatif des quatre facteurs opérationnels tels que l'intensité de l'intensité du courant, la concentration du réactif fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) et la concentration de l'acétate de sodium sur la dégradation du métronidazole.
- Le modèle obtenu a mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents facteurs.

- le modèle postulé est approprié vue la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,87$), impliquant que dans le domaine étudié en ce qui concerne la littérature avec une efficacité maximale de MTZ éliminé était supérieure à 90 %.

La deuxième partie de notre étude a été consacré sur une amélioration du réacteur bio-électro-fenton avec l'évaluation des deux concepts les plus courants (pile microbienne-EF) et (cellule d'électrolyse microbienne- EF) a été mené. L'optimisation a été effectuée en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR) selon le plan central composite à trois facteurs. Dans MSR méthodologie le système est optimisé et modélisé en forme quadratique.

1. Cellule d'électrolyse microbienne- EF

Dans ce processus trois paramètres opératoire ont été étudiés, l'intensité du courant, le débit d' O_2 et la concentration de catalyseur Fe^{2+} . Une étude comparative avec le procédé EF a également été menée pour évaluer les performances relatives et l'efficacité énergétique du BEF. En basant sur les résultats de l'ANOVA, la fiabilité des modèles quadratiques suggérés à travers de multiples paramètres, y compris les valeurs F (21,83 pour EF, 16,19 pour Bio-EF), des coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0,93$) et des valeurs de précision adéquates supérieures à 10 pour les deux processus.

Dans des conditions optimales, EF a atteint 87,429 % du MTZ éliminé (0,282 L/min O_2 , 0,213 A, 0,408 mmol/L Fe^{2+}), tandis que Bio-EF a démontré une efficacité comparable de 85,678 % (0,264 L/min O_2 , 0,312 A, 0,589 mmol/L Fe^{2+}).

La consommation d'énergie électrique des deux systèmes a été déterminée et, de manière significative, Bio-EF apparaît comme l'alternative durable supérieure, consommant 98,05 % d'énergie en moins (0,1872 kWh/m³) par rapport à l'EF classique (9,585 kWh/m³). Cette efficacité énergétique remarquable se traduit par des coûts d'exploitation considérablement réduits (0,006178 €/m³ pour Bio-EF contre 0,316305 €/m³ pour EF), soit une réduction des coûts de 98 %.

2. Pile microbienne - EF

L'efficacité de Bio-EF système combinant PEM et EF cathodique a été évalué en étudiant l'effet de 3 variable notamment la concentration du Fe^{2+} , la concentration initiale de MTZ et la quantité de boue activée ajoutée.

Les valeurs $P < 0,0001$ et F (38.76) ont démontré que le modèle d'acceptabilité global était significatif et que ce modèle a donné une valeur R^2 e égale à 97,21 %, ce qui a

confirmé sa validité. L'efficacité d'élimination du MTZ la plus élevée a été obtenue avec un Fe^{2+} de 0.8 mmol/L, $[\text{MTZ}]_0$ de 100mg/L et quantité de boue 30 % de 92.644%.

la simulation (DFT) a révélé que le mécanisme de dégradation est caractérisé par une voie complexe impliquant un mécanisme radical initié par des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), commençant par une N-dénitration suivie d'ajouts radicaux au cycle imidazole, conduisant à l'ouverture du cycle et aboutissant finalement à une minéralisation complète en CO_2 et H_2O et HNO_3 .

En conclusion, au cours des différentes expériences menées. Cette étude a démontré que le nouveau procédé intégré Bio-Electro-Fenton est une technologie alternative adaptée aux économies d'énergie et efficaces pour le MTZ et d'autres composés organiques réfractaires. De plus, les analyses statistiques des paramètres confirment la fiabilité du modèle quadratique, et la méthodologie de surface de réponse MSR est un outil utile et efficace pour la modélisation et l'optimisation des technologies de traitement des eaux usées.

Cette étude a été basée sur un composé pharmaceutique spécifique donc comme perspectives nous envisagerons en :

- Bien que la minéralisation du MTZ et Les intermédiaires ont été prédits par calcul (simulations DFT) mais n'ont pas été validés expérimentalement. L'utilisation des techniques analytiques avancées (par exemple, LC-MS/MS) sera incluse dans nos travaux futurs pour identifier et quantifier les sous-produits formés pendant le processus. Cela permettra de mieux comprendre les voies de dégradation ainsi que quantifier la minéralisation complète des antibiotiques en CO_2 et H_2O et en mesurant le carbone organique total (COT).
- Examiner comment ce procédé gère dans le traitement des effluents pharmaceutiques industriels réels complexes et multi-contaminés et étendre son efficacité dans le traitement des autres classes des contaminants industriels bio-réfractaire au-delà des composés pharmaceutiques.
- Caractériser les communautés microbiennes impliquées dans le biofilm pour mieux comprendre leur rôle dans la dégradation des polluants.
- Étudier le reste des facteurs qui affectent le processus Bio-EF que nous n'avons pas étudiés, la modélisation globale de système et estimer les coûts d'installation, d'exploitation et de maintenance pour l'évolutivité des conceptions de réacteurs Bio-EF au-delà de l'échelle du laboratoire.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelhamid, A. E., Selim, S. E., Meligi, G. A., Hussain, A. I., & Mabrouk, M. A. (2024). Antifouling ultrafiltration membranes based on acrylic fibers waste/nanochitosan for Congo red and crystal violet removal. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 6(4), 511-527. doi:<https://doi.org/10.1007/s42768-024-00208-z>.
- Abd-almohi, H. H., Alismaeel, Z. T., & M-Ridha, M. J. (2022). Broad-ranging review: configurations, membrane types, governing equations, and influencing factors on microbial desalination cell technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(12), 3241-3270. doi:<https://doi.org/10.1002/jctb.7176>
- Aboudalle, A., Djelal, H., Fourcade, F., Domergue, L., Assadi, A. A., Lendormi, T., ... & Amrane, A. (2018). Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: By-products monitoring and performance enhancement. *Journal of hazardous materials*, 359, 85-95. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.006>.
- Ahmad, A., Senaidi, A. S., Al-Rahbi, A. S., & Al-Dawery, S. K. (2023). Biodegradation of petroleum wastewater for the production of bioelectricity using activated sludge biomass. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 21(1), 133-142. doi:<https://doi.org/10.1007/s40201-022-00846-7>.
- Akhil, D., Lakshmi, D., Senthil Kumar, P., Vo, D. V. N., & Kartik, A. (2021). Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater. *Environmental chemistry letters*, 19(2), 1477-1507. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01152-0>.
- Alinasab, M., Navidjouy, N., Alizadeh, S., & Rahimnejad, M. (2025). Bio-electro-fenton system assisted with metal-organic framework for degradation of bis-phenol S in wastewater as an emerging contaminant. *Scientific Reports*, 15(1), 6475.
- Almería, R. D. (2023). Application of advanced integrated technologies (membrane and photo-oxidation processes) for the removal of cecs contained in urban wastewater. (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València), 222p.
- Almatouq, A., Babatunde, A. O., Khajah, M., Webster, G., & Alfodari, M. (2020). Microbial community structure of anode electrodes in microbial fuel cells and microbial electrolysis cells. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101140. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101140>.

- Amirdehi, Abbaszadeh. (2020). "A Microscale Approach to Optimizing the Performance of Microbial Fuel Cells A Microscale Approach to Optimizing the Performance of Microbial Fuel Cells." PhD theses in chemistry. Québec, Canada: LAVAL Univesity, 211p.
- Angioni, S., Millia, L., Bruni, G., Ravelli, D., Mustarelli, P., & Quartarone, E. (2017). Novel composite polybenzimidazole-based proton exchange membranes as efficient and sustainable separators for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 348, 57-65. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.084>.
- Annabi, C., Fourcade, F., Soutrel, I., Geneste, F., Floner, D., Bellakhal, N., & Amrane, A. (2016). Degradation of enoxacin antibiotic by the electro-Fenton process: optimization, biodegradability improvement and degradation mechanism. *Journal of environmental management*, 165, 96-105. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.018>.
- Arellano, M., Oturan, N., Pazos, M., Sanromán, M. Á., & Oturan, M. A. (2020). Coupling electro-Fenton process to a biological treatment, a new methodology for the removal of ionic liquids?. *Separation and Purification Technology*, 233, 115990. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115990>
- Arun, J., SundarRajan, P., Pavithra, K. G., Priyadharsini, P., Shyam, S., Goutham, R., ... & Pugazhendhi, A. (2024). New insights into microbial electrolysis cells (MEC) and microbial fuel cells (MFC) for simultaneous wastewater treatment and green fuel (hydrogen) generation. *Fuel*, 355, 129530. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129530>.
- Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). In situ production of hydrogen peroxide in a microbial fuel cell for recalcitrant wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(7), 1825-1840. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.5192>
- Basturk, I., Varank, G., Murat-Hocaoglu, S., Yazici-Guvenc, S., Can-Güven, E., Oktem-Olgun, E. E., & Canli, O. (2021). Simultaneous degradation of cephalexin, ciprofloxacin, and clarithromycin from medical laboratory wastewater by electro-Fenton process. *Journal of environmental chemical engineering*, 9(1), 104666. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104666>
- Beg, S. (Ed.). (2021). *Design of Experiments for Pharmaceutical Product Development: Volume I: Basics and Fundamental Principles*. Springer Nature.
- Belkheiri, D. (2013). Couplage d'un procédé électrochimique-traitement biologique pour la dégradation de la pollution par les antibiotiques application à la tétracycline et à la

- tylosine. Thèse de doctorat en génie des procédés. Alger Université des Sciences et de la Technologie, Houari Boumediène, 184P.
- Benkayba, W., El Karbane, M., El Kacemi, K., Arhoutane, M. R., Karrouchi, K., & Guessous, A. (2024). Study of tramadol removal from water by the electro-Fenton process coupled with biological post-treatment: kinetics and energetic evaluation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(20), 9260-9274. doi:<https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2228706>.
- Bhattacharya, S. (2021). Central composite design for response surface methodology and its application in pharmacy. In *Response surface methodology in engineering science*. IntechOpen. doi: [10.5772/intechopen.95835](https://doi.org/10.5772/intechopen.95835)
- Biffinger, J. C., Pietron, J., Bretschger, O., Nadeau, L. J., Johnson, G. R., Williams, C. C., ... & Ringeisen, B. R. (2008). The influence of acidity on microbial fuel cells containing *Shewanella oneidensis*. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(4), 900-905. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.07.034>
- Bouamra Fariza.(2018). Dephosphatation Des Eaux Par De Nouveaux Procédés. Thèse de doctorat en Génie de l'Environnement. Alger : Ecole Nationale Polytechnique,161p.
- Boudjeniba Bouzaouit- Nadia,(2016). Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de doctorat en Chimie Organique. ANNABA : Université Badji Mokhtar ,145p.
- Bradley, Stephen. (2019). "Exploring the Use of Microbial Fuel Cells for the Online Detection of Organic Micropollutants in Water." Thèse de doctorat en génie chimique. Bath, England, University of Bath,164p. <https://purehost.bath.ac.uk/ws/portalfiles/portal/189291410/Thesis.pdf>.
- Cailan Li, , Xiaoning Jia, Xia Zhao, Miao Xu, Yongjie Cai, Tong Wu, Jing Huang. (2023). "The Oxidation Efficiency and the Microbial Community Analysis of a Novel Bio-Electro-Fenton System with Fe@Co/GF Composite Cathode." *Separation and Purification Technology* 323(June): 124362. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124362>.
- Carboneras Contreras, M. B. (2019). Coupling electrochemical and biological processes to remove pesticides from polluted effluents. PhD theses in chemical engineering. University of Castilla La Mancha, 295p.
- Champavert, J. (2016). Développement d'électrodes modifiées et d'un bioréacteur électrochimique à flux continu pour une application aux biopiles microbiennes (Doctoral dissertation, Université Montpellier),224p

- Champigneux, P. (2018). Comprendre et optimiser les anodes microbiennes grâce aux technologies microsystèmes (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT),199p.
- Chia, M. Y., San Thiam, H., Leong, L. K., Koo, C. H., & Saw, L. H. (2020). Study on improvement of the selectivity of proton exchange membrane via incorporation of silicotungstic acid-doped silica into SPEEK. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(42), 22315-22323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.010>.
- Chibane, Hicham. (2013). "Contribution à l'optimisation Multi-Objectif Des Paramètres de Coupe En Usinage et Apport de l'analyse Vibratoire: Application Aux Matériaux Métalliques et Composites." Thèse de doctorat en mécanique. Université François Rabelais De Tours, 176p.
- Chmayssem, A. (2023). Développement d'un procédé électrochimique et de capteurs associés pour le traitement de perturbateurs endocriniens phénoliques dans les eaux (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR)).
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreatti, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358-371. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., & Fernández-González, C. (2019). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12(1), 102. doi: ; <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- Demir, A., Geçgel, C., & Gören, N. (2023). Electrochemical degradation of favipiravir (anti-viral) drug from aqueous solution: optimization of operating parameters using the response surface method. *Environmental Technology*, 44(28), 4334-4351. doi:<https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2091483>.
- Dhar, B. R., & Lee, H. S. (2013). Membranes for bioelectrochemical systems: challenges and research advances. *Environmental technology*, 34(13-14), 1751-1764. doi:<https://doi.org/10.1080/09593330.2013.822007>
- Dolatabadi, M., Świergosz, T., & Ahmadzadeh, S. (2021). Electro-Fenton approach in oxidative degradation of dimethyl phthalate-The treatment of aqueous leachate from landfills. *Science of the Total Environment*, 772, 145323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145323>
- Eskandari, P., Amarloo, E., Zangeneh, H., Rezakazemi, M., & Aminabhavi, T. M. (2023). Photocatalytic degradation of metronidazole and oxytetracycline by novel l-Arginine (C, N codoped)-TiO₂/g-C₃N₄: RSM optimization, photodegradation mechanism,

- biodegradability evaluation. *Chemosphere*, 337, 139282.doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139282>
- Fang, C., Megharaj, M., & Naidu, R. (2017). Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP) to degrade per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 20(2), 20170014.
- Fettah, N., Fares, C., Mahmoudi, L., Maamar, K., Rouane Hacene, O., Sameut Bouhaik, I., & Ahmad, A. (2025). Application of response surface methodology to optimise the Metronidazole antibiotic removal by a developing Bio-Electro-Fenton process. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-22.doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2025.2498595>.
- Fonseca Couto, Carolina, Lisete Celina Lange, and Miriam Cristina Santos Amaral. (2018). “A Critical Review on Membrane Separation Processes Applied to Remove Pharmaceutically Active Compounds from Water and Wastewater.” *Journal of Water Process Engineering* 26(October): 156–75. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.010>.
- Fudge, T., Bulmer, I., Bowman, K., Pathmakanthan, S., Gambier, W., Dehouche, Z., ... & Constantinou, A. (2021). *Microbial electrolysis cells for decentralised wastewater treatment: the next steps*. *Water*. doi: <https://doi.org/10.3390/w13040445>
- Academic
- Gupta, V., & Singhal, L. (2018). Antibiotics and antimicrobial resistance. In *Infectious Diseases and Your Health* (pp. 215-224). Singapore: Springer Singapore.
- Ganzenko, O., Trelu, C., Oturan, N., Huguenot, D., Pechaud, Y., van Hullebusch, E. D., & Oturan, M. A. (2020). Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. *Chemosphere*, 253, 126659.doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126659>
- Ganzenko, O., Trelu, C., Papirio, S., Oturan, N., Huguenot, D., van Hullebusch, E. D., ... & Oturan, M. A. (2018). Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological—advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21), 20283-20292.
- Ganzenko, O. (2016). Bio-electro-Fenton: optimization of electrochemical advanced oxidation process in the perspective of its combination to a biological process for the removal of pharmaceuticals from wastewater. (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).

- Ghanim, A. N., & Juda, Z. M. (2021). A Comparative Study on Phenolic Wastewater Treatment by Advanced Electrochemical Oxidation Processes. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 9(3), 667674. doi:<https://doi.org/10.47277/JETT/9>.
- Gheraout, D., Elboughdiri, N., Ghareba, S., & Salih, A. (2020). Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for disinfecting water—fresh perspectives. *Open Access Library Journal*, 7(4), 1-12. doi: [10.4236/oalib.1106257](https://doi.org/10.4236/oalib.1106257).
- Ghosh, S., Falyouna, O., Onyeaka, H., Malloum, A., Bornman, C., AlKafaas, S. S., ... & Khan, A. H. (2023). Recent progress on the remediation of metronidazole antibiotic as emerging contaminant from water environments using sustainable adsorbents: a review. *Journal of Water Process Engineering*, 51, 103405.
- Goupy Jacques et Lee Creighton.(2006). Introduction Aux Plans D'expériences. 3e édition: © Dunod, Paris, 2006© Bordas. ISBN 2 10 049744 8
- Habache Naima.(2022). Modélisation Et Optimisation De La Dégradation D'un Colorant Toxique Par Les Procèdes D'oxydation Chimique : Thermique Et Catalytique. Thèse De Doctorat En Génie Chimique. ANNABA: Université Badji Mokhtar, 162p.
- H. Mahdi, T. J., Mohammed, and J. A. Al-Najar, "Removal of tetracycline antibiotic from wastewater by Fenton oxidation process," *Engineering and Technology Journal*, Vol. 39, Part A, No. 02, pp. 260-267, 2021. doi: <https://doi.org/10.30684/etj.v39i2A.1915> M. H.
- Hadjer, BELBEL. (2023). "Dégradation d ' Un Colorant Organique Par Le Procédé d ' Oxydation Avancée Electrochimique « Electro-Fenton ». Thèse de doctorat en Chimie Analytique et Environnement. ANNABA: Universite Badji Mokhtar, 147p.
- Haji, I., Shueai Yahya, M., Rachidi, L., Warad, I., Zarrouk, A. M., Talidi, A., ... & Kaichouh, G. (2024). Bio-Electro-Fenton process: Application to the antiviral Ribavirin mineralization in aqueous medium. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 16(1), 79-99.
- Haji, I., Khachani, M., Rachidi, L., Kers, B., Chakchak, H., Bellaouchou, A., ... & Kaichouh, G. (2023). Hybrid bio-activated sludge-electro-Fenton system for a sustainable removal of cefuroxime sodium antibiotic in aqueous medium: optimization, biodegradability improvement and mechanism. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8(4), 1047-1065. doi:<https://doi.org/10.1007/s41204-023-00339-4>.
- Hakimu Nsubuga.(2019). Electrochemical advanced oxidation of selected pharmaceuticals and disinfection by products in water. PhD theses in Chemistry .Dahran,Saudi Arabia:King Fahd univercity of petrolum and minerals, 286p.

- Han, T. H., Sawant, S. Y., & Cho, M. H. (2017). Development of suitable anode materials for microbial fuel cells. In *Microbial Fuel Cell: A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts* (pp. 101-124). Cham: Springer International Publishing.
- Hany Abd El-Raheem, Hafsa Korri-Youssoufi, Rebeay Y. A. Hassan. Biofilm and the Electron Transfer Mechanism in Bioelectrochemical Systems. Kuppam Chandrasekhar; Satya Eswari Jujjavarapu. *Bio-Electrochemical Systems*, 1, CRC Press; Taylor and Francis, pp.65-91, 2022, 9781003225430. 10.1201/9781003225430-3 . hal-04299810
HAL
- Hassan, M., Olvera-Vargas, H., Zhu, X., Zhang, B., & He, Y. (2019). Microbial electro-Fenton: an emerging and energy-efficient platform for environmental remediation. *Journal of Power Sources*, 424, 220-244. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.112>
- Hasani, K., Peyghami, A., Moharrami, A., Vosoughi, M., & Dargahi, A. (2020). The efficacy of sono-electro-Fenton process for removal of Cefixime antibiotic from aqueous solutions by response surface methodology (RSM) and evaluation of toxicity of effluent by microorganisms. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(7), 6122-6139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.012>
- He, H., & Zhou, Z. (2017). Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(21), 2100-2131. doi: <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>
- Hena, S., Gutierrez, L., & Croué, J. P. (2020). Removal of metronidazole from aqueous media by *C. vulgaris*. *Journal of hazardous materials*, 384, 121400.
- Hiller, C. X., Hübner, U., Fajnorova, S., Schwartz, T., & Drewes, J. E. (2019). Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review. *Science of the Total Environment*, 685, 596-608. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.315>.
- Hou, B., Han, H., Zhuang, H., Xu, P., Jia, S., & Li, K. (2015). A novel integration of three-dimensional electro-Fenton and biological activated carbon and its application in the advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater. *Bioresource technology*, 196, 721-725. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.068>.
- Jiang, Q., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Price, W. E., Zhang, J., ... & Guo, W. (2018). Effect of hydraulic retention time on the performance of a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor system for micropollutants removal from municipal

- wastewater. *Bioresource technology*, 247, 1228-1232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.114>
- John, Juliana, Rinu Anna Koshy, Haribabu Krishnan, and Aswathy Asok. (2024). “Degradation of Aspirin in a Microbial Fuel Cell Powered Electro-Fenton System Using an Etched Graphite Felt Cathode.” *Electrocatalysis* 15(1): 143–58. doi:<https://doi.org/10.1007/s12678-023-00861-8>.
- Kacem, Sabrina Ben, Davide Clematis, Sourour Chaâbane Elaoud, and Marco Panizza. (2024). “Response Surface Methodology for Low-Energy Consumption Electro-Fenton Process for Xanthene Dye Electrochemical Degradation.” *Journal of Applied Electrochemistry* 54(9): 2095–2110. doi:<https://doi.org/10.1007/s10800-024-02087-y>.
- Kahoush, M., Behary, N., Cayla, A., & Nierstrasz, V. (2018). Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater. *Process Biochemistry*, 64, 237-247. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2017.10.003>.
- Kanafin, Y. N., Kakimov, Y., Adamov, A., Makhatova, A., Yeshmuratov, A., Pouloupoulos, S. G., ... & Arkhangelsky, E. (2021). The effect of caffeine, metronidazole, and ibuprofen on continuous flow activated sludge process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(5), 1370-1380. doi: [10.1002/jctb.6658](https://doi.org/10.1002/jctb.6658)
- Karabacakoğlu, B., & Karaduman, S. (2023). Efficient Removal of Reactive Textile Dye using Electro-Fenton Process: Response Surface Methodology Approach. doi: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3186375/v1>
- Karim Rouagdia. (2015). Analyse de la dynamique des charges à la surface des polymères isolants. Thèse de doctorat en Electrotechnique. Guelma: Université 8Mai 1945, 118p.
- Kato, S., & Kansha, Y. (2024). Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(39), 51064-51097. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34584-0>.
- Kaur, H., Hippargi, G., Pophali, G. R., & Bansiwali, A. K. (2019). Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater. In *Pharmaceuticals and personal care products: Waste management and treatment technology* (pp. 129-150). Butterworth-Heinemann. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00006-8>.
- Kebir, M., Bourzami, R., Nasrallah, N., Lebouachera, S. E. I., Dergal, F., Ladji, R., ... & Khezami, L. (2022). Pharmaceutical pollutants adsorption onto activated carbon: isotherm, kinetic investigations and DFT modeling approaches. *Comptes Rendus. Chimie*, 25(S2), 9-25. doi: <https://doi.org/10.5802/crchim.161>.

- Khalidi-Idrissi, A., Madinzi, A., Anouzla, A., Pala, A., Mouhir, L., Kadmi, Y., & Souabi, S. (2023). Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(10), 11719-11740. doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04867-z>.
- Khan, Z. U. H., Gul, N. S., Sabahat, S., Sun, J., Tahir, K., Shah, N. S., ... & Wu, J. (2023). Removal of organic pollutants through hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 267, 115564. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115564>
- Khataee, A., Kıranşan, M., Karaca, S., & Sheydaei, M. (2017). Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 196-204. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014>
- Khater, D., El-Khatib, K. M., Hazaa, M., & Hassan, R. Y. (2024). Activated sludge-based microbial fuel cell for bio-electricity generation. *Journal of Basic and Environmental Sciences*, 2(2), 63-73.
- Khorsandi, H., Movahedian, H., Bina, B., & Farrokhzadeh, H. (2011). Innovative anaerobic/upflow sludge blanket filtration bioreactor for phosphorus removal from wastewater. *Environmental technology*, 32(5), 499-506. doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.504235>
- Kirati Ouarda (2020). “ Etude expérimentale et optimisation des paramètres d'électrodéposition des couches minces Cobalt-Argent en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.”Thèse de doctorat en génie des procédés. Tlemcen:Universite Abou-Bekr Belkaid, 152p. Guelma:Université 8 Mai 1945,181p.
- Koch, N., Islam, N. F., Sonowal, S., Prasad, R., & Sarma, H. (2021). Environmental antibiotics and resistance genes as emerging contaminants: methods of detection and bioremediation. *Current research in microbial sciences*, 2, 100027. doi:<https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100027>.
- Kong, W., Li, Y., Zhang, Y., & Liu, H. (2023). Enhanced degradation of refractory organics by bioelectrochemical systems: a review. *Journal of Cleaner Production*, 423, 138675. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138675>.
- Kooijman, G., M. K. de Kreuk, C. Houtman, and J. B. van Lier. 2020. “Perspectives of Coagulation/Flocculation for the Removal of Pharmaceuticals from Domestic Wastewater: A Critical View at Experimental Procedures.” *Journal of Water Process*

- Engineering 34(February): 101161. doi <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101161>.
- Kumar, P., & Kuppam, C. (2020). Bioelectrochemical systems. In *Bioelectrochemical Systems* (pp. 83-130). Springer Singapore Singapore.
- Latha, A., R. Ganesan, L. Karthick, and L. Vadivukarasi. (2024). “Experimental Investigation on Treatment of Textile Dyeing Effluent by Novel Electro-Fenton Process Integrated with Laboratory-Scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor.” *Biomass Conversion and Biorefinery* 14(15): 18343–55. doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04524-y>.
- Li, B., Yan, Z. Y., Liu, X. N., Tang, C., Zhou, J., Wu, X. Y., ... & Yong, X. Y. (2019). Enhanced Bio-Electro-Fenton degradation of phenolic compounds based on a novel Fe–Mn/Graphite felt composite cathode. *Chemosphere*, 234, 260-268. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.054>
- Li, Shengnan, Tao Hua, Fengxiang Li, and Qixing Zhou. 2020. “Bio-Electro-Fenton Systems for Sustainable Wastewater Treatment: Mechanisms, Novel Configurations, Recent Advances, LCA and Challenges. An Updated Review.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 95(8): 2083–97.
- Li, S., Liu, Y., Ge, R., Yang, S., Zhai, Y., Hua, T., ... & Li, F. (2020). Microbial electro-Fenton: A promising system for antibiotics resistance genes degradation and energy generation. *Science of the Total Environment*, 699, 134160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122501>.
- Li, Xiaohu, Si Chen, Irimi Angelidaki, and Yifeng Zhang. 2018. “Bio-Electro-Fenton Processes for Wastewater Treatment: Advances and Prospects.” *Chemical Engineering Journal*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.052>.
- Li, X., Jin, X., Zhao, N., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2017a). Efficient treatment of aniline containing wastewater in bipolar membrane microbial electrolysis cell-Fenton system. *Water Research*, 119, 67-72. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.047>.
- Li, X., Jin, X., Zhao, N., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2017b). Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell. *Bioresource technology*, 228, 322-329. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.114>
- Li, Xiaohu, Irimi Angelidaki, and Yifeng Zhang. (2017c). “Salinity-Gradient Energy Driven Microbial Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide.” *Journal of Power Sources* 341: 357–65. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.030>.
- Lin, H. (2016). Removal of organic pollutants from water by electro-Fenton and electro-Fenton like processes (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).

- Linh, H. N., & Ho, H. T. N. (2020). Bio-Electro-Fenton: a novel method for treating leachate in Da Phuoc Landfill, Vietnam. *VNUHCM Journal of Science and Technology Development*, 23(1), 461-469. doi: [10.32508/stdj.v23i1.1736](https://doi.org/10.32508/stdj.v23i1.1736)
- Liu, Shu Hui, Guan Yi Chen, and Chi Wen Lin. 2024. "Optimized Microbial Fuel Cell-Powered Electro-Fenton Processes to Enhance Electricity and Bisphenol A Removal by Varying External Resistance and Electrolyte Concentrations." *Bioelectrochemistry* 160(July): 108782. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2024.108782>.
- Loutou Mohamed. Granulats à base de boues de phosphates : transformations thermiques, propriétés physiques et application. Chimie inorganique. Université de Toulon, 2015. Français. <NNT : 2015TOUL0016>. <tel-01662477>.
- Lozano, I., Pérez-Guzmán, C. J., Mora, A., Mahlkecht, J., Aguilar, C. L., & Cervantes-Avilés, P. (2022). Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*, 827, 154348. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154348>
- Maamar, K., Fares, C., Bouhaik, I. S., Mahmoudi, L., Muthanna, B., & Douani, M. (2023). Response surface methodology applied to Electro-Fenton process for degradation of red bemacid as textile dye model. *hazardous substances*, 2, 7-8.
- Madjene, F. (2019). Couplage des procédés photocatalytiques au traitement biologique pour la dégradation des effluents de l'industrie pharmaceutique. Thèse de doctorat en Génie des procédés. Alger: Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 143 P.
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2(5), 457-487.
- Marlina, E. (2019). Electro-Fenton for industrial wastewater treatment: A review. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 125, p. 03003). EDP Sciences.
- Matei, M.; Zaharia, R.; Petrescu, S.-I.; Radu-Rusu, C.G.; Simeanu, D.; Mierlit, ă, D.; Pop, I.M. Persistent Organic Pollutants (POPs): A Review Focused on Occurrence and Incidence in Animal Feed and Cow Milk. *Agriculture* 2023, 13, 873. Doi: <https://doi.org/10.3390/agriculture13040873> Academic
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (2016). Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. John Wiley & Sons.

- Mellal Tayeb. (2021). Optimisation par plans d'expériences du gonflement de réseaux de copolymère dans les solvants. Thèse de doctorat en Physique Des Polymères. TLEMCEM : Université Abou-Bekr Belkaid, 208p.
- Meng, X. (2018). The development of electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: From two-dimensional to three-dimensional (Doctoral dissertation, Dissertation. Georgia Institute of Technology. Atlanta, USA), 199p.
- Mkilima, T., Saspugayeva, G., Dakieva, K., Tussupova, Z., Zhaken, A., Kumarbekuly, S., ... & Khussainov, M. (2024). Enhancing slaughterhouse wastewater treatment through the integration of microbial fuel cell and Electro-Fenton systems: A comprehensive comparative analysis. *Journal of Water Process Engineering*, 57, 104743. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104743>.
- Moghaddam, A., Khayatan, D., Esmaeili Fard Barzegar, P., Ranjbar, R., Yazdani, M., Tahmasebi, E., ... & Tebyaniyan, H. (2023). Biodegradation of pharmaceutical compounds in industrial wastewater using biological treatment: a comprehensive overview. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(5), 5659-5696. doi:<https://doi.org/10.1007/s13762-023-04880-2>.
- Monteil, H., Oturan, N., Péchaud, Y., & Oturan, M. A. (2020). Efficient removal of diuretic hydrochlorothiazide from water by electro-Fenton process using BDD anode: a kinetic and degradation pathway study. *Environmental Chemistry*, 16(8), 613-621.
- Monteil, H., Pechaud, Y., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2018). A review on efficiency and cost effectiveness of electro-and bio-electro-Fenton processes: application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. *Chemical engineering journal*, 376, 119577. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.179>.
- Morone, A., Mulay, P., & Kamble, S. P. (2019). Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials. *Pharmaceuticals and personal care products: Waste Management and Treatment Technology*, 173-212. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00008-1>.
- Moteshaker, P. M., Rokni, S. E., Farnoodian, N., Mohassel Akhlaghi, N., Saadi, S., Ahmadidoust, G., & Yousefi, A. (2020). Application of response surface methodology for optimization of electrochemical process in metronidazole (MNZ) removal from aqueous solutions using stainless steel 316 (SS316) and lead (Pb) anodes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18(8), 20200055. doi:<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0055>

- Mousset, E., Trelu, C., Olvera-Vargas, H., Pechaud, Y., Fourcade, F., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical technologies coupled with biological treatments. *Current Opinion in Electrochemistry*, 26, 100668.
- Munoz-Cupa, C. (2023). Investigation Of Heavy Metal Removal From Synthetic Desalter Effluent Using a Two-Step Approach by Micellar-Enhanced Ultrafiltration and Microbial Fuel Cell (Doctoral dissertation, The University of Western Ontario (Canada)).
- Naaz, T., Sharma, K., Roy, A., Mathuriya, A. S., Yadav, V., Pandit, S., ... & Sharma, R. (2023). Simultaneous microbial electrochemical degradation of methyl orange and bioelectricity generation using coculture as anode inoculum in a microbial fuel cell. *Food and Chemical Toxicology*, 181, 114058. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.114058>.
- Nadais, H., Li, X., Alves, N., Couras, C., Andersen, H. R., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2018). Bio-electro-Fenton process for the degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 338, 401-410. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.014>.
- Nair, Abhilash T., Abhipsa R. Makwana, and M. Mansoor Ahammed. (2014). "The Use of Response Surface Methodology for Modelling and Analysis of Water and Wastewater Treatment Processes: A Review." *Water Science and Technology* 69(3): 464–78.
- Nasrollahi, Nazanin, Vahid Vatanpour, and Alireza Khataee. (2022). "Removal of Antibiotics from Wastewaters by Membrane Technology: Limitations, Successes, and Future Improvements." *Science of the Total Environment* 838(March): 156010. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156010>.
- Nasseh, I., Khodadadi, M., Khosravi, R., Beirami, A., & Nasseh, N. (2016). "Metronidazole removal methods from aquatic media: a systematic". *Ann Milit. Health Sci. Res*, 14, e13756.
- Nasseh, Negin, Behnam Barikbin, Lobat Taghavi, and Mohammad Ali Nasser. 2019. "Adsorption of Metronidazole Antibiotic Using a New Magnetic Nanocomposite from Simulated Wastewater (Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies)." *Composites Part B: Engineering* 159: 146–56. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.034>.
- Nidheesh, P. V., Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., Mousset, E., Olvera-Vargas, H., Trelu, C., ... & Oturan, M. A. (2023). Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(8), 887-913. doi:<https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074>.

- Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299, 1-15. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Noguera-Oviedo, K., & Aga, D. S. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of hazardous materials*, 316, 242-251. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.
- Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Buisson, D., & Oturan, M. A. (2016). A coupled bio-EF process for mineralization of the pharmaceuticals furosemide and ranitidine: feasibility assessment. *Chemosphere*, 155, 606-613. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.091>.
- Oliveira, V. B., M. Simões, L. F. Melo, and A. M.F.R. Pinto. (2013). “Overview on the Developments of Microbial Fuel Cells.” *Biochemical Engineering Journal* 73: 53–64. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.01.012>.
- Oturan, N., & Oturan, M. A. (2018). Electro-fenton process: Background, new developments, and applications. In *Electrochemical water and wastewater treatment* (pp. 193-221). Butterworth-Heinemann. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>.
- Paquini, L. D., Marconsini, L. T., Profeti, L. P. R., Campos, O. S., Profeti, D., & Ribeiro, J. (2023). An overview of electrochemical advanced oxidation processes applied for the removal of azo-dyes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 40(3), 623-653. doi:<https://doi.org/10.1007/s43153-023-00300-7>.
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical reviews*, 119(6), 3510-3673. doi: [10.1021/acs.chemrev.8b00299](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299)
- Popat, Amishi, P. V. Nidheesh, T. S. Anantha Singh, and M. Suresh Kumar. (2019). “Mixed Industrial Wastewater Treatment by Combined Electrochemical Advanced Oxidation and Biological Processes.” *Chemosphere* 237: 124419. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124419>.
- Pushpalatha, M., & Krishna, B. M. (2017). Electro-fenton process for waste water treatment a review. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*, 3(1), 439-451. Available online at: www.ijariit.com
- Rabiei, M., Farhadian, M., Solaimany Nazar, A. R., & Tangestaninejad, S. (2023). Integrated Electro-photo-Fenton process and visible light-driven TiO₂/rGO/Fe₂O₃ photocatalyst based on graphite cathode in the presence of iron anode for Metronidazole

- degradation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(1), 65-83. doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01760-4>
- Rafaqat, S., Ali, N., Torres, C., & Rittmann, B. (2022). Recent progress in treatment of dyes wastewater using microbial-electro-Fenton technology. *RSC advances*, 12(27), 17104-17137. doi: 0.1039/d2ra01831d
- Rahmani, A. R., Navidjouy, N., Rahimnejad, M., Alizadeh, S., Samarghandi, M. R., & Nematollahi, D. (2022). Effect of different concentrations of substrate in microbial fuel cells toward bioenergy recovery and simultaneous wastewater treatment. *Environmental Technology*, 43(1), 1-9. doi: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1772374>
- Rahmani, A. R., Navidjouy, N., Rahimnejad, M., Nematollahi, D., Leili, M., Samarghandi, M. R., & Alizadeh, S. (2020). Application of the eco-friendly bio-anode for ammonium removal and power generation from wastewater in bio-electrochemical systems. *Journal of Cleaner Production*, 243, 118589. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118589>.
- Ramírez-Díaz, Roberto Carlos, and Dorian Prato-Garcia. 2021. "Can Thermal Intensification Be Considered a Sustainable Way for Greening Fenton Processes?" *Journal of Environmental Management* 289(March): 112551. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112551>.
- Romero-Espinoza, O., Robles, I., Godínez, L. A., Rodríguez-González, V., & Martínez-Sánchez, C. (2024). Electro-Fenton degradation of diclofenac: study of the effect of the operating variables on degradation kinetics and the mineralization of the pollutant. *Journal of Applied Electrochemistry*, 54(8), 1699-1712. doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-024-02074-3>.
- Roslan, N. N., Lau, H. L. H., Suhaimi, N. A. A., Shahri, N. N. M., Verinda, S. B., Nur, M., ... & Usman, A. (2024). Recent advances in advanced oxidation processes for degrading pharmaceuticals in wastewater—a review. *Catalysts*, 14(3), 189. doi: <https://doi.org/10.3390/catal14030189>
- Roy, Sruthi V., Aryama Raychaudhuri, Manaswini Behera, and Remya Neelancherry. 2023. "Elimination of Pharmaceuticals from Wastewater Using Microbial Fuel Cell-Based Bio-Electro-Fenton Process." *Environmental Science and Pollution Research* (0123456789). doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28424-w>.
- Saadi, S., Motesaker, P. M., Rokni, S. E., Ahmadidoust, G., Farnoodian, N., & Yousefi, A. (2020). The electrochemical degradation of the metronidazole (MNZ) antibiotic using electrochemical oxidation on a stainless steel316 coated with beta lead oxide (SS316/β-

- PbO₂) anode. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18(4), 20190226.[doi:https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0226](https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0226)
- Saidulu, Duduku, Bramha Gupta, Ashok Kumar Gupta, and Partha Sarathi Ghosal. 2021. "A Review on Occurrences, Eco-Toxic Effects, and Remediation of Emerging Contaminants from Wastewater: Special Emphasis on Biological Treatment Based Hybrid Systems." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(4): 105282. [doi :https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105282](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105282).
- Smaali Anfel. (2023). *Dégradation Des Polluants Pharmaceutiques Par Un Procédé Like-Fenton-Optimisation Par La Méthodologie De Surface De Réponse (MSR) Etl'intelligence Artificielle (IA) - Couplage : Traitement Biologique-Like Fenton*. Thèse De Doctorat En Biotechnologie Et Environnement Intitulé. Ecole Nationale Supérieure De Biotechnologie Taoufik Khaznadar , 121p.
- Sathe, S. M., Chakraborty, I., Dubey, B. K., & Ghangrekar, M. M. (2022). Microbial fuel cell coupled Fenton oxidation for the cathodic degradation of emerging contaminants from wastewater: Applications and challenges. *Environmental Research*, 204, 112135. [doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112135](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112135)
- Sathya, P. M., Mohan, H., Park, J. H., Seralathan, K. K., & Oh, B. T. (2023). Applied potential assisted biodegradation of amoxicillin (AMX) using bacterial consortium isolated from a waste dump site. *Chemosphere*, 343, 140230.[doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140230](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140230)
- Sefrou Zeyneb. (2020). "Séparation Des Ions De Lanthane(III) Par La Technique De Point De Trouble. Optimisation Expérimentale Et Statistique."Thèse De Doctorat En *Chimie Analytique Et Environnement*. Tlemcen:Universite Abou-Bekr Belkaid, 152p.
- Seid-Mohammadi, Abdolmotaleb, Ghorban Asgarai, Zeinab Ghorbanian, and Abdollah Dargahi. (2020). "The Removal of Cephalexin Antibiotic in Aqueous Solutions by Ultrasonic Waves/Hydrogen Peroxide/Nickel Oxide Nanoparticles (US/H₂O₂/NiO) Hybrid Process." *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 55(8): 1558–68. [doi:https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1603241](https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1603241).
- Shabani, M., Younesi, H., Pontié, M., Rahimpour, A., Rahimnejad, M., & Zinatizadeh, A. A. (2020). A critical review on recent proton exchange membranes applied in microbial fuel cells for renewable energy recovery. *Journal of cleaner production*, 264, 121446.[doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121446](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121446)
- Shengnan Li, Tao Hua, Chung-Shin Yuan, Baikun Li, Xuya Zhu, Fengxiang Li. (2020). "Degradation Pathways, Microbial Community and Electricity Properties Analysis of

- Antibiotic Sulfamethoxazole by Bio-Electro-Fenton System.” *Bioresource Technology* 298(October 2019): 122501. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122501>.
- Shi, J., Jiang, J., Chen, Q., Wang, L., Nian, K., & Long, T. (2023). Production of higher toxic intermediates of organic pollutants during chemical oxidation processes: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(7), 104856. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104856>.
- Soltani, F., Navidjoui, N., Khorsandi, H., Rahimnejad, M., & Alizadeh, S. (2021). A novel bio-electro-Fenton system with dual application for the catalytic degradation of tetracycline antibiotic in wastewater and bioelectricity generation. *RSC advances*, 11(44), 27160-27173. doi: [10.1039/d1ra04584a](https://doi.org/10.1039/d1ra04584a)
- Soltani, F., Navidjoui, N., & Rahimnejad, M. (2022). A review on bio-electro-Fenton systems as environmentally friendly methods for degradation of environmental organic pollutants in wastewater. *RSC advances*, 12(9), 5184-5213. doi: [10.1039/d1ra08825d](https://doi.org/10.1039/d1ra08825d)
- Sun, W., Zhou, L., Liu, G., Zheng, Y., Zou, H., & Song, J. (2023). Enhanced electro-Fenton degradation of sulfamethazine using Co-based selenite modified graphite cathode via in-situ generation of $\bullet\text{OH}$. *Chemical Engineering Journal*, 463, 142419. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142419>
- Szpisják-Gulyás, N., Aws N. Al-Tayawi, Zs. H. Horváth, Zs. László, Sz. Kertész and C. Hodúr. (2023). “Methods for Experimental Design, Central Composite Design and the Box–Behnken Design, to Optimise Operational Parameters: A Review.” *Acta Alimentaria* 52(4): 521–37.
- Yankui Tang , Maozhong Yin , Weiwei Yang, Huilan Li , Yaxuan Zhong et al. (2019). “Emerging Pollutants in Water Environment: Occurrence, Monitoring, Fate, and Risk Assessment.” *Water Environment Research* 91(10): 984–91. Doi: [10.1002/wer.1163](https://doi.org/10.1002/wer.1163)
- Tremouli, A., Martinos, M., & Lyberatos, G. (2017). The effects of salinity, pH and temperature on the performance of a microbial fuel cell. *Waste and biomass valorization*, 8(6), 2037-2043. doi: [10.1007/s12649-016-9712-0](https://doi.org/10.1007/s12649-016-9712-0)
- Taoufik, N., Boumya, W., Achak, M., Sillanpää, M., & Barka, N. (2021). Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals. *Journal of Environmental Management*, 288, 112404. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112404>
- Thwaini, H. H., & Salman, R. H. (2023). Modification of electro-fenton process with granular activated carbon for phenol degradation–optimization by response surface methodology. *Journal of Ecological Engineering*, 24(9). doi:[10.12911/22998993/168411](https://doi.org/10.12911/22998993/168411).

- Viegas, R. M., Mestre, A. S., Mesquita, E., Machuqueiro, M., Andrade, M. A., Carvalho, A. P., & Rosa, M. J. (2022). Key factors for activated carbon adsorption of pharmaceutical compounds from wastewaters: A multivariate modelling approach. *Water*, 14(2), 166. doi: <https://doi.org/10.3390/w14020166>
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2013). Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed—Analysis of their respective contributions. *Science of the Total Environment*, 454, 411-425. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.044>.
- Waffo, L. C. M., Dikdim, J. M. D., Noumi, G. B., Sieliechi, J. M., Guessous, A., Echerfaoui, F., ... & Kaichouh, G. (2023). Investigation on Tenofovir Removal from Water by Electro-Fenton Process: Optimization of the Mineralization using Box-Behnken Design. *Biointerface Res Appl Chem*. doi:<https://doi.org/10.33263/BRIAC136>, 522.
- Wang, A. J., Liang, B., Li, Z. L., & Cheng, H. Y. (2019). Bioelectrochemistry stimulated environmental remediation (pp. 227-244). Singapore: Springer.
- Wang, D., Hu, J., Liu, B., Hou, H., Yang, J., Li, Y., ... & Xiao, K. (2021). Degradation of refractory organics in dual-cathode electro-Fenton using air-cathode for H₂O₂ electrogeneration and microbial fuel cell cathode for Fe²⁺ regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 412, 125269. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125269>.
- Wang, Xiang Qin, Chuan Ping Liu, Yong Yuan, and Fang bai Li. (2014) “Arsenite Oxidation and Removal Driven by a Bio-Electro-Fenton Process under Neutral PH Conditions.” *Journal of Hazardous Materials* 275: 200–209. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.003>.
- Wang, W., Wang, Q., Peng, Y., Papadakis, V. G., Goula, M. A., Li, X., ... & Yang, Z. (2024). Efficient degradation of methyl orange in wastewater via bio-electro-Fenton system: optimization, pathway investigation and process evaluation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 99(5), 1240-1249. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.7628>
- Wang, W., Lu, Y., Luo, H., Liu, G., Zhang, R., & Jin, S. (2018). A microbial electro-fenton cell for removing carbamazepine in wastewater with electricity output. *Water research*, 139, 58-65. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.066>

- Xia, Y., Zhang, Q., Li, G., Tu, X., Zhou, Y., & Hu, X. (2019). Biodegradability enhancement of real antibiotic metronidazole wastewater by a modified electrochemical Fenton. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 256-263. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.019>.
- Xu, P., Zheng, D., Xie, Z., Ma, J., Yu, J., & Hou, B. (2020). The mechanism and oxidation efficiency of bio-electro-Fenton system with Fe@ Fe₂O₃/ACF composite cathode. *Separation and Purification Technology*, 234, 116103. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116103>
- Xu, Peng, Hao Xu, and Zhou Shi. (2018). “A Novel Bio-Electro-Fenton Process with FeVO₄/CF Cathode on Advanced Treatment of Coal Gasification Wastewater.” *Separation and Purification Technology* 194(November 2017): 457–61. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.073>.
- Xu, W., Zou, R., Jin, B., Zhang, G., Su, Y., & Zhang, Y. (2022). The ins and outs of pharmaceutical wastewater treatment by microbial electrochemical technologies. *Sustainable Horizons*, 1, 100003. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.horiz.2021.100003>.
- Yan, W., Xiao, Y., Yan, W., Ding, R., Wang, S., & Zhao, F. (2019). The effect of bioelectrochemical systems on antibiotics removal and antibiotic resistance genes: a review. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1421-1437. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.128>.
- Yang, H., Zhou, M., Yang, W., Ren, G., & Ma, L. (2018). Rolling-made gas diffusion electrode with carbon nanotube for electro-Fenton degradation of acetylsalicylic acid. *Chemosphere*, 206, 439-446. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.027>
- Yang, K., Abu-Reesh, I. M., & He, Z. (2023). Enhancing organic contaminant degradation through integrating advanced oxidation processes with microbial electrochemical systems. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 4, 100075. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100075>.
- Yang, X., Zou, R., Tang, K., Andersen, H. R., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2021). Degradation of metoprolol from wastewater in a bio-electro-Fenton system. *Science of the Total Environment*, 771, 145385. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145385>.

- Yang, Z., Wu, S., Sun, H., Arhin, S. G., Papadakis, V. G., Goula, M. A., ... & Wang, W. (2022). Efficient degradation of organic compounds in landfill leachate via developing bio-electro-Fenton process. *Journal of Environmental Management*, 319, 115719. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115719>.
- Ye, Z. (2019). Processes and catalysts for the electrochemical removal of persistent organic micropollutants from urban wastewater at mild Ph. doi: <http://hdl.handle.net/2445/146562>.
- Yi Ta, Wang, and Ruei Shiang Wang. 2017. "A Bio-Electro-Fenton System Employing the Composite FePc/CNT/SS316 Cathode." *Materials* 10(2): 1–15. doi: [10.3390/ma10020169](https://doi.org/10.3390/ma10020169)
- Yong, X. Y., Gu, D. Y., Wu, Y. D., Yan, Z. Y., Zhou, J., Wu, X. Y., ... & Yong, Y. C. (2017). Bio-Electron-Fenton (BEF) process driven by microbial fuel cells for triphenyltin chloride (TPTC) degradation. *Journal of hazardous materials*, 324, 178-183. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.047>.
- Yousefi, V., Mohebbi-Kalhari, D., & Samimi, A. (2017). Ceramic-based microbial fuel cells (MFCs): A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(3), 1672-1690. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.054>.
- Yuan, G. E., Li, Y., Lv, J., Zhang, G., & Yang, F. (2017). Integration of microbial fuel cell and catalytic oxidation reactor with iron phthalocyanine catalyst for Congo red degradation. *Biochemical Engineering Journal*, 120, 118-124. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2017.01.005>.
- Zatadini, R., Ni'mah, A. F., Setiawan, Y., Pradita, A. L., Pratiwi, D. V., Syakirina, D., ... & Pramono, E. (2023). Improvement of Selectivity and Antifouling Properties of Chitosan-modified Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Protein Filtration. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 19(2), 210-222. doi: <https://dx.doi.org/10.20961/alchemy.19.2.72110.210-222>.
- Zhang, P., Zhang, S., Xu, M., Jiang, S., Ou, X., Wang, C., ... & Wu, C. (2025). Bio-electro-Fenton systems in wastewater treatment: Research progress and prospects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118959. doi: [doi://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.118959](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.118959).
- Zhang, Y., Wang, Y., & Angelidaki, I. (2015). Alternate switching between microbial fuel cell and microbial electrolysis cell operation as a new method to control H₂O₂ level in Bioelectro-Fenton system. *Journal of Power Sources*, 291, 108-116. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.020>.

- Zhao, Huanhuan, and Chui Hua Kong. 2018. "Elimination of Pyraclostrobin by Simultaneous Microbial Degradation Coupled with the Fenton Process in Microbial Fuel Cells and the Microbial Community." *Bioresource Technology* 258(March): 227–33. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.012>.
- Zhu, L., Lin, X., Di, Z., Cheng, F., & Xu, J. (2024). Occurrence, risks, and removal methods of antibiotics in urban wastewater treatment systems: a review. *Water*, 16(23), 3428.
- Zou, R., Angelidaki, I., Yang, X., Tang, K., Andersen, H. R., & Zhang, Y. (2020). Degradation of pharmaceuticals from wastewater in a 20-L continuous flow bio-electro-Fenton (BEF) system. *Science of the Total Environment*, 727, 138684. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138684>.
- Zou, Rusen, Irimi Angelidaki, Biao Jin, and Yifeng Zhang. 2020. "Feasibility and Applicability of the Scaling-up of Bio-Electro-Fenton System for Textile Wastewater Treatment." *Environment International* 134(November 2019): 105352. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105352>.
- Zwane, B. N. (2022). Electrochemical Advanced Oxidation of Pharmaceutical Organic Pollutants in Water on Tungsten Trioxide and Sub-Stoichiometric Titanium Oxide Substrates: Degradation, Kinetics and Intermediate Products Studies. Thèse de doctorat en chimie .University of Johannesburg (South Africa),187P.

Annexes

ANNEXES

Annexe 1 : Les caractéristiques d'anode et membrane échangeuse

Tableau 1: Caractéristiques d'anode

Caractéristiques	Anode
Nature	Feutre de carbone
Dimensions utilisés (Cm)	-7× 6,5 × 0,4 - (10 × 4 × 0,4) - (6× 3,5 × 0,4)
Densité	70 - 600
Epaisseur (mm)	4
Teneur en carbone (%)	≥ 90
Aire de surface spécifique (m ² /g)	≥ 1500
Taille de grain (mm)	-

Tableau 2: Caractéristiques de la membrane échangeuse

Spécification techniques	CMI-7000
	Feuille unique
Fonctionnalité	Membrane échangeuse de cations à acide fort
Polymère Structure	Gel de polystyrène réticulé avec du divinylbenzène
Groupe fonctionnel	Acide sulfonique
Couleur	Marron
Épaisseur standard (mm)	0,45 ± 0,025
Résistance électrique (Ohm.cm ²) NaCl 0,5 mol/L	< 30
Densité de courant maximale (Ampère/m ²)	< 500
Capacité d'échange totale (meq/g)	1,6 ± 0,1
Stabilité thermique (°C)	90
Range de stabilité chimique (pH)	1- 10
Procédure de préconditionnement	Immergez la membrane dans la solution d'application ou dans une solution de NaCl à 5 % pendant 12 ou 24 heures pour permettre l'hydratation et l'expansion de la membrane
Stockage	Conserver à température ambiante et à faible humidité dans un récipient hermétique scellé. La période de stockage ne doit pas dépasser un ans.

Annexe 2 : Suivi de la dégradation de Métronidazole par UV-Vis

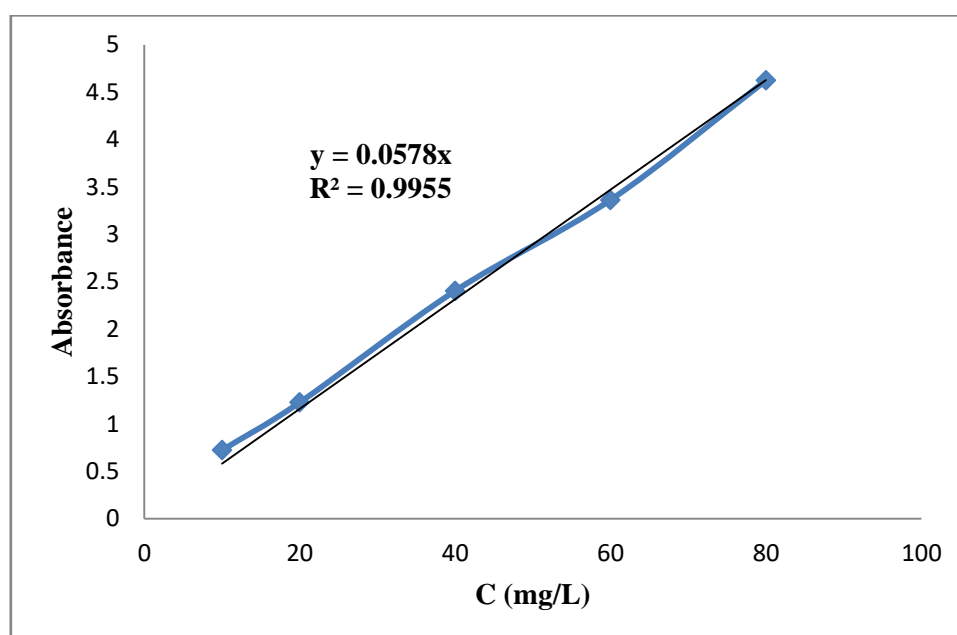


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de MTZ antibiotique

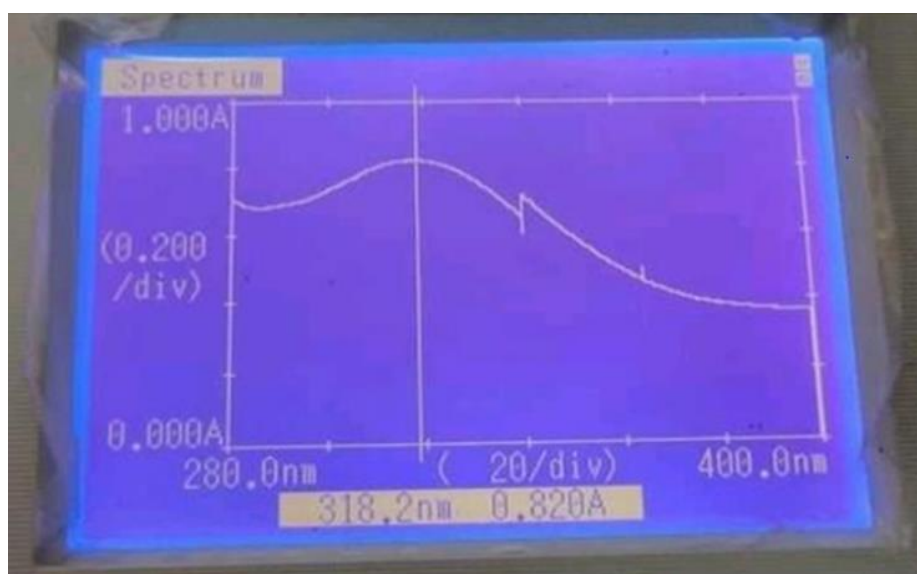


Figure 2 : Spectre d'absorption du MTZ

Annexe 3 : Application du Plant Composite Centrale Pour la Dégradation Électrochimique de Métronidazole par Electro-Fenton

1. Procédure de dégradation par Electro-Fenton

La dégradation du métronidazole (MTZ) par l'électro-fenton a été réalisée dans un réacteur discontinu contenant 200 mL de solution de MTZ à température ambiante. La plaque de fer (6 × 4 × 0.5 Cm) a servi d'anode et le graphite de (6 × 3.5 × 0.4 Cm) comme cathode.

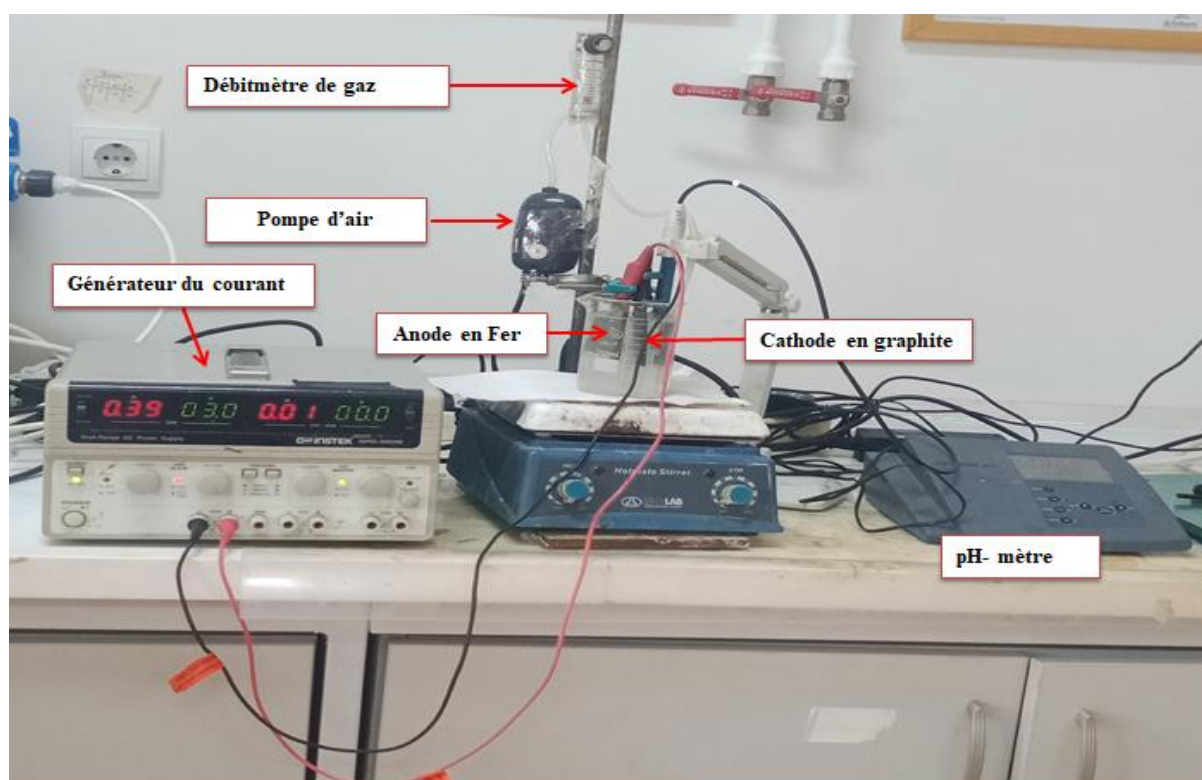


Figure 1. Le dispositif expérimental du procédé électro-fenton.

Tableau 1. Niveaux et valeurs codées de quatre variables indépendantes

Variables indépendantes	Unité	Symbole codé	Valeurs des niveaux codés				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Intensité du courant	A	X_1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Débit d' O_2	L/min	X_2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Temp d'électrolyse	min	X_3	30	60	75	90	120
$[MTZ]_0$	mg/L	X_4	10	40	50	60	90

Résultats et discussion**Tableau 2.** Matrice d'expérience et résultats obtenue de MTZ éliminé

n=exp	Intensité du courant	Débit d'O ₂	Temps d'électrolyse	[MTZ] ₀	% MTZ éliminé
1	-1	-1	-1	-1	84.8183
2	1	-1	-1	-1	88.5813
3	-1	1	-1	-1	81.3581
4	1	1	-1	-1	85.9862
5	-1	-1	1	-1	77.5278
6	1	-1	1	-1	77.0727
7	-1	1	1	-1	79.0425
8	1	1	1	-1	78.7263
9	-1	-1	-1	1	90.1096
10	1	-1	-1	1	92.0992
11	-1	1	-1	1	50.0577
12	1	1	-1	1	80.4787
13	-1	-1	1	1	78.0576
14	1	-1	1	1	77.6181
15	-1	1	1	1	79.561
16	1	1	1	1	79.2605
17	-2	0	0	0	67.0242
18	2	0	0	0	80.1119
19	0	-2	0	0	85.9862
20	0	2	0	0	81.7253
21	0	0	-2	0	85.3092
22	0	0	2	0	73.501
23	0	0	0	-2	79.5657
24	0	0	0	2	81.436
25	0	0	0	0	86.3668
26	0	0	0	0	86.1592
27	0	0	0	0	85.6401
28	0	0	0	0	86.5744
29	0	0	0	0	86.263
30	0	0	0	0	87.8201

Tableau 3. Adéquation des modèles proposés

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F – valeur Manque d'ajustement	P-valeur De Manque d'ajustement	R ²	R ² ajusté	R ² prédit	Remarque
Linéaire	1351.69	20	67.58	126.45	< 0.0001	0.2488	0.1286	-0.0662	
2FI	705.73	14	50.41	94.31	< 0.0001	0.6071	0.4003	-0.2272	
Quadratique	392.19	10	39.22	73.38	< 0.0001	0.7810	0.5766	-0.2568	Suggéré
Cubique	60.69	2	30.34	56.77	0.0004	0.9649	0.8544	-6.0223	Alaisé
Erreur pure	2.67	5	0.5345						

Tableau 4. Résultats de l'analyse de variance pour la suppression du MTZ

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F – valeur	P-valeur	Coefficients estimé	Remarques
Modèle	1408.03	14	100.57	3.82	0.0072		Significatif
X ₁ – I	178.57	1	178.57	6.78	0.0199	+2.73	Significatif
X ₂ – Débit d'O ₂	149.68	1	149.68	5.69	0.0307	-2.50	Significatif
X ₃ - Temps	113.23	1	113.23	4.30	0.0557	-1.82	In-significatif
X ₄ -[MTZ] ₀	7.05	1	7.05	0.2676	0.6125	-0.3831	In-significatif
X ₁ X ₂	54.67	1	54.67	2.08	0.1701	+1.85	In-significatif
X ₁ X ₃	111.90	1	111.90	4.25	0.0570	-2.64	In-significatif
X ₁ X ₃	36.15	1	36.15	1.37	0.2595	+1.50	In-significatif
X ₂ X ₃	256.34	1	256.34	9.74	0.0070	+4.00	Significatif
X ₂ X ₄	130.19	1	130.19	4.95	0.0419	-2.85	Significatif
X ₃ X ₄	56.73	1	56.73	2.15	0.1628	+1.88	In-significatif
X ₁ ²	290.31	1	290.31	11.03	0.0047	-3.39	Significatif
X ₂ ²	16.93	1	16.93	0.6430	0.4351	-0.8188	In-significatif
X ₃ ²	75.11	1	75.11	2.85	0.1119	-0.7863	In-significatif
X ₄ ²	49.92	1	49.92	1.90	0.1887	-0.3596	In-significatif
Constante		1				+85.96	
Résiduel	394.86	15	26.32				
Manque d'ajustement	392.19	10	39.22	73.38	< 0.0001		
Erreur pure	2.67	5	0.5345				
Totale	1802.89	29					
Autres indicateurs statistiques	R²	R² ajusté	Précision adéquate	Erreur standard			
	0.7810	0.5766	8.94	5.13			

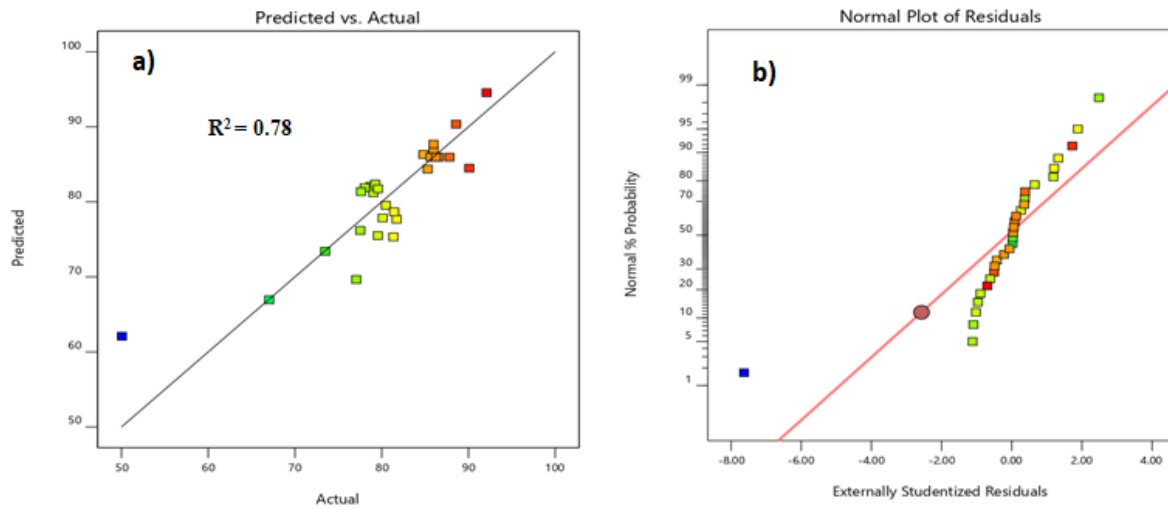


Figure 2. : Représentations graphiques pour l'élimination du MTZ (a) Comparaison des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles, (b) Diagramme de distribution de la probabilité normale des résidus

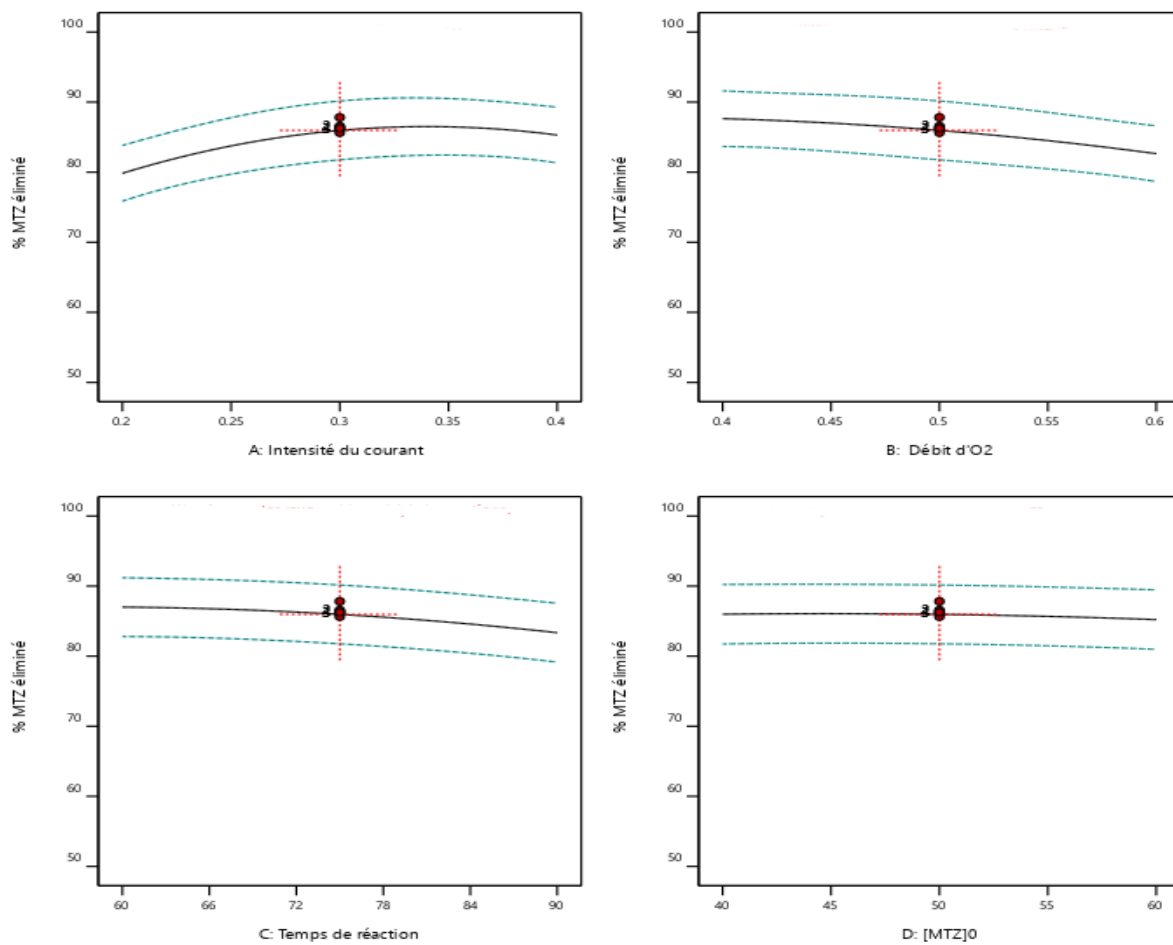


Figure 3. Effet individuel des variables indépendantes

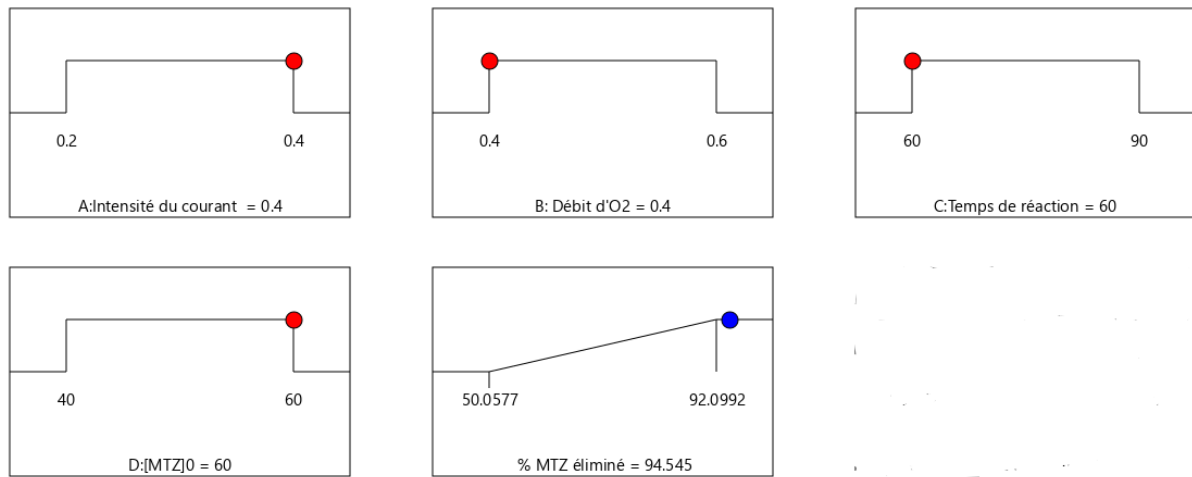


Figure 4. Valeur des conditions optimales pour MTZ éliminé

Annexe 4 : Optimisation des conditions opératoires du procédé Electro-fenton pour l'élimination du MTZ antibiotique

1. Electro-Fenton Procédure

Les expériences d'électro-Fenton ont été effectués dans un réacteur électrochimique individuel discontinue de 200ml avec des électrodes feutre de carbone de (6 ×3.5 × 0.4 Cm) comme anode et plaque de de graphite de (6 ×3.5 × 0.4 Cm) comme cathode.

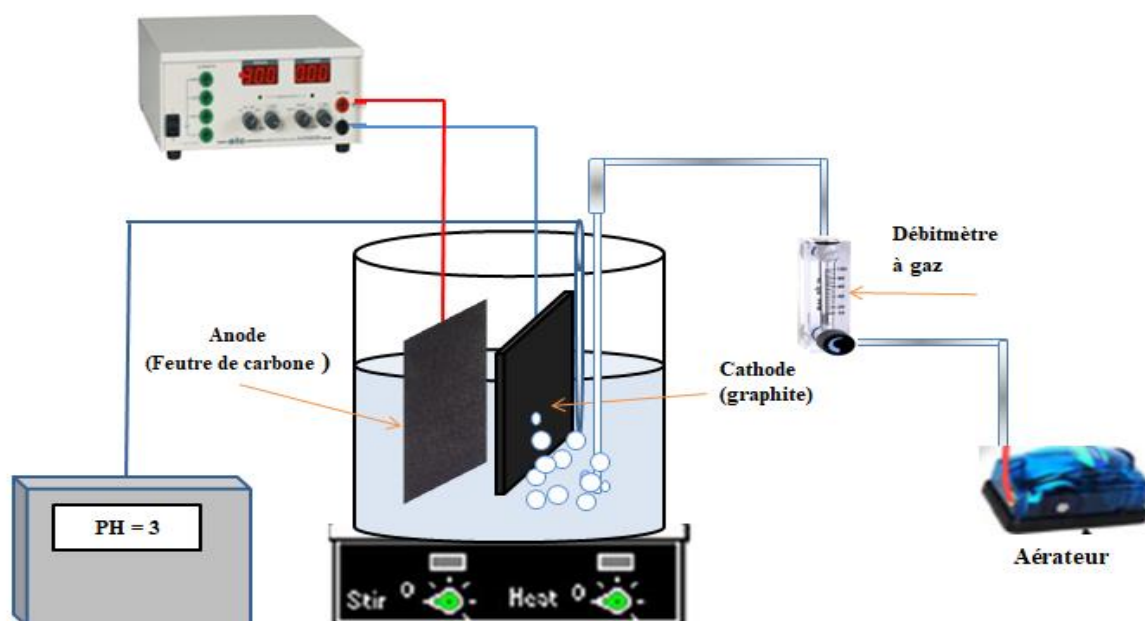


Figure 1. Dispositif expérimental pour l'élimination du MTZ

Tableau 1. Niveaux et valeurs codées de quatre variables indépendantes

Variables indépendantes	Unité	Symbole codé	Valeurs des niveaux codés				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Débit d' O ₂	L/min	X ₁	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Intensité du courant	A	X ₂	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
[Fe ²⁺]	min	X ₃	0.2	0.4	0.6	0.8	1
[MTZ] ₀	mg/L	X ₄	10	60	80	100	150

Résultats et discussion**Tableau 2.** Matrice d'expérience et résultats obtenue de MTZ éliminé

n=exp	Débit d'O ₂	Intensité du courant	[Fe ²⁺]	[MTZ] ₀	% MTZ éliminé
1	-1	-1	-1	-1	77.7682
2	1	-1	-1	-1	73.8995
3	-1	1	-1	-1	73.6047
4	1	1	-1	-1	77.781
5	-1	-1	1	-1	71.0496
6	1	-1	1	-1	73.5294
7	-1	1	1	-1	60.3338
8	1	1	1	-1	70.1269
9	-1	-1	-1	1	83.6332
10	1	-1	-1	1	77.669
11	-1	1	-1	1	82.1107
12	1	1	-1	1	81.0727
13	-1	-1	1	1	73.9039
14	1	-1	1	1	73.7504
15	-1	1	1	1	73.4864
16	1	1	1	1	73.37
17	-2	0	0	0	73.7341
18	2	0	0	0	70.4839
19	0	-2	0	0	75.8254
20	0	2	0	0	73.3646
21	0	0	-2	0	85.013
22	0	0	2	0	73.3849
23	0	0	0	-2	53.4602
24	0	0	0	2	76.9977
25	0	0	0	0	83.2396
26	0	0	0	0	81.4446
27	0	0	0	0	80.9689
28	0	0	0	0	79.2405
29	0	0	0	0	82.3421
30	0	0	0	0	78.8404

Tableau 3. Adéquation des modèles proposés

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F – valeur de manque d’ajustement	P-valeur de manque d’ajustement	R ²	R ² ajusté	R ² prédit	Remarque
Linéaire	592.89	20	29.64	10.03	0.0089	0.5222	0.4458	0.2179	
2FI	488.33	14	34.88	11.80	0.0065	0.6044	0.3963	0.2438	
Quadratique	37.92	10	3.79	1.28	0.4133	0.9586	0.9199	0.7902	Suggéré
Cubique	3.44	2	1.72	0.5817	0.5928	0.9857	0.9407	0.2921	Alaisé
Erreur pure	14.77	5	2.95						

Tableau 4. Résultats de l'analyse de variance pour MTZ éliminé

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyenne	F - valeur	P-valeur	Coefficients estimé	Remarques
Modèle	1219.20	14	87.09	24.79	< 0.0001		Significatif
X ₁ – Débit d'O ₂	0.0592	1	0.0592	0.0169	0.8984	-0.0497	In-significatif
X ₂ – I	13.86	1	13.86	3.95	0.0656	-0.7599	In-significatif
X ₃ - [Fe ²⁺]	275.03	1	275.03	78.28	< 0.0001	-3.39	Significatif
X ₄ -[MTZ] ₀	375.29	1	375.29	106.82	< 0.0001	+3.04	Significatif
X ₁ X ₂	25.81	1	25.81	7.35	0.0161	+1.27	Significatif
X ₁ X ₃	21.85	1	21.85	6.22	0.0248	+1.17	Significatif
X ₁ X ₃	24.63	1	24.63	7.01	0.0183	-1.24	Significatif
X ₂ X ₃	17.05	1	17.05	4.85	0.0437	-1.03	Significatif
X ₂ X ₄	14.98	1	14.98	4.27	0.0566	+0.9677	In-significatif
X ₃ X ₄	0.2404	1	0.2404	0.0684	0.7972	-0.1226	In-significatif
X ₁ ²	141.02	1	141.02	40.14	< 0.0001	-2.32	Significatif
X ₂ ²	75.53	1	75.53	21.50	0.0003	-1.70	Significatif
X ₃ ²	7.80	1	7.80	2.22	0.1568	-0.5452	In-significatif
X ₄ ²	376.54	1	376.54	107.18	< 0.0001	-1.29	Significatif
Constante		1				+80.91	
Résiduel	52.70	15	3.51				
manque d’ajustement	37.92	10	3.79	1.28	0.4133		
Erreur pure	14.77	5	2.95				
Totale	1271.90	29					
Autres indicateurs statistiques	R ²	R ² ajusté	Précision adéquate		Erreur standard		
	0.9586	0.9199	23.44		1.87		

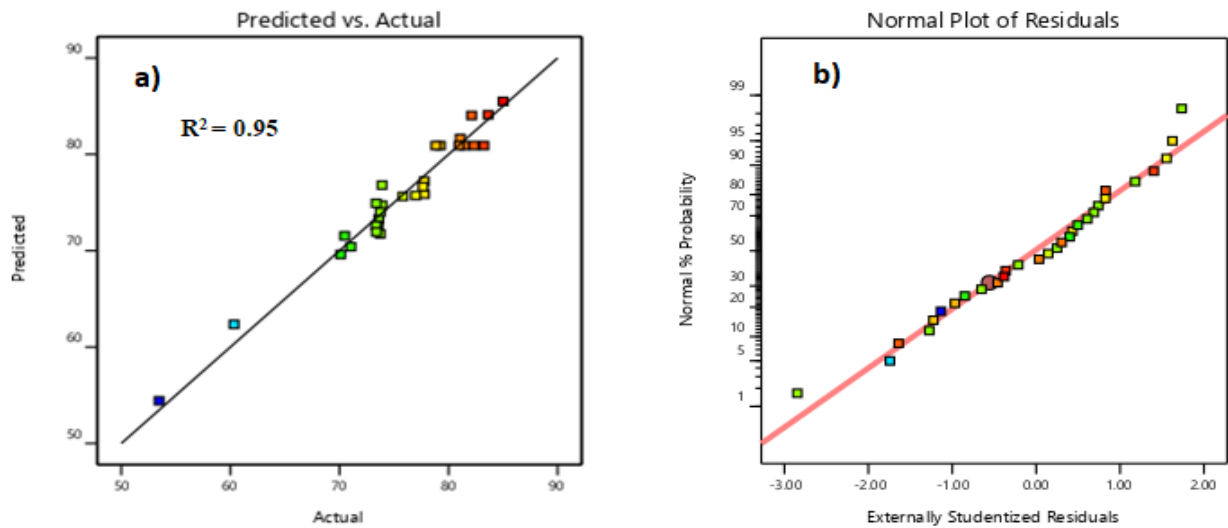


Figure 2. : Représentations graphiques pour l'élimination du MTZ (a) Comparaison des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles, (b) Diagramme de distribution de la probabilité normale des résidus

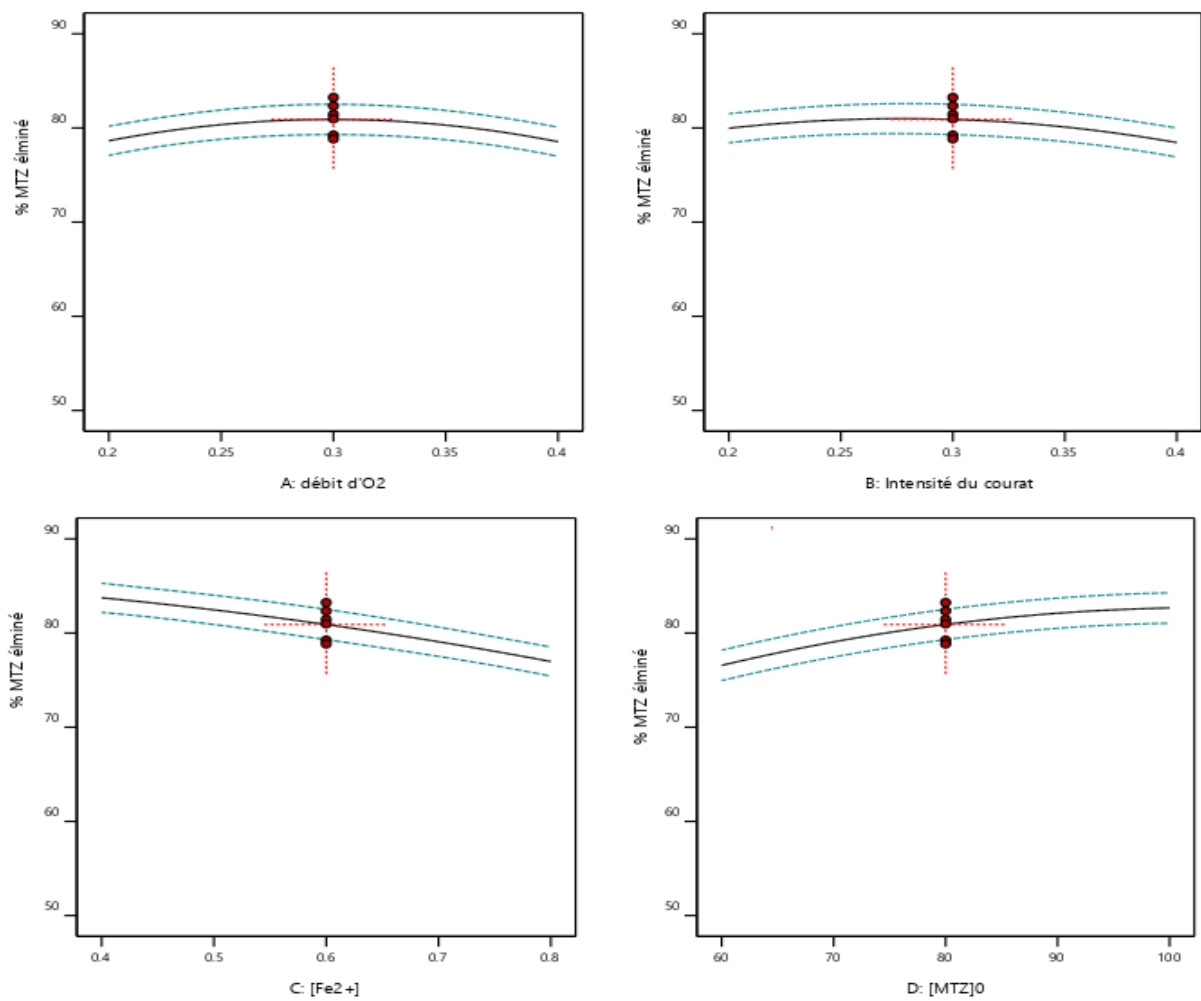


Figure 3. Effet individuel des variables indépendantes

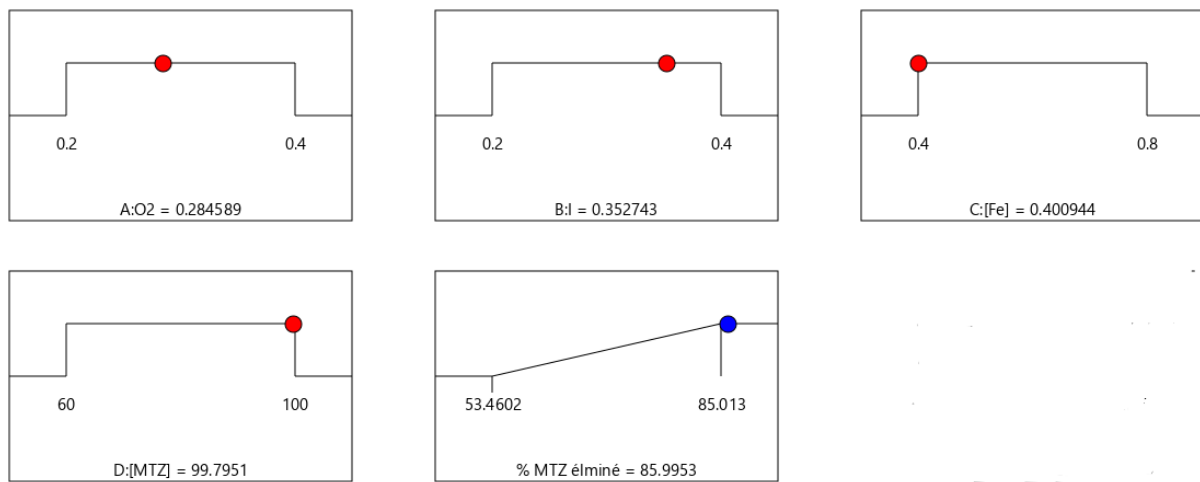
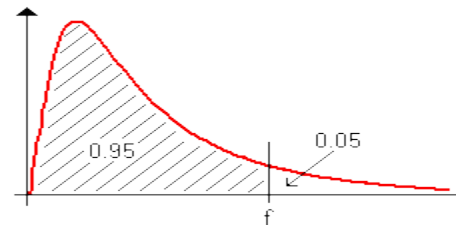


Figure 4. Valeur des conditions optimales pour MTZ éliminé

Annexe 5 : Table Loi de Fisher-Snedecor

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor F (v1 ; v2) ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée

v1 : degrés de liberté du numérateur
v2 : degrés de liberté du dénominateur



		v1																													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	
v2	1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02	248.58	249.05	249.45	249.80	250.10	250.69	251.14	251.49	251.77	
	2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45	19.45	19.45	19.46	19.46	19.46	19.47	19.47	19.47	19.47	19.48
	3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.67	8.66	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.62	8.60	8.59	8.59	8.58
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	5.73	5.72	5.71	5.70	
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.66	4.64	4.62	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	4.48	4.46	4.45	4.44	
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	3.96	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88	3.87	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	3.79	3.77	3.76	3.75	
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.49	3.48	3.47	3.46	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.36	3.34	3.33	3.32	
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24	3.22	3.20	3.19	3.17	3.16	3.15	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	3.06	3.04	3.03	3.02	
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	2.84	2.83	2.81	2.80	
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	2.68	2.66	2.65	2.64	
	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	2.55	2.53	2.52	2.51	
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	2.44	2.43	2.41	2.40	
	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55	2.53	2.51	2.50	2.48	2.47	2.46	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	2.36	2.34	2.33	2.31	
	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.44	2.43	2.41	2.40	2.39	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	2.28	2.27	2.25	2.24	
	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.38	2.37	2.35	2.34	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	2.22	2.20	2.19	2.18	
	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	2.17	2.15	2.14	2.12	
	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	2.12	2.10	2.09	2.08	
	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	2.08	2.06	2.05	2.04	
	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	2.01	1.99	1.98	1.97	

Publications et Communications

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

1. Publications

1. **Nadjiya Fettah, Chahinez Fares, Larbi Mahmoudi, Kelthoum Maamar, Omar Rouane Hacene, Izzeddine Sameut Bouhaik & Anwar Ahmad.** (2025). Application of response surface methodology to optimise the Metronidazole antibiotic removal by a developing Bio-Electro-Fenton process, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 00 (00): 1–22. DOI: 10.1080/03067319.2025.2498595.
2. **Anwar Ahmad ,Alia Said Al Senaidi¹, Dunaboyina S. M. Vishnu, Shaista Z. Khanam, Amal S. Alrahbi, Nadjiya Fettah, Iti Sharma.** (2024). Bio-Electrolysis of Petroleum Wastewater Using Microbial Fuel Cell for Energy Production. *Biomass Conversion and Biorefinery*. Doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05930-6>.

2. Communications internationales

1. **Nadjiya FETTAH, Chahinez FARES, Umran TEZCAN UN and Omar ROUANE HACENE.** The central composite design methodology applied for the electrochemical degradation of metronidazole antibiotic The 13th Symposium on Engineering Final Year Projects (13th SEFYP), 07 Mai 2024. Nizwa. OMAN
2. **Nadjiya FETTAH, Chahinez FARES and Omar ROUANE HACENE.** Response surface methodology applied to optimize the degradation of an antibiotic via bio-Electro-Fenton Process. The First International Conference on Chemistry Science, Materials Design and Their Applications ICCSM2024. November 18-20, 2024. Chlef. Algeria.
3. **Nadjiya FETTAH, Chahinez FARES, Fatima Zahra KHEDIM, Kelthoum MAAMAR and Omar ROUANE HACENE.** Using the central composite experimental design for the optimization of electro-fenton process to enhance the degradation of metronidazole antibiotic. International Conference on Material and Mechanic (ICMM'2024). November, 20th & 21th, 2024, (BOUMERDES) - Algeria

3.Communications nationaux

- 1. N. Fettah, C. Fares, O. Rouane Hacene.** Optimization of the degradation of an antibiotic by Bio-Electro-Fenton process using the design experiment methodology. First scientific day on chemistry, Materials and environment SDCME 2022, December 6th, 2022. Tipaza - Algeria
- 2. Nadjiya FETTAH ¹, Chahinez FARES, Omar ROUANE HACENE.** Degradation of an antibiotic by Bioelectrochemical systems. The Second Doctoral Symposium on Technology: Process, Mechanical and Electrical Engineering. DST'02-2022, 26-27 October. Chlef -Algeria
- 3. N. Fettah. Chahinez, O. Rouane Hacene.** Degradation of metronidazole antibiotic by bioelectrochemical process using the factorial design methodology. National Congress Of Mechanics, Materials And Metallurgy Mai 2023 Oran-Algérie
- 4. Nadjiya Fettah, Chahinez Fares and Kelthoum Maamar.** The experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of an antibiotic. 2ème SÉMINAIRE NATIONAL EN GÉNIE DES PROCÉDÉS (SNGP2023) ,le 13-14 décembre 2023, Ouargla - Algérie
- 5. Nadjiya FETTAH, Chahinez FARES , Umran TEZCAN UN and Omar ROUANE HACENE** The central composite design (CCD) applied for the optimization of the degradation of metronidazole antibiotic using electro-Fenton process. The Third Doctoral Symposium on Technology: Process, Mechanical and Electrical Engineering. DST'03-2023. 02-03 Decembre 2023. Chlef –Algeria
- 6. Nadjiya Fettah' Chahinez Fares and Kelthoum Maamar.** Modeling of the Electro-Fenton Process for treatment of Antibiotic using factorial Design. 2ème Séminaire National Environnement& Gestion Durable, 09-10 Décembre 2023, Relizane. Algérie
- 7. Nadjiya FETTAH, Chahinez FARES, and Omar ROUANE HACENE** Modeling and optimization of Bio-Electro-Fenton process for the degradation of an antibiotic using central composite experimental design methodology. The Fourth Doctoral Symposium on Technology: Process, Mechanical and Electrical Engineering, DST'04-2024. Septembre 29-30, 2024. Chlef –Algeria.

8. Nadjiya Fettah, Kelthoum Maamar, Chahinez Fares, and Omar Rouane Hacene. The factorial design applied for modeling the metronidazole antibiotic removal in microbial electrolysis cell integrated with electro-fenton process. 3rd NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING (MSE'25). Hassiba Benbouali University of Chlef, from June 11-12, 2025.