

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

## Mémoire de fin de cycle

Présentée par

Mr Mohamed Reda YAHIAOUI & Melle Fahima KHERBANE

Pour l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

*Modélisation et optimisation de la dégradation  
du paracétamol par le procédé hybride  
UV/TiO<sub>2</sub> PC500/PDS*

Soutenue le: 13 octobre 2021

Devant le jury composé de :

### Nom et Prénom

### Grade

Mme AISSANI Farida	Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia	Présidente
Mr BOUUDRAHEM Farouk	Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia	Examinateur
Mme MADI Katia	MCB à l'Université A.MIRA- Bejaia	Examinatrice
Mr YAHIAOUI Idris	MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia	Encadreur
Mme HAMICHE Anissa	Doctorante à l'Université A.MIRA- Bejaia	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021

# *Remerciement*

*Nous souhaitons avant toute chose, remercier Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qui nous a donné pour terminer ce travail.*

*Nous tenons particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à monsieur YAHIAOUI d'avoir accepté d'encadrer ce travail et pour son aide.*

*Un grand merci pour madame HAMICHE pour sa générosité, sa compréhension et ses encouragements constants.*

*On tient à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Mme AISSANI,*

*Professeur à l'université de BEJAJA, pour les conseils qu'elle nous a donné et pour tous ce qu'elle a pu nous apporter.*

*On témoigne notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études. Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, nous a aidés et encouragé à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères reconnaissances.*

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail...*

*A mon père et ma mère en témoignage de leurs*

*Précieux sacrifices et mon amour profond.*

*A mes frères et sœurs*

*A tous ceux qui me sont chers...*

*Fahima*

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail...*

*A mon père et ma mère en témoignage de leurs  
Précieux sacrifices et mon amour profond.*

*A mon frère : Wassim*

*A tous ceux qui me sont chers....*

*Reda*

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Qu'est-ce qu'un médicament ?.....	3
I.3. Consommation des médicaments.....	3
I.4. Sources de rejets des médicaments dans l'environnement.....	4
I.5. Concentration des médicaments dans les eaux usées.....	5
I.6. Impact des résidus pharmaceutiques sur l'environnement.....	6
I.7. Paracétamol ou Acétaminophène.....	7
I.7.1. Caractéristiques physiques du Paracétamol.....	8
I.8. Procédés de traitement des polluants.....	8
I.8.1 Procédés biologiques.....	8
I.8.2. Les procédés de traitement thermique.....	8
I.8.3. Les procédés physico-chimiques.....	9
I.8.4. Les procédés d'oxydations avancées.....	9
I.8.4.1. Principe des Procédés d'oxydations avancées.....	10
I.8.4.2. Description et propriétés des radicaux $\bullet\text{OH}$ .....	11
I.8.4.3. Les différents procédés d'oxydation avancée.....	11
I.9. La photocatalyse hétérogène.....	12
I.9.1. Définition.....	12
I.9.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse.....	13
I.9.3. Applications de la photocatalyse.....	15
I.9.4. Différents types de catalyseurs utilisés en photocatalyse hétérogène.....	16
I.9.4.1 L'oxyde de titane $\text{TiO}_2$ .....	17
I.10 Dégradation de polluants en présence de peroxydisulfate (PDS).....	19

I.10.1. Activation du PDS .....	19
I.10.1.1 Activation par l'électron .....	19
I.10.1.2 Activation par les métaux.....	19
I.10.1.3 Activation thermique.....	20
I.11. Paramètres influençant l'activité photocatalytique .....	20
I.11.1. Influence du catalyseur et de sa concentration.....	20
I.11.2. Influence de la température.....	21
I.11.3. Influence du pH de la solution .....	21
I.11.4. Intensité du rayonnement lumineux .....	22
I.11.5. Influence de la concentration initiale en polluant .....	22
I.12. Principaux paramètres influents sur la dégradation des composés organiques par le procédé UV/PDS.....	23
I.12.1. Effet de la concentration initiale en PDS .....	23
I.12.2. Effet de la concentration initiale du polluant .....	24
I.12.3. Effet du pH initial de la solution.....	24

## **Chapitre II**

### **Mise en œuvre expérimentale et méthode d'analyses**

II.1. Introduction.....	25
II.2. Réactifs chimiques utilisés .....	25
II.2.1. Polluant.....	25
II.2.2. Fibre cellulosique.....	26
II.2.3. Catalyseur .....	27
II.3. Dispositif et protocole expérimental.....	27
II.3.1. Description du montage expérimental .....	27
II.3.2. Procédure expérimentale.....	28

II.4. Techniques analytiques HPLC.....	28
II.4.1. La courbe d'étalonnage.....	29
II.5. Méthodologie des plans d'expériences.....	29
II.5.1. Plan factoriel complet.....	30
II.5.1.1. Propriétés du plan factoriel complet.....	30
II.5.2. Plan composite centré.....	33
II.5.2.1. Propriétés du plan composite centré.....	33
II.5.3. Matrice de calcul.....	35
II.5.4. Critères d'optimalité.....	35
II.5.4.1. Critère d'isovariance par rotation.....	36
II.5.4.2. Critère de presque orthogonalité.....	36
II.5.4.3. Critère de précision uniforme.....	36
II.5.5. Analyse statistique.....	37
II.5.5.1. Vérification de la signification des coefficients.....	37
II.5.5.2. Validation du modèle.....	39

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussion**

III.1. Essais préliminaires.....	42
III.2. Modélisation et optimisation.....	42
III.2.1. Domaine expérimental.....	42
III.2.2. Matrice des expériences du plan factoriel et plan composite centré.....	43
III.2.3. Élaboration du modèle du premier degré.....	44
III.2.3.1. Plan factoriel complet à deux niveaux.....	45
III.3. Optimisation des paramètres opératoires.....	49
III.3.1. Elaboration d'un modèle de second degré.....	49
III.3.2. Optimisation.....	50

III.3.3. Résolution de l'équation du modèle .....	51
III.3.4. Surfaces de réponses et courbes iso-réponses .....	52
III.4. Conclusion.....	60
Conclusion générale .....	61

# Liste des tableaux

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Potentiel d'oxydation E0 (V) des espèces oxydantes.....	10
Tableau I.2. Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse .....	17
Tableau I.3. Propriétés physiques des différents TiO2 commerciaux et synthétisés .....	18

## Chapitre II

### Matériel et méthodes

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques du paracétamol .....	26
Tableau II.2. Valeurs de $\alpha$ et de $n_0$ selon les propriétés recherchées pour le plan composite.....	37

## Chapitre III

### Résultat et discussion

Tableau III.1. Valeurs et niveaux des paramètres opératoires .....	43
Tableau III.2. Matrice des expériences du plan factoriel à quatre facteurs ( $2^4 = 16$ ).....	44

# Liste des figures

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique

Figure. I.1. Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement.....	5
Figure I.2. Concentrations en paracétamol détectées dans différentes stations d'échantillonnage .....	6
Figure I.3. Structure moléculaire du paracétamol .....	7
Figure I.4. Les caractéristiques du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ .....	11
Figure I.5. Ensemble des procédés d'oxydation avancée .....	12
Figure I.6. Schéma représentatif du principe de la photocatalyse .....	13
Figure I.7. Domaines d'application de la photocatalyse .....	16
Figure I.8. Structures cristallines du $\text{TiO}_2$ , (a : anatase), (b : rutile) .....	18
Figure I.9. Effet de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction .....	22

## Chapitre II

### Matériels et méthodes

Figure II.1. Structure de la cellulose .....	26
Figure II.2. $\text{TiO}_2$ immobilisé sur la fibre cellulosique .....	27
Figure II.3. Dispositif expérimental .....	28
Figure.II.4. Courbe d'étalonnage de paracétamol (PC). .....	29
Figure II.5. Disposition des points expérimentaux d'un plan $2^{k-3}$ .....	31
Figure II.6. Variables centrées réduites .....	32
Figure II.7. Plan composite à deux facteurs ( $k = 2$ ) .....	34

## Chapitre III

### Résultat et discussion

Figure III.1. Dégradation du paracétamol dans trois systèmes différents à savoir : UV/ (PC500 / Cellulose), UV/ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> et UV/ (PC500 : Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) .....	42
Figure III.2. Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles mesurées expérimentalement (a) et diagramme des résidus (b) .....	45
Figure III.3. Diagramme d'interaction entre paramètres .....	48
Figure III.4. Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles mesurées expérimentalement (a) et diagramme des résidus (b) .....	50
Figure III.5. Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan pH(x <sub>1</sub> ) -[PC]0(x <sub>2</sub> ) .....	54
Figure III.6. Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan pH(x <sub>1</sub> )-[PDS]0(x <sub>3</sub> ) .....	55
Figure III.7. Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan pH(x <sub>1</sub> )- irradiation (x <sub>4</sub> ) .....	56
Figure III.8. Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan [PC] (x <sub>2</sub> )- [PDS] (x <sub>3</sub> ) .....	57
Figure III.9. Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan [PC] (x <sub>2</sub> )- irradiation (x <sub>4</sub> ) .....	58
Figure III.10. Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan [PDS] (x <sub>3</sub> )- irradiation (x <sub>4</sub> ) .....	59

## Introduction générale

Le traitement de nombreuses maladies chez l'Homme et chez les animaux repose sur l'usage de produits pharmaceutiques. La pollution environnementale par ces substances actives ainsi que leurs produits de dégradation constituent une préoccupation émergente majeure.

Les résidus médicamenteux peuvent se répandre dans l'environnement lors de leur fabrication et leur utilisation. On les retrouve ainsi dans les eaux de surface et les eaux souterraines qui sont utilisées pour l'irrigation et la production d'eau potable [1].

Le fait que les médicaments ne soient pas tous facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leurs structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux contaminés nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits) [5].

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces composés organiques bio-récalcitrants dans les eaux usées et l'environnement en général, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies, se trouve l'application des procédés d'oxydation avancé (POAs). De nombreux chercheurs à travers le monde, consacrent leurs efforts pour le développement de ces processus. Les POAs reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) très réactifs, capables de détruire tous les contaminants organiques présents dans l'eau et de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux grâce à leurs pouvoirs oxydants élevés [2].

Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène (à base du  $\text{TiO}_2$ ) joue un rôle très important, elle est peu gourmande en énergie, opérante à température ambiante, et le dioxyde de titane est stable, non toxique et bon marché. Par ailleurs, de nos jours, l'ajout d'oxydants ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^- \dots$ ) au système UV/ $\text{TiO}_2$  gagne de plus en plus d'importance, puisqu'ils réduisent la probabilité de recombinaison du couple électron/trou ( $e^-/h^+$ ) par la réaction de ces oxydants avec les électrons et mènent à la formation de nouvelles espèces très réactives ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{BrO}_3^{\cdot-}$ ,  $\text{IO}_4^{\cdot-} \dots$ ). Ces derniers seront responsables de l'amélioration de la dégradation et de la minéralisation des polluants [4].

Les progrès récents de la photocatalyse se sont concentrés sur l'amélioration de la performance actuelle des photo-réacteurs afin de rendre le procédé économiquement réalisable. Par exemple, l'immobilisation du photocatalyseur sur un support (verre, charbon actif, acier, biopolymère...etc.) réduit considérablement certains des inconvénients de l'application pratique de la photocatalyse hétérogène en présence de nanoparticules.

En effet, l'immobilisation du catalyseur permet d'éliminer l'étape de filtration nécessaire à la récupération des nanoparticules catalytiques.

C'est dans cet objectif et perspective que s'inscrit notre travail qui consiste à modéliser et optimiser par la méthodologie des plans d'expériences le rendement de dégradation du paracétamol (médicaments de la famille des antalgiques) en utilisant du  $\text{TiO}_2$  PC500 supporté sur une fibre cellulosique sous irradiation UV en présence du persulfate de sodium.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres dont le contenu est résumé ci-dessous :

- Le Chapitre I : une synthèse bibliographique qui est consacrée à la problématique liée à la présence des médicaments dans l'environnement et les risques potentiels associés à ces composés réfractaires. Les procédés de traitement les plus utilisées sont passés en revue et l'accent a été mis sur les procédés d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse et les paramètres influençant l'activité photocatalytique

- Le Chapitre II : il est consacré à la description du matériel, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux utilisés et quelques caractéristiques physico-chimiques de la molécule étudiée ont été présentées. Une partie de ce chapitre fait l'objet des notions fondamentales sur les plans d'expériences. Nous nous sommes focalisés sur les plans factoriels complets pour l'élaboration du modèle de 1er degré et sur les plans composites centrés pour l'élaboration du modèle de second degré.

- Chapitre III : dans ce dernier chapitre, les modèles de 1er et 2ème degré simulant la dégradation photocatalytique du paracétamol en fonction des paramètres opératoires (pH initial de la solution à traiter, la concentration initiale en Paracétamol, la concentration en persulfate de sodium (PDS) et le temps d'irradiation) élaborés et les interprétations des différents résultats obtenus sont présentés. Une représentation des surfaces réponse et des courbes iso-réponse termine ce chapitre.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôturent cette étude.

## **I.1. Introduction**

Une partie importante des produits pharmaceutiques et de soins personnels que nous utilisons couramment se transfère dans l'eau au moment de la douche ou d'autres pratiques d'hygiène. D'autres produits, comme les médicaments pris par voie orale, et qui sont en grande partie éliminés dans les rejets humains et d'animaux (excrétions et urine) se retrouvent eux aussi dans les eaux usées [19]. Ces rejets représentent une grande menace pour l'équilibre écologique de la planète [5]

Dans ce présent chapitre sont présentées les informations sur les substances médicamenteuses rejetées dans les effluents urbains, hospitaliers et ceux de l'industrie pharmaceutique. Une attention particulière sera portée au paracétamol.

## **I.2. Qu'est-ce qu'un médicament ?**

Un médicament est toute substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales. Il est susceptible d'exercer une action pharmacologique, immunologique ou métabolique chez l'homme ou l'animal [16].

Parmi les produits d'origine pharmaceutique, les médicaments les plus utilisés en médecine humaine sont essentiellement des analgésiques et des antibiotiques. Une fois ingérée, la plupart des médicaments subissent des modifications chimiques et des bioréactions, qui donnent naissance aux métabolites. Ceux-ci peuvent être plus ou moins actifs et plus ou moins toxiques que le médicament initial. Ils peuvent même avoir des propriétés différentes, voire antagonistes [5].

## **I.3. Consommation des médicaments**

Les principales classes de substances pharmaceutiques classées par application thérapeutique, ont été recherchées et quantifiées dans les eaux de rivière, les eaux résiduaires et dans certains cas dans les eaux potables. Les classes de substances concernées sont les suivantes [14] :

- analgésiques,
- anti-inflammatoires ;
- antibiotiques ;

- antiépileptiques ;
- $\beta$ -bloquants ;
- hypocholestérolémiantes ;
- agents de contraste iodés ;
- cytostatiques ;
- hormones de synthèse / contraceptifs.

A titre d'exemple, une étude réalisée sur l'utilisation du paracétamol qui compte parmi les analgésiques les plus consommés, a montré que 95% des personnes interrogées consomment cette molécule. Cette étude a été réalisée sur un groupe de 692 personnes résidant dans les Wilayas de Chlef, Aïn Defla et Relizane en Algérie [15]. Ces résultats montrent bien l'importante utilisation de cet analgésique.

#### **I.4. Sources de rejets des médicaments dans l'environnement**

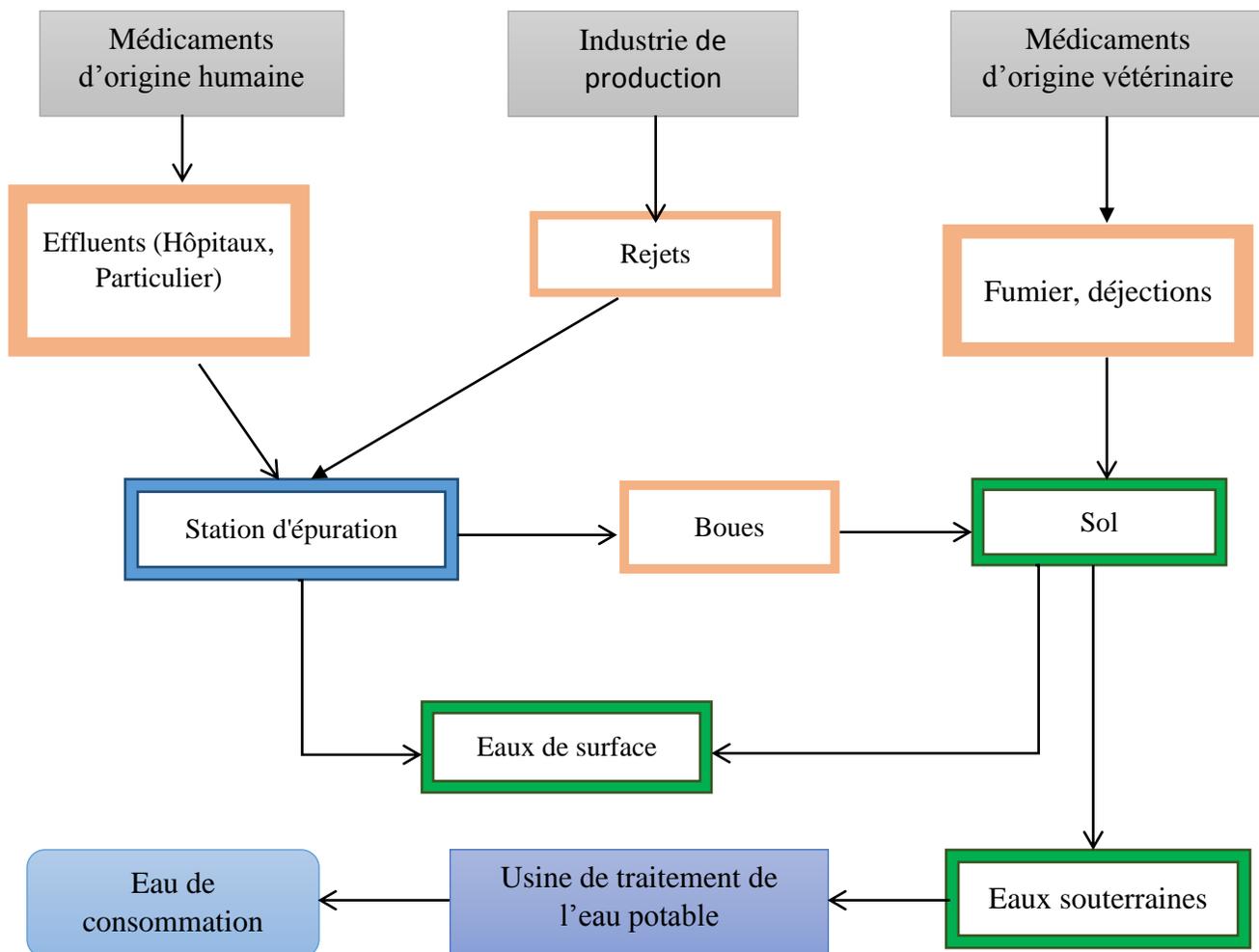
Les médicaments peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières. Concernant les médicaments à usage humain, la consommation des médicaments par la population pourrait représenter la principale source de contamination des milieux aquatiques (Figure I.1). Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Finalement, une fraction variable du médicament est rejetée par les effluents des STEP (stations d'épuration des eaux usées) qui est alors diluée dans les eaux de surface (rivières). Par ailleurs, lors du traitement dans les STEP, une partie du médicament peut s'adsorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci.

Les effluents hospitaliers représentent eux aussi une source de contamination médicamenteuse et peuvent présenter un profil spécifique de contamination : antalgiques, antibiotiques, anti-infectieux, produits de contraste iodés et anticancéreux. Les effluents hospitaliers n'étant pas traités sur place, les substances pharmaceutiques se retrouvent dans les eaux usées de l'agglomération et gagnent les STEP urbaines, puis finalement les eaux de surface.

La voie d'entrée des médicaments utilisés en médecine vétérinaire est différente puisque ceux-ci peuvent être dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ...), ou indirectement, par exemple via l'épandage de lisier contaminé.

Dans le cas des animaux d'élevage, les médicaments vétérinaires utilisés sont essentiellement des antibiotiques et des antiparasitaires, qui sont administrés avec la nourriture.

Enfin, une dernière voie de contamination des eaux, commune aux médicaments humains et vétérinaires, reste les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement qui peuvent entraîner des pics de contamination localisés et affecter des organismes exposés [9].



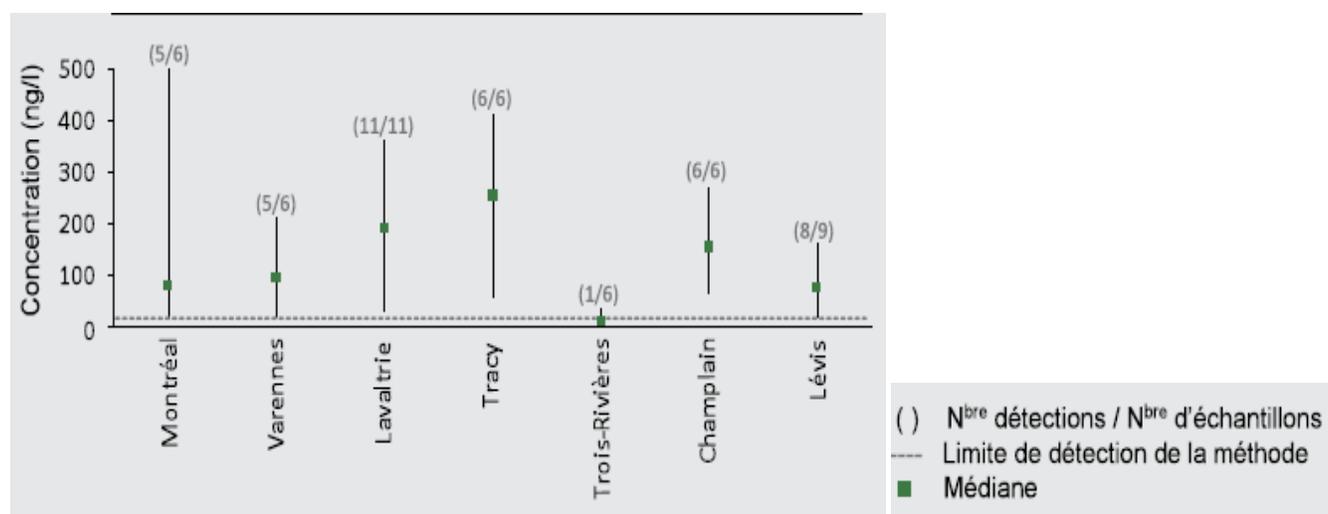
**Figure. I.1:** Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement [5].

### I.5. Concentration des médicaments dans les eaux usées

Un mélange de composés pharmaceutiques sous forme inchangée et des produits de dégradation se retrouvent dans les eaux brutes et dans les eaux traitées à la sortie des stations d'épuration à des niveaux de concentration qui peuvent aller du ng/L jusqu'à quelques µg/L [7]. Plusieurs études signalent la présence de médicaments dans les milieux aquatiques. En 2011, le Ministère du Développement durable,

de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC) et Environnement Canada ont réalisé des échantillonnages pour vérifier la présence de plusieurs substances dans des différentes stations d'échantillonnage. Ils ont rapporté des concentrations variant de 5 à 55 ng/L pour analgésiques/anti-inflammatoires, des concentrations variant de 2 à 200 ng/L pour les antibiotiques et de 5 à 23 ng/L pour d'autres médicaments.

Le paracétamol qui appartient à la famille des analgésiques présente des concentrations plus élevées que les autres produits. La figure I.2 présente les concentrations mesurées dans les différentes stations d'échantillonnage pour le paracétamol. Il est remarqué que les concentrations varient entre 20 et 500 ng/L [19].



**Figure I.2.** Concentrations en paracétamol détectées dans différentes stations d'échantillonnage [19].

## I.6. Impact des résidus pharmaceutiques sur l'environnement

Les résidus de médicaments dans l'environnement est un sujet légitime de préoccupation. La détection des traces de médicaments dans les eaux de surface et l'eau potable a fait réagir les écologistes et les professionnels de la santé publique. De nombreuses études ont alors été réalisées afin d'évaluer la toxicité de ces résidus médicamenteux présents dans le milieu aquatique [6]. A titre d'exemple, le Paracétamol pourrait se transformer en produit toxique lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. En effet, le Paracétamol se transforme sous l'action de l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  en N-acétyl-p-benzoquinone imine et en 1,4-benzoquinone. La première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène. Des études

supplémentaires doivent être effectuées pour savoir quelle est la concentration de ces substances à la sortie des eaux usées et pour connaître la persistance de ces produits dans l'environnement [20].

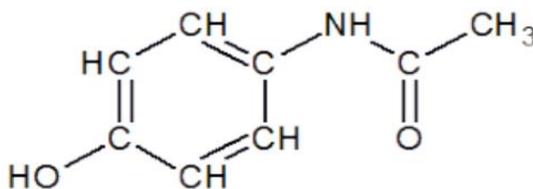
## I.7. Paracétamol ou Acétaminophène

Le paracétamol, dont la dénomination commune internationale (DCI) est l'acétaminophène, est l'antalgique le plus utilisé. Il permet de soulager de nombreuses manifestations douloureuses (maux de tête, douleurs dentaires ou articulaires, états grippaux, règles douloureuses, etc.). Il est également efficace contre la fièvre. Son mécanisme d'action dans la douleur et la fièvre est encore mal connu. Il agit pendant environ 4 heures, en une vingtaine de minutes après sa prise.

Même s'il est souvent bien toléré et très rarement responsable d'effets indésirables, Il faut néanmoins être vigilant lorsqu'on l'utilise, car de nombreuses spécialités contiennent du paracétamol et la prise conjointe de plusieurs médicaments en contenant peut entraîner un surdosage susceptible de provoquer des lésions graves pour le foie. Le mésusage (usage abusif) du paracétamol est la première cause de greffe du foie d'origine médicamenteuse en France [20].

Sa formule brute est :  $C_8H_9NO_2$  (Figure I.3), sa masse molaire est de 151,1626 g/mol et son spectre d'absorption dans l'eau indique une longueur d'onde maximale à 246 nm.

Le paracétamol est considéré comme polluant pharmaceutique à cause de sa biorécalcitrance [17].



**Figure I.3.** Structure moléculaire du paracétamol [17].

### **I.7.1. Caractéristiques physiques du Paracétamol**

Dans les normes, le Paracétamol est une poudre blanche cristalline avec un léger goût. Il est stable dans l'eau, mais sa stabilité diminue en milieu acide ou basique. La solubilité du paracétamol dans l'eau froide est de 1.43 g/ 100 cm<sup>3</sup> mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude (5 g/100 cm<sup>3</sup>). La température de fusion du Paracétamol se situe entre 168 et 172 °C [20].

### **I.8. Procédés de traitement des polluants**

Plusieurs procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants organiques sont décrits dans la littérature. Parmi ces procédés on distingue les procédés biologiques, thermiques, physico-chimiques et les procédés d'oxydation avancée (POAs).

#### **I.8.1 Procédés biologiques**

Le traitement biologique reste le procédé le plus efficace pour restaurer la qualité de l'eau en se débarrassant des polluants, malgré une élimination difficile des phosphates, des éléments toxiques et des polluants non biodégradables. Il permet d'éliminer tous les polluants dissous en utilisant des micro-organismes. On distingue deux types de processus de biodégradation :

- Les bactéries utilisant les micropolluants comme source de carbone et d'énergie.
- La dégradation totalement ou partiellement des polluants par les bactéries en utilisant le cométabolisme qui ne s'en servent pas comme source de carbone.

Des aérateurs peuvent être utilisés pour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries. Les polluants sont digérés par des êtres vivants microscopiques et transformés en boues. Une partie de ces boues retourne dans les bassins pour éviter une très grande perte en bactéries. Les STEP utilisent rarement les traitements biologique et physico-chimique, c'est pourquoi il reste encore dans l'eau traitée (eaux de surfaces) quelques substances dangereuses mal ou pas éliminées [21].

#### **I.8.2. Procédés de traitement thermique**

Les traitements thermiques utilisent des hautes températures pour décomposer la matière organique en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé est l'incinération, procédé très efficace mais qui génère de grandes dépenses énergétiques et devrait, donc être limité au traitement d'effluents de petits volumes et fortement concentrés en matière organique. Cette technique est soumise

à une réglementation de plus en plus stricte en raison de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération [22]. Bisson et al [23], ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la Co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1.19%.

### **I.8.3. Procédés physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques comptent un très grand nombre de méthodes physique et chimique qui sont souvent complémentaires. Parmi ces procédés, on distingue la filtration, les procédés membranaires et l'adsorption [24].

Ces procédés sont simples mais présentent l'inconvénient de ne pas dégrader le contaminant. Ce dernier se concentre dans la phase solide, et donc génère un nouveau déchet qui devra être éliminé ultérieurement par incinération ou par la mise en décharge [3].

### **I.8.4. Procédés d'oxydations avancées**

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés basés sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes tels que  $\bullet\text{OH}$  (radical hydroxyle),  $\text{HO}_2\bullet$  (radical hydroperoxyde) et  $\text{O}_2\bullet^-$  (radical superoxyde), ect (tableau I.1) pour dégrader les polluants organiques biodégradables ou non biodégradables. D'après le tableau I.1, le radical hydroxyle possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec. Le radical  $\bullet\text{OH}$  ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés [25-28].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères :

- N'induisant pas de polluants secondaires
- Non toxiques.
- Non corrosifs pour les équipements.
- Les plus rentables possibles.
- Relativement simples à manipuler [22].

**Tableau I.1.** Potentiel d'oxydation  $E_0$  (V) des espèces oxydantes [26]

Espèce oxydant	Formule chimique	$E_0$ (V)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyle	$\bullet\text{OH}$	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O <sub>3</sub>	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Radical hydroperoxyde	HO <sub>2</sub> $\bullet$	1,70
Permanganate	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,68
Dioxyde de chlore	ClO <sub>2</sub>	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Chlore	Cl	1,36
Brome	Br	1,09
Iode	I	0,54

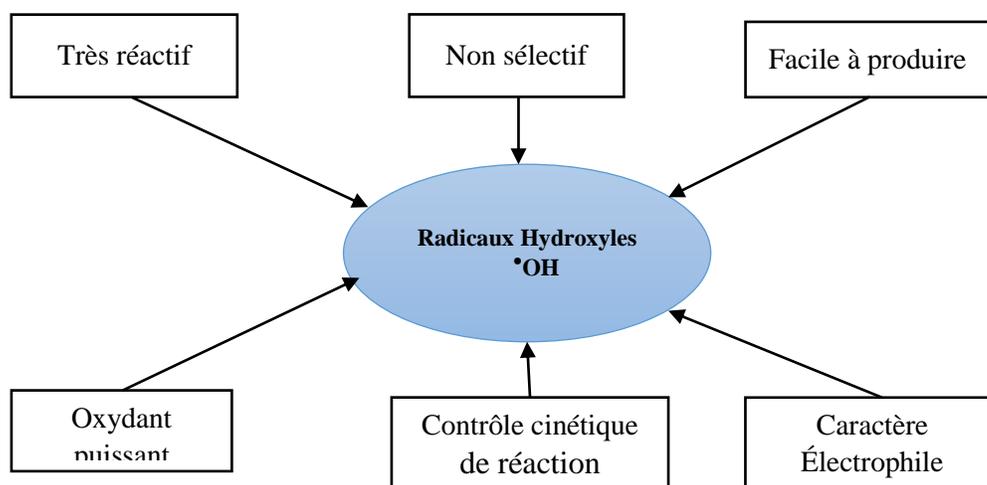
#### I.8.4.1. Principe des Procédés d'oxydations avancées

Les POAs sont basés sur la production in situ de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), espèces caractérisées par une force d'oxydation importante. Ces radicaux sont capables de dégrader et de minéraliser les molécules organiques et organométalliques. L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires  $R^\bullet$  ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires  $R^\bullet$  qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux [26].

### I.8.4.2. Description et propriétés des radicaux $\bullet\text{OH}$

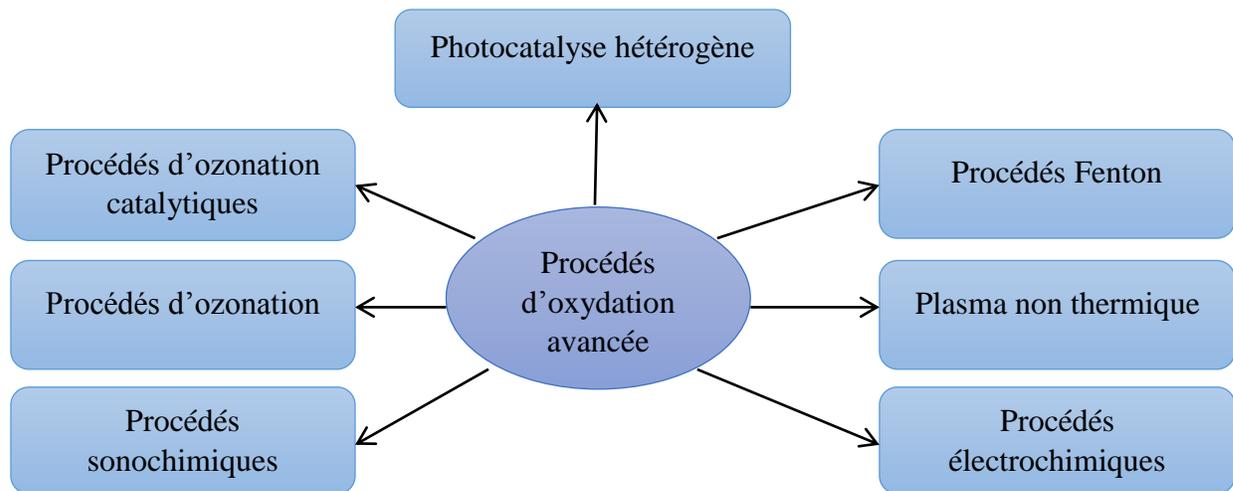
Les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  sont composés d'un atome d'oxygène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe et d'un atome d'hydrogène. Ils sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très peu sélectif, il attaque de nombreux composés organiques, inorganiques ainsi que des microorganismes [28]. Les propriétés de cet oxydant sont présentées ci-dessous (Figure I.4)



**Figure I.4.** Les caractéristiques du radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  [5]

### I.8.4.3. Différents procédés d'oxydation avancée

On rencontre dans la littérature plusieurs procédés d'oxydation avancée qui se distinguent par le principe de génération des radicaux hydroxyles. Les procédés les plus utilisés sont présentés dans la figure I.5. Dans cette étude, nous nous focaliserons sur la photocatalyse.



**Figure I.5.** Ensemble des procédés d'oxydation avancée [29]

## I.9. Photocatalyse hétérogène

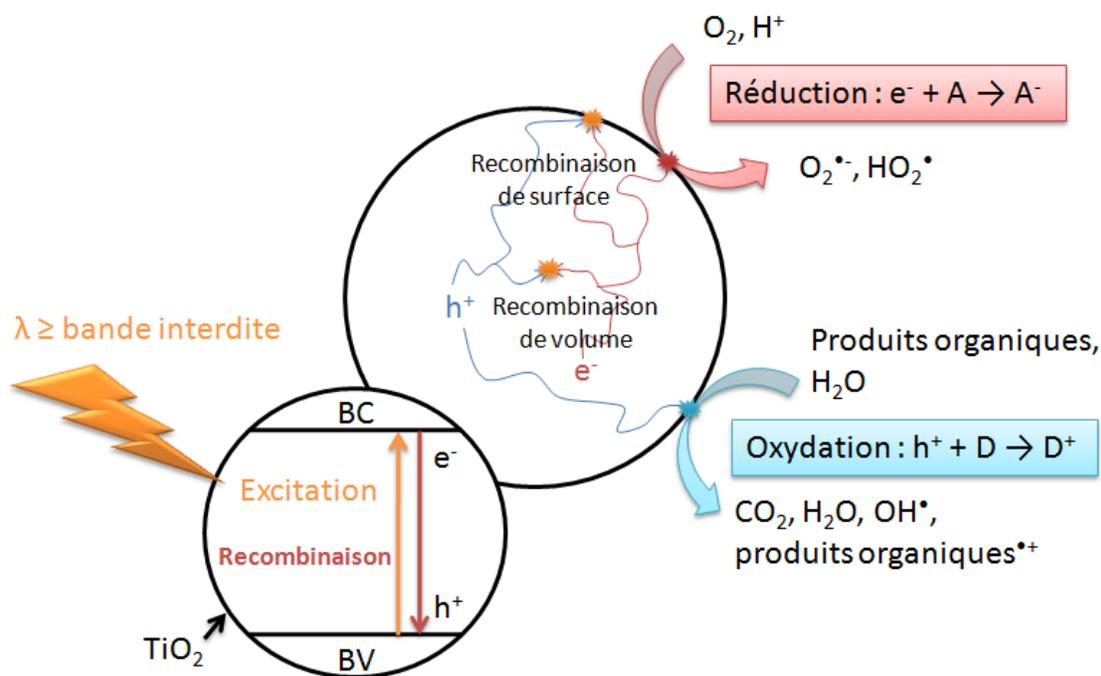
### I.9.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est l'une des méthodes d'oxydation avancée les plus prometteuses. Comme tout processus hétérogène, la photocatalyse s'effectue en plusieurs étapes commençant par le transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du photocatalyseur où elles s'adsorbent. Une fois, les molécules réactives adsorbées, la réaction photocatalytique conduit à la formation de sous-produits qui se désorbent de la surface du photocatalyseur [30].

Le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo réaction est parfois remplacé par réaction photo induite [31].

### I.9.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse

La théorie des bandes permet de classer les matériaux en tant que conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Un matériau photocatalytique est un semi-conducteur et présente par définition une bande interdite (GAP) séparant la bande de valence de la bande de conduction. La Figure I.6 schématise le phénomène de photocatalyse : l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle du GAP aboutit à la promotion d'électrons sur la bande de conduction et à la génération de trous sur la bande de valence (paires électrons-trous). En surface, ces charges peuvent soit se recombiner soit réagir avec les donneurs et les accepteurs d'électrons adsorbés pour amorcer des réactions chimiques [68].



**Figure I.6.** Schéma représentatif du principe de la photocatalyse.[32]

Le potentiel oxydant des trous est défini par la plus haute énergie de la bande de valence alors que le potentiel réducteur des photoélectrons est défini par l'énergie la plus basse de la bande de conduction. Sous une irradiation lumineuse ( $h\nu$ ) d'énergie supérieure à la bande interdite, des réactions d'oxydoréduction entre les charges générées et les molécules adsorbées à la surface du photocatalyseur sont alors possibles [68].

Comme dans le cas d'une catalyse hétérogène classique, les processus chimiques peuvent être décomposés en cinq étapes [33] :

- 1) Transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur – diffusion matérielle.
- 2) Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.
- 3) Réactions sur la surface.
- 4) Désorption des produits des réactions.
- 5) Transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide.

En présence d'une phase adsorbée (gazeuse ou liquide), d'un semi-conducteur (SC) et de photons d'énergie supérieure au GAP du semi-conducteur, un transfert peut se mettre en place entre les électrons et les accepteurs (A) de la phase adsorbée d'une part, et entre les trous et les donneurs (D) de la phase adsorbée d'autre part. On peut écrire les réactions sous la forme générale suivante (réactions (I.1) à (I.3)) :



L'interaction des électrons et des trous formés par photocatalyse avec les molécules d'eau et d'oxygène aboutit à la formation des radicaux. Les radicaux sont des espèces chimiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur leurs couches externes. La présence d'un électron célibataire confère aux radicaux une grande instabilité (ils ne respectent pas la règle de l'octet) qui est à l'origine d'une grande réactivité. La dissociation de l'eau par photocatalyse produit des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$ , perhydroxyles  $HOO^{\bullet}$  et hydroxyles  $^{\bullet}OH$ , selon les réactions suivantes : (I.4 à I.11)

- Suite à l'étape d'amorçage correspondant à la création des paires électrons-trous sous une irradiation lumineuse d'énergie supérieure au GAP du semi-conducteur (réaction (I.1)), les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $OH^-$  et les espèces organiques R adsorbés ( $R_{abs}$ ) à la surface du semi-conducteur. Les produits de ces réactions sont des radicaux hydroxyles  $^{\bullet}OH$  et  $R^{\bullet}$  :

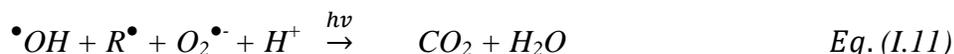




- Les électrons réagissent avec les accepteurs d'électrons. La réaction avec le dioxygène forme des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  (réaction (I.7)). Cette réaction est particulièrement importante car elle limite la recombinaison des charges. Les superoxydes peuvent aussi générer des radicaux perhydroxyles  $HOO^{\bullet}$  et hydroxyles  $OH^{\bullet}$  (réactions (I.8) à (I.10)) :



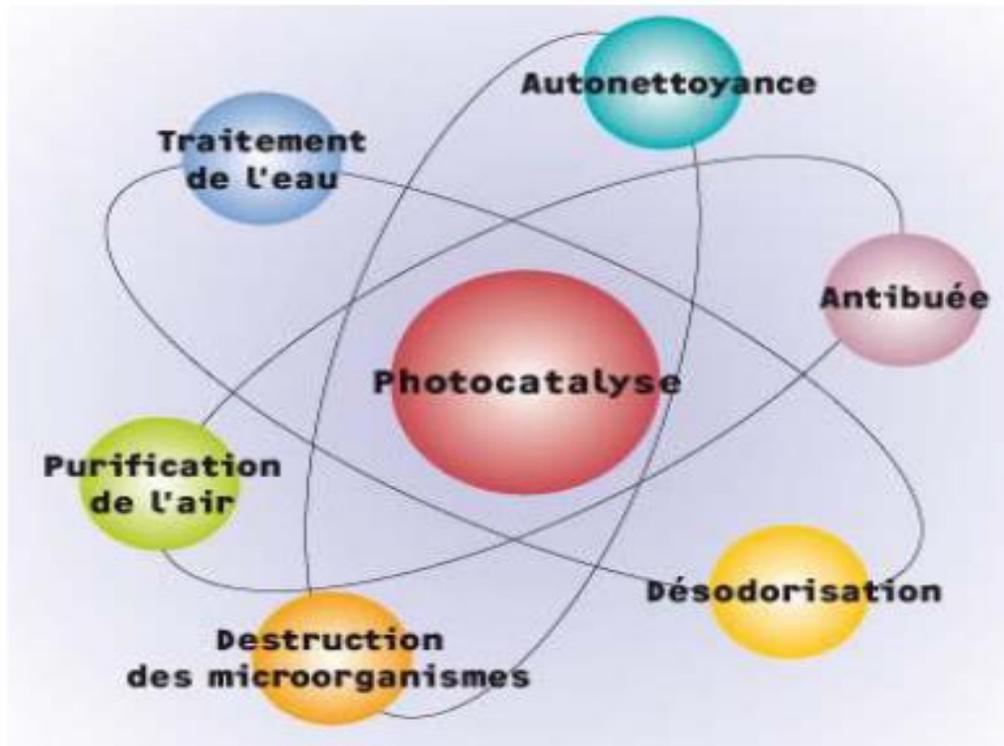
- La dégradation des polluants se fait principalement par réaction avec les radicaux hydroxyles. Par exemple, une réaction totale de dégradation de molécules organiques hydrocarbonées par photocatalyse conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau selon la réaction suivante (minéralisation) [68] :



### I.9.3. Applications de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée dans des nombreux domaines industriels, comme par exemples, dans la décoloration de l'eau de teinture à la sortie des installations industrielles et la dégradation des produits chimiques malodorants ou irritants, de produits toxiques et des bactéries [6].

La figure I.7, présente les principales applications de la photocatalyse, ou plus globalement des matériaux incorporant du dioxyde de titane. Même si historiquement les premiers travaux majeurs ont concerné dès 1972 la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau au sein d'une cellule photoélectrochimique, les applications environnementales sont rapidement devenues le domaine de prédilection des recherches en photocatalyse avec l'émergence de procédés de traitement de l'air et de l'eau, ainsi que le développement de revêtements autonettoyants comme applications commerciales potentielles majeures [34].



**Figure I.7.** Domaines d'application de la photocatalyse [34]

#### **I.9.4. Différents types de catalyseurs utilisés en photocatalyse hétérogène**

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . D'autres catalyseurs tels que le  $\text{CdS}$  et le  $\text{GaP}$  ont été testés. Ces catalyseurs ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, cependant, ils ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique (Tableau I.2) [35].

**Tableau I.2.** Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [35]

Semi-conducteur	Bande de valence $E^\circ$ (V/ESH)	Bande de conductance $E^\circ$ (V/ESH)	Langueur de la bande interdite (eV)	longueur d'onde bande gap (nm)
TiO <sub>2</sub>	+3,1	-0,1	3,2	390
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	318
WO <sub>3</sub>	+3,0	+0,2	2,8	387
CdS	+2,1	-0,4	2,5	335
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	44
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	887
GaP	+1,3	-1,0	2,3	540

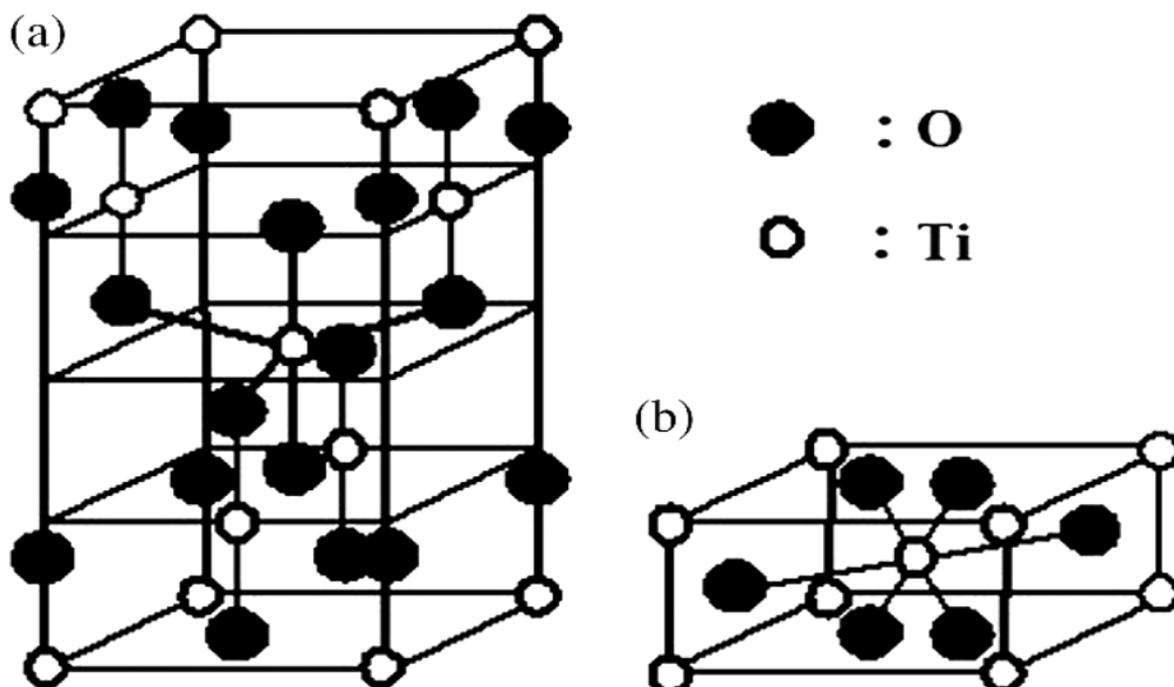
A travers la bibliographie, il apparaît que l'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés en photocatalyse.

#### I.9.4.1. Dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

La majorité des applications actuelles de la photocatalyse emploient le TiO<sub>2</sub> comme semi-conducteur pour plusieurs raisons. Le dioxyde de titane, sous ses formes commerciales courantes (Tableau I.3) n'est pas toxique et du fait de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau, ne libère pas d'éléments toxiques.

Comme le titane est un élément relativement abondant, le coût du TiO<sub>2</sub> n'est pas trop élevé, du moins pour certaines applications [36].

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite. La structure de l'anatase et du rutile, deux de ces formes ayant une activité photocatalytique, est présentée sur la figure I.8 [11].



**Figure I.8.** Structures cristallines du  $\text{TiO}_2$ , (a : anatase), (b : rutile) [11]

La forme cristallographique la plus largement utilisée est la forme anatase, car le  $\text{TiO}_2$  de structure rutile (bien que présentant une valeur de bande interdite plus faible permettant d'absorber la lumière dans le début du spectre visible) est notablement moins actif [36].

**Tableau I.3.** Propriétés physiques des différents  $\text{TiO}_2$  commerciaux et synthétisés [11].

	P25	PC50	PC 100	PC 105	PC 500
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	55	51	90	85	>250
Taille des cristaux (nm)	21	20	15	15	5

Le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse à savoir le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) Commercialisé par la société Millennium, de structure cristalline anatase (> 99%) sous le nom PC-500 [50].

## I.10 Dégradation de polluants en présence de peroxydisulfate (PDS)

L'ion Persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse, mais la réaction directe du PDS avec la plupart des polluants sont lentes. Une fois activé, des espèces hautement réactives (radicaux sulfates) sont produites. Le radical sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ) est un agent oxydant plus efficace que le peroxydisulfate. De nombreuses études récentes montrent l'effet bénéfique de l'ajout du PDS dans les procédés d'oxydations avancées: photocatalyse (UV/TiO<sub>2</sub>/PDS), électrochimique (électro/ ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ )/PDS) sonolyse (US/PDS), etc [55].

### I.10.1. Activation du PDS

La production des radicaux sulfate est activée par plusieurs facteurs, tels que l'électron, métaux de transition, La chaleur, sonolyse et les rayons ultra-violet (UV).

#### I.10.1.1 Activation par l'électron

La réaction d'un électron avec l'ion  $S_2O_8^{2-}$  peut aussi activer le PDS et conduire à la formation d'un radical sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et d'un anion sulfate (Eq. I.12) [55].



#### I.10.1.2 Activation par les métaux

Le persulfate peut être activé par transfert d'un électron en utilisant des ions métalliques de transition tels que  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ag^+$  et  $Ru^{3+}$  (Eq I.13) [55].



Le fer est le métal le plus étudié car il est relativement non toxique et plus rentable que les autres métaux. Le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) réagit avec le persulfate pour former le radical sulfate (Eq ( I.14)), avec une énergie d'activation de 12 kcal mol<sup>-1</sup>. La constante de vitesse du second ordre de la formation de radicaux sulfates à partir du fer ferreux est de 20 L /mol sec rapportée comme 20 L /mol sec à 22°C. Le réactif  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  est similaire au réactif de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) [55].



### I.10.1.3 Activation thermique

La chaleur est un moyen efficace pour activer le PDS. L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la rupture de la liaison peroxyde O-O lors de l'absorption de l'énergie thermique (Eq. (I.15) [55]).



### I.10.1.4 Activation par rayons ultra-violets (UV)

Le persulfate peut également être activé par la lumière UV afin de produire les radicaux sulfates (Eq. I.16) [55] :



De la même manière que pour l'activation thermique, l'énergie UV a pour effet de briser la liaison O-O. Les longueurs d'onde de photo-décomposition rencontrées pour l'activation du PDS sont comprises entre 248 et 351 nm. La combinaison  $S_2O_8^{2-}/UV$  est adaptée à la dégradation mais aussi à la minéralisation de polluants organiques en milieux aqueux [55].

## I.11. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

Le procédé photocatalytique fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux donc leur optimisation est indispensable pour améliorer le taux de dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres, on distingue :

### I.11.1. Influence du catalyseur et de sa concentration

D'importants rendements de dégradation de composés organiques par photocatalyse en présence de  $TiO_2$  comme semi-conducteur ont été rapportés par de nombreux auteurs, ce qui démontre bien l'efficacité de ce semi-conducteur en photocatalyse.  $TiO_2$ , peut cristalliser sous trois formes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétraogonale) et brookite (orthorhombique) forme métastable. La forme cristalline anatase dont l'énergie de gap est de 3.2 eV est reconnue comme étant la plus photoactive. D'autres propriétés autres que la structure cristalline, comme la surface spécifique et la taille des particules

influent sur l'efficacité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  [39]. La concentration en catalyseur utilisée affecte également le rendement de dégradation des polluants lors des procédés de traitement photocatalytique. En effet, plusieurs études ont montré l'existence d'un optimum pour la concentration en  $\text{TiO}_2$ . Après une augmentation du taux de dégradation d'un polluant avec l'augmentation de la concentration en photocatalyseur, une décroissance de ce taux est observée au-delà de la valeur optimale. Cette décroissance est généralement attribuée d'une part, à la difficulté de pénétration des photons au sein même de la solution traitée (forte turbidité) et d'autre part, à une possible diminution du nombre de sites d'adsorption mis en jeu suite à l'agglomération des particules catalytiques [40].

### **I.11.2. Influence de la température**

Grace à l'activation photonique, les systèmes photocatalytique ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. Une augmentation de la température de réaction entraîne généralement une augmentation de l'activité photocatalytique cependant des températures de réaction supérieure à  $80^\circ\text{C}$  favorise la recombinaison des porteurs de charge et défavorise l'adsorption des composés organiques sur la surface du catalyseur, entraînant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique [60]. Ceci est conforme à l'équation d'Arrhenius, pour laquelle la constante de vitesse apparente du premier ordre  $k_{app}$  devrait augmenter linéairement avec  $\exp^{(-1/T)}$ . Une température de réaction inférieure à  $80^\circ\text{C}$  favorise l'adsorption tandis qu'une réduction de la température de réaction à  $0^\circ\text{C}$  entraîne une augmentation de l'énergie d'activation apparente ce qui limite la désorption du produit final. En conséquence l'adsorption et la désorption deviennent les étapes limitantes de la dégradation et la température de réaction optimale serait comprise entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  [60].

### **I.11.3. Influence du pH de la solution**

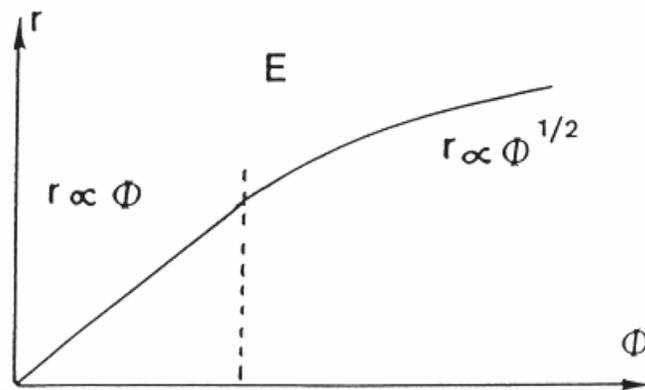
Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus photocatalytique car il modifie les propriétés de surface du photocatalyseur et l'attraction ou la répulsion entre les polluants et le photocatalyseur. En outre, le pH peut modifier de manière considérable l'état de ségrégation du photocatalyseur lorsque celui-ci est utilisé en suspension [24] [11].

Des chercheurs [43] se sont intéressés à la détermination du pH point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) des semi-conducteurs ; c'est le pH pour lequel l'état de surface des particules du semi-conducteur est neutre et donc aucune interaction électrostatique n'a lieu entre les particules. Pour le  $\text{TiO}_2$ , il est compris entre 4.5

et 7 et se placer au pH point charge zéro permet d'éviter la formation d'agrégats qui réduisent alors la surface développée par le semi-conducteur donc celle susceptible d'absorber les photons et les polluants

#### I.11.4. Intensité du rayonnement lumineux

La vitesse de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle au flux de radiation  $\Phi$  [3]. Cette proportionnalité disparaît pour des valeurs de  $\Phi$  supérieures à  $25 \text{ mW/cm}^2$  puisque la vitesse de dégradation devient proportionnelle à la racine carrée du flux lumineux ( $\Phi^{1/2}$ ) (figure I.10).



**Figure I.9.** Effet de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction. [3]

#### I.11.5. Influence de la concentration initiale en polluant

De manière générale, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas possibles peuvent se présenter:

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées.
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction ( $r$ ) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte ( $\theta$ ). L'expression obtenue est la suivante :  $r = k$  [44].

$$r = k\theta = k \left( \frac{KC}{1 + KC} \right) \quad \text{Eq (I. 17)}$$

Pour les solutions diluées, le produit (KC) devient très inférieur à 1, la réaction est alors de premier ordre.

Pour les concentrations élevées, le produit KC est très supérieur à 1. La vitesse de réaction est alors maximum et est d'ordre zéro [44].

### **I.11.6. Effet des accepteurs d'électrons**

L'une des stratégies pour inhiber la recombinaison des paires ( $e^- / h^+$ ) est d'ajouter d'autres accepteurs d'électrons dans le milieu réactionnel. L'ajout de ces espèces oxydantes pourrait avoir plusieurs effets [45]:

- Augmenter le nombre d'électrons piégés et par conséquent éviter la recombinaison ( $e^- / h^+$ );
- générer plus de  $HO^\bullet$  et d'autres espèces oxydantes supplémentaires, telles que des radicaux sulfate dans le cas de l'anion persulfate.
- augmenter le taux d'oxydation des produits intermédiaires;
- éviter le problème causé par de faibles concentrations en oxygène.

Pour de meilleurs résultats, ces additifs doivent répondre à certaines exigences à savoir se dissocier en sous-produits inoffensifs et conduire à la formation de  $HO^\bullet$  ou d'autres agents oxydants. Un autre avantage, est l'utilisation de ces agents oxydants quand le soleil est la source de photons.

Plusieurs agents oxydants ont été testés en photocatalyse et parmi eux on trouve le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), le peroxodisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ), le chlorate ( $ClO_3^-$ ) et l'iodate ( $IO_4^-$ ) [45].

## **I.12. Principaux paramètres influents sur la dégradation des composés organiques par le procédé UV/PDS**

### **I.12.1. Effet de la concentration initiale en PDS**

Puisque la concentration initiale en PDS est un paramètre important dans le procédé UV/PDS, l'étude de l'influence de la concentration initiale en PDS sur le rendement du procédé UV/PDS a été étudiée par différents auteurs.

Potakis et al. [56] Ont étudié la dégradation du bisphénol A en milieu aqueux par la thermo-activation des radicaux sulfates. Ils ont observé que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en PDS. D'après les résultats des travaux menés par Chen et al. [57], L'influence de la concentration initiale en PDS sur la décoloration de méthyle et éthyl-parabènes, montre bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration initiale en PDS sur le taux de dégradation de méthyle et éthyl-parabènes. Les mêmes résultats ont été rapportés par Manz et Carter [61], Fu et al. [58] et Luo et al [59].

### I.12.2. Effet de la concentration initiale du polluant

La concentration en polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des effluents industriels. C'est pour cette raison, que ce paramètre est souvent étudié. Les résultats des travaux menés par Potakis et al. [56] Sur la dégradation du bisphénol A en faisant varier la concentration initiale en bisphénol A de 110 à 440 mg/L. Les auteurs rapportent que l'augmentation de la concentration initiale en bisphénol A influe négativement sur le rendement de dégradation et ils attribuent ce phénomène d'une part, à l'augmentation de sous-produits formés lors de la dégradation du bisphénol A et par conséquent à l'augmentation de la compétition entre les molécules du bisphénol A et ses sous-produits de dégradation pour réagir avec les radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  et d'autre part, au fait que la concentration globale en radicaux sulfates est constante.

### I.12.3. Effet du pH initial de la solution

L'effet du pH de la solution sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV/PS a été étudié par Chen et al. [57]. Les résultats ont montré que, le pH optimal pour la dégradation du PCT était de 5. Ces auteurs attribuent ce phénomène à la production d'un nombre important de radicaux  $\bullet OH$  selon l'équation (I.17) et (I.18) à  $pH > 7$



## II.1. Introduction

L'objectif principal du présent projet est l'évaluation de la dégradation photocatalytique de résidus médicamenteux présents dans les effluents aqueux. Ceci est fait à travers la mise en œuvre de l'opération dans un réacteur batch animée par une énergie lumineuse (UV-A) en présence de  $\text{TiO}_2$  supporté sur papier cellulosique. La molécule médicamenteuse sélectionnée à cet effet est le paracétamol (l'acétaminophène). Les protocoles, techniques et dispositifs expérimentaux sont alors décrits et expliqués dans ce chapitre qui a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire les différents essais ; il consiste en :

- Une présentation des réactifs chimiques utilisés ;
- Une description rigoureuse du dispositif et de la procédure expérimentale ;
- Une description de la méthode d'analyse utilisée dans cette étude.

## II.2. Réactifs chimiques utilisés

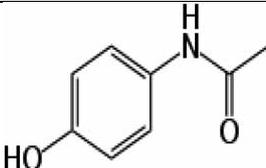
Différents réactifs chimiques cités ci-dessous, de qualité analytique, ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

- Persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) de pureté 99% (Biochem Chemopharma);
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de pureté 97% (Biochem Chemopharma);
- Acide chlorhydrique (HCl) 35%-38% (Sigma-Aldrich).

### II.2.1. Polluant

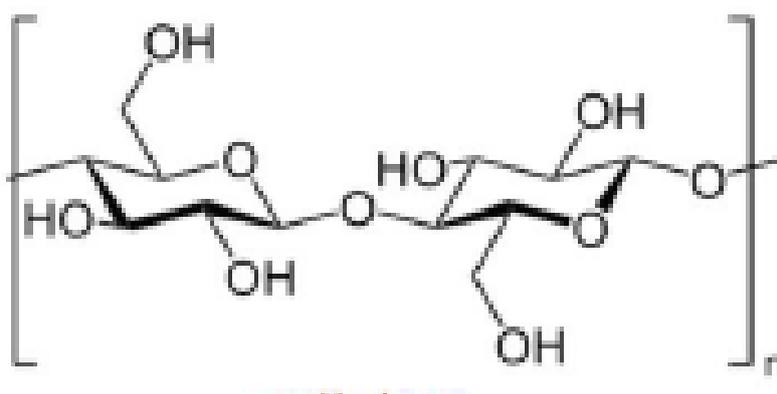
Un grand nombre de médicaments est largement utilisé en tant que produits de thérapie et d'analyse. Comme molécule modèle, nous avons sélectionné dans ce travail le paracétamol. Ce médicament figure parmi les trois principaux médicaments prescrits aux patients. Quelques caractéristiques physicochimiques et informations relatives à ce polluant sont présentées dans le **Tableau II.1**.

**Tableau II.1.** Propriétés physicochimiques du paracétamol [49 ;17]

Formule chimique	Molécules	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Solubilité dans l'eau (g /L)	pKa
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Paracétamol		151,16	246	14	pKa =9,5

### II.2.2. Fibre cellulosique

La cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre. Sa structure linéaire, composée d'unités D-glucose reliées par des liaisons  $\beta$  1-4, permet d'obtenir un composé renouvelable, hydrophile, biocompatible et biodégradable. Il est de ce fait de plus en plus utilisé. Les propriétés de la cellulose sont déterminées par son origine. Il existe aujourd'hui plusieurs types de cellulose pour la même formule développée : la cellulose purifiée, fabriquée à partir de bois, la cellulose régénérée, où l'on dissout puis régénère le polymère et enfin la cellulose d'origine bactérienne. Elle se présente sous forme de bandes microfibrillaires (100 nm de diamètre), elles-mêmes est composées de microfibrilles (10 à 30 nm de diamètre), un assemblage de fibres élémentaires (1,5-3,5 nm de diamètre). Cette morphologie en fibre est due à un important réseau de liaisons hydrogène entre les chaînes polymères linéaires [45].

**Figure II.1 :** Structure de la cellulose [45]

### II.2.3. Catalyseur

Le catalyseur choisi pour notre étude est le dioxyde de titane PC500 supporté sur une fibre cellulosique.

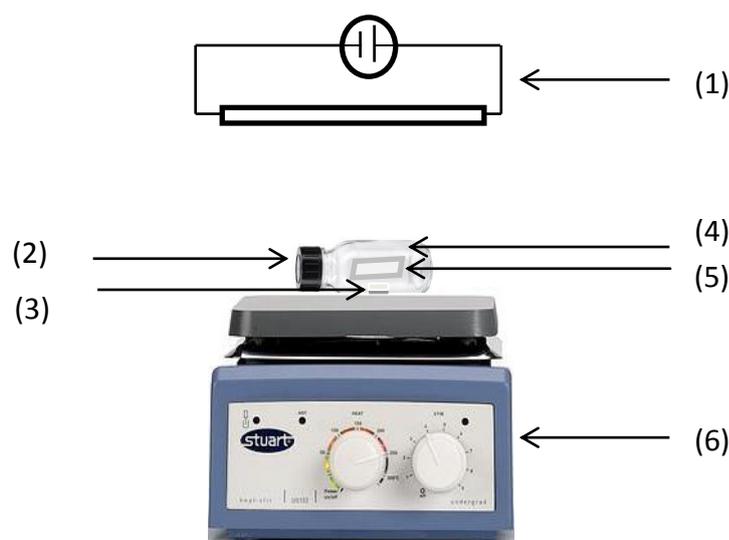


**Figure II.2.** TiO<sub>2</sub> immobilisé sur la fibre cellulosique

## II.3. Dispositif et protocole expérimental

### II.3.1. Description du montage expérimental

Dans le montage expérimental schématisé sur la (**Figure II.3**), toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur Batch de capacité 80 ml opérant à température ambiante. Le système est maintenu sous agitation magnétique ( $\omega=360$  tour /minute) durant tout le procédé photocatalytique. Une feuille de catalyseur de (8 cm  $\times$  4 cm) est placée à l'intérieur du réacteur. L'irradiation de la solution à traiter se fait à l'aide d'une lampe UV (de marque Philips) ayant une puissance de 30 W. La lampe émet une lumière UV ( $\lambda = 360$  nm). Le montage doit être entièrement couvert avec du papier aluminium afin d'éviter la pénétration et la sortie de la lumière (UV ou visible).



**Figure II.3.** Dispositif expérimental [47]

- (1) : Source UV (Lampe UV-A (30W))
- (2) : Réacteur batch en Pyrex
- (3) : barreau magnétique
- (4) : Solution du Paracetamol
- (5) : Catalyseur
- (6) : Plaque d'agitation

### II.3.2. Procédure expérimentale

Une solution synthétique de concentration  $C_0$  en Paracétamol est préparée pour chaque essai par dissolution du PC dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est introduite dans un flacon en verre de capacité 80 ml jouant le rôle de réacteur photocatalytique. La dégradation de la molécule en solution par le procédé photocatalytique est obtenue en introduisant le film fibre cellulosique/PC500 dans le milieu réactionnel exposé à une irradiation UV-A de 30 W.

### II.4. Techniques analytiques HPLC

La concentration de PC a été analysée par chromatographie liquide haute performance (HPLC ACC3000) équipée d'une colonne C18 en phase inverse (Thermo Fisher scientific, Allemagne) ( $5 \mu\text{m}$  ;  $4,6 \times 150 \text{ mm}$ ). La température de la colonne a été réglée à 30 C et 5 C pour les échantillons et le volume d'injection était de 20  $\mu\text{L}$ . La détection a été effectuée à 246 nm au moyen d'un détecteur UV-visible (détecteur UV/Vis VWD 3400 RS). La phase mobile était composée d'eau ultra-pure et d'acétonitrile (40/60 v/v) avec un débit de 0,5 mL/min. L'

HPLC était équipée d'un dégazeur standard (LPG 3400 SD), d'un passeur automatique d'échantillons et d'une pompe (modèle LPG 3400 SD). Les échantillons ont été prélevés et filtrés à travers un filtre seringue à membrane de 0,20  $\mu\text{m}$  (Water corporation 25 mm GHP, USA) pour la détermination des concentrations résiduelles de PCT par HPLC.

#### II.4.1. La courbe d'étalonnage

L'étalonnage de la solution de paracétamol est réalisé avec des concentrations en soluté variant de 1 à 30 mg/L à  $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ nm}$ . Après avoir mesuré l'aire de chaque étalon, on trace la courbe aire = f(C), représentée sur la Figure II.4. Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'air et la concentration avec un coefficient de détermination égal à 0,9999. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.

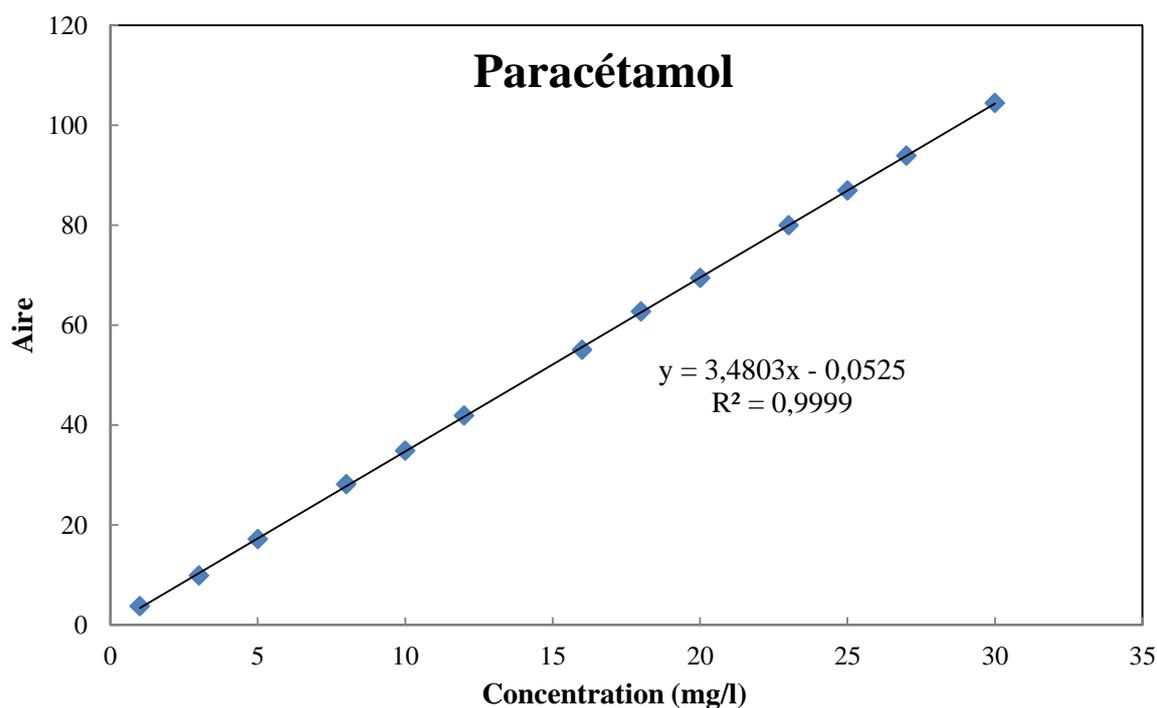


Figure.II.4. Courbe d'étalonnage de paracétamol (PC).

## II.5. Méthodologie des plans d'expériences

La plupart des ingénieurs et techniciens améliorent la qualité de leurs produits ou leurs processus de production en réalisant de nombreuses expériences. Malheureusement, la méthodologie classiquement utilisée pour mener ces expériences est souvent coûteuse et peu performante et elle conduit à de nombreuses expériences difficiles et non exploitables. L'exploitation des résultats et l'étude expérimentale peuvent être fortement simplifiées en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Cette méthodologie permet d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt « y » et des variables « x<sub>i</sub> ». Leur utilisation permet d'obtenir un maximum de renseignements avec un minimum d'expériences. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur [37-10]. Nous aborderons dans ce chapitre, la modélisation d'une réponse par la méthode de planification des expériences dans le cas d'un plan composite centré.

### II.5.1. Plan factoriel complet

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés 2<sup>k</sup> où le 2 correspond aux niveaux maximal (+1) et minimal (-1) qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés [37].

#### II.5.1.1. Propriétés du plan factoriel complet

##### II.5.1.1.1. Modèle mathématique postulé

Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener 2<sup>k</sup> expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2<sup>3</sup>. Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (Figure II.5) et la matrice des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites [37].

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 + \varepsilon$$

*Eq. (II.1)*

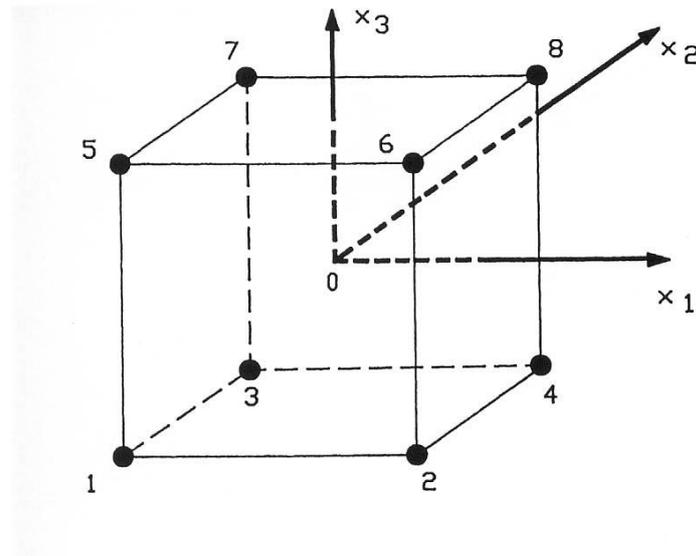


Figure II.5: Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^{k=3}$  [37]

#### II.5.1.1.2. Formule de codage

L'intérêt du codage des variables tient à l'homogénéité de l'équation du modèle établit pour la représentation mathématique de la réponse. D'une manière générale, on peut affirmer que les paramètres ou les variables d'origine pour un modèle donné, notés  $Z_j$ , n'ont pas nécessairement les mêmes dimensions ce qui rend difficile la comparaison de leurs coefficients. Dans le cas où les variables sont codées, ces dernières varient toutes entre les mêmes valeurs minimales et maximales (respectivement  $-1$  et  $+1$  notation largement acceptée quand il y a deux niveaux par facteur) elles n'ont plus de dimensions, et les coefficients  $b_j$  du modèle mathématique ont tous alors la dimension de la réponse [37-10].

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [37-10] :

Les formules de codage dans le cas d'un plan factoriel complet sont :

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

Où :

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2}$$

Avec :

$x_1, x_2, x_k$  : Variables centrées réduites ou variables codées;

$Z_1, Z_2, Z_k$  : Variables réelles;

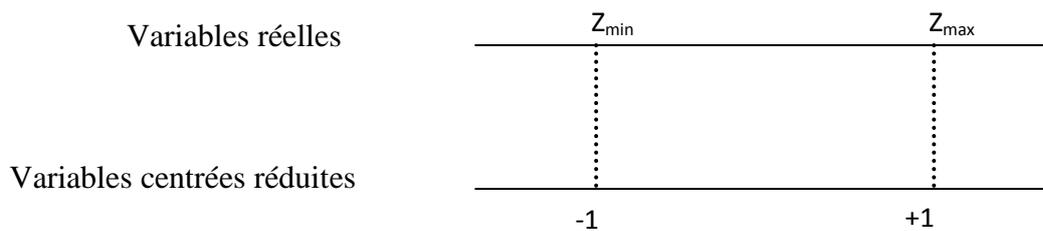
$Z_1^0, Z_2^0, Z_k^0$  : Variables réelles qui correspondent au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

$Z_{min}$  : Valeur minimale de la variable réelle;

$Z_{max}$  : Valeur maximale de la variable réelle.

Il importe de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistiques où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit  $Z$  une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes  $Z_{min}$  et  $Z_{max}$ , on fera

Correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites  $-1$  et  $+1$  respectivement (Figure II.6) [37-48].



**Figure II.6** : Variables centrées réduites [37].

## II.5.2. Plan composite centré

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel ( $2^k$ ), complété par des expériences au centre du domaine d'étude ( $n_0$ ) et des essais en étoile ( $2k$ ) avec  $k$  est le nombre de facteurs étudiés.

### II.5.2.1. Propriétés du plan composite centré

#### II.5.2.1.1. Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux. Ainsi pour quatre facteurs ( $k = 4$ ), l'équation de régression s'écrit [37-54] :

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{34} X_3 X_4 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{44} X_4^2 + \varepsilon \quad \text{Eq. (II. 3)}$$

Comme la matrice  $[X]$  (annexe) n'est pas orthogonale, la matrice de dispersion  $[X^T \cdot X]^{-1}$  n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [37-54]:

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \quad \text{eq. (II. 4)}$$

$S_{bj}$  : est l'écart quadratique moyen

$S_{rep}^2$  : La variance de reproductibilité

$C_{jj}$  : les éléments de la diagonale du matrice de dispersion  $[X^T \cdot X]^{-1}$

Le vecteur solution se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} [X^T \cdot Y] \quad \text{eq. (II. 5)}$$

### II.5.2.2. Construction d'un plan composite centré

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [37-52]. La figure (II.6) représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel  $2^{k=2}$ . Le point E qui peut être répété une ou plusieurs fois est le point central. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoiles [37-54].

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

- $n_f$  essais d'un plan factoriel complet;
- $2k$  essais en étoiles sur les axes à une distance  $\alpha$  du centre du domaine;
- $n_0$  essais au centre du domaine.

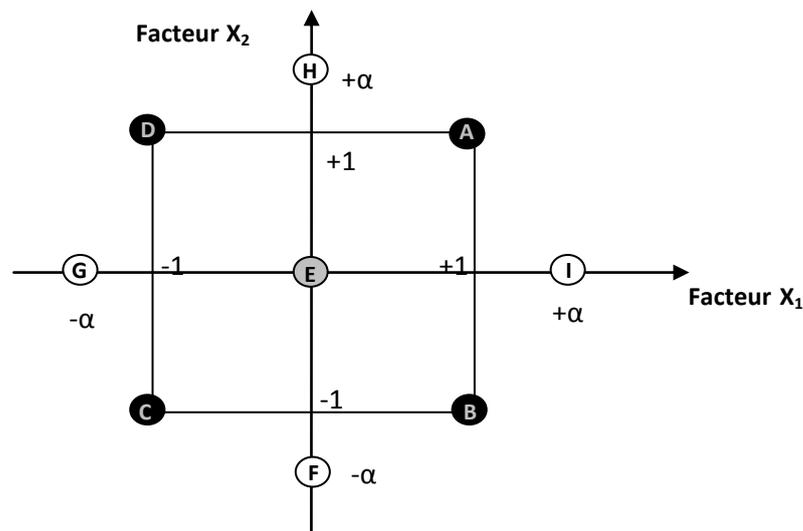


Figure II.7: Plan composite à deux facteurs ( $k = 2$ ) [37].

#### II.5.2.2.1. Formule de codage

Les formules de codage dans le cas d'un plan composite centré sont [37-10]:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, j = 1, 2, \dots, k \quad \text{eq. (II.6)}$$

Où :

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2\alpha}$$

### II.5.2.2. Niveau des facteurs

Le domaine de variation des facteurs est ramené à  $[-\alpha ; +\alpha]$ . Ainsi, un facteur variant dans l'intervalle  $[\text{Min} ; \text{Max}]$  sera découpé en 5 niveaux :  $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$  calculés selon l'équation II.4 [37-54].

### II.5.3. Matrice de calcul

Pour un plan composite à quatre facteurs, 26 expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs des 15 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice de calcul X est la suivante [37-52]:

$$X = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_{12} & x_{13} & x_{14} & x_{23} & x_{24} & x_{34} & x_1^2 & x_2^2 & x_3^2 & x_4^2 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 \end{bmatrix}$$

### II.5.4. Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [37, 46,53].

#### II.5.4.1. Critère d'isovariance par rotation

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance  $\alpha$  égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotatabilité.  $\alpha$  est calculé en utilisant la relation suivante [37,46]:

$$\alpha = n_f^{1/4} \quad \text{Eq. (II-7)}$$

#### II.5.4.2. Critère de presque orthogonalité

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice  $[\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X}]^{-1}$  est diagonale.

Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondante aux termes constants et aux termes carrés de la matrice  $[\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X}]^{-1}$  est diagonale si  $\alpha$  choisi satisfait la condition suivante [37,46]:

$$\alpha = \left( \frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. (II-8)}$$

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

#### II.5.4.3. Critère de précision uniforme

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (II-2) regroupe les valeurs de  $\alpha$  et de  $n_0$  en fonction des différents critères d'optimalité [37,46].

**Tableau II.2.** Valeurs de  $\alpha$  et de  $n_0$  selon les propriétés recherchées pour le plan composite

K		2	3	4	5	$2^{(5-1)}$	6	$2^{(6-1)}$
$n_f$	$2^k$ (ou $2^{k-p}$ )	4	8	16	32	16	64	32
$N_e$		4	6	8	10	10	12	12
	isovariant par rotation	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$				
$n_0$	précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
A		1.41	1.68	2	2.38	2.00	2.83	2.38

$n_f$ : Nombre d'essais du plan factoriel,  $n_e$ : Nombre d'essais en étoiles,  $n_0$ : Nombre d'essais au centre du domaine,  $k$ : Nombre de facteurs

## II.5.5. Analyse statistique

### II.5.5.1. Vérification de la signification des coefficients

#### ➤ Cas où chaque essai est répété $m$ fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [37, 53,54]:

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

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{Eq. (II -10)}$$

Avec :

$m$  : le nombre de répétitions pour chaque essai.

$N$  : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité:

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad \text{Eq. (II-11)}$$

➤ **Cas où l'essai au centre est répété  $n_0$  fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental [37,53] :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad \text{Eq. (II-12)}$$

Avec  $f = (n_0 - 1)$  degrés de liberté et  $\bar{y}_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad \text{Eq. (II-13)}$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \ll b_j = 0 \gg.$$

contre l'hypothèse  $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg.$

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad \text{Eq. (II-14)}$$

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

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad Eq. (II-15)$$

On utilise la table de Student (voir annexe A) pour déterminer la valeur de  $t_\alpha(f)$  pour le niveau de signification choisi  $\omega$  et le nombre de degrés de liberté  $f$ . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- Si  $t_j > t_\omega(f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté.
- Si  $t_j < t_\omega(f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté.

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque  $\alpha$  et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

### II.5.5.2. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, il est primordial de vérifier l'absence de biais : Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [37, 53,54].

#### II.5.5.2.1. Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad \text{à } (N - \ell) \text{ degrés de liberté} \quad Eq. (II-16)$$

à la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$  (Eq.II.16) :

Si :  $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(\omega = 0,95, N - \ell, n_0 - 1)$ , alors la variance résiduelle peut être considérée

comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de  $y$  non expliquée par le modèle est aléatoire [37, 53,54].

$\ell$  étant le nombre de coefficients significatifs

Si le modèle ne présente pas de biais, on procède au test de signification de la régression.

### II.5.5.2.2. Test de signification de la régression

Ce test consiste à vérifier que les variations de  $y$  expliquées par la régression sont significativement plus grandes que la part due aux variations aléatoires [37, 53,54].

Pour ce faire, il suffit de calculer le rapport suivant :

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

Avec :

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

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

### II.5.5.2.3. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par [37, 53,54] :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

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

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon  $f = N - \ell$  est plus petit. La formule de correction est :

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

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







































## Conclusion générale

Le travail entrepris dans ce mémoire de fin d'études avait pour objectif d'étudier la dégradation du PC par le procédé photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$  (PC500) immobilisé sur la fibre cellulosique et du PDS. La modélisation et l'optimisation de ce procédé (UV/ $\text{TiO}_2$ /PDS) par la méthodologie des plans d'expériences, nous a permis d'estimer et de comparer les effets des paramètres et de trouver le réglage optimal des facteurs à savoir : le pH de la solution, la concentration initiale en paracétamol ([PC]), la concentration en persulfate de sodium ([PDS]) et le temps d'irradiation ( $t_{\text{irradiation}}$ ).

L'estimation et la comparaison des effets des facteurs ont été réalisées à l'aide d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce modèle a conduit à un modèle de 1<sup>ère</sup> degré.

- L'analyse statistique des résultats révèle que modèle obtenu simule parfaitement les effets des paramètres opératoires sur le procédé UV/ $\text{TiO}_2$ /PDS.
- L'analyse du modèle a permis également de constater que les paramètres les plus influents dans l'ordre sont : la durée d'irradiation, la concentration initiale en PC, la concentration initiale en PDS et le pH de la solution.

L'optimisation des paramètres opératoires est réalisée à l'aide d'un plan composite centré qui a conduit à un modèle de second degré. Les tracés des surfaces de réponses et iso-réponses a révélé l'existence d'un taux de dégradation optimal de l'ordre de 98% obtenu dans les conditions suivantes :

- $5.7 \leq \text{pH} \leq 9$
- $3.362 \text{ mM} \leq [\text{PDS}] \leq 10 \text{ mM}$
- $[\text{PC}] = 0.062 \text{ mM}$
- $t_{\text{irradiation}} = 4.78 \text{ h}$

D'un point de vue pratique, un taux de dégradation de 90% est largement suffisant en optant pour des conditions plus modérées à savoir :

- $0.039 \text{ mM} \leq [\text{PC}] \leq 0.198 \text{ mM}$
- $1.74 \text{ h} \leq t_{\text{irradiation}} \leq 4.55$
- $\text{pH} = 7.68$
- $[\text{PDS}] = 2 \text{ mM}$

Les travaux qui ont été menés dans le cadre de cette étude ouvrent d'autres axes de recherche très intéressants. On peut citer particulièrement :

- Tester la toxicité des sous-produits de dégradation du PC ;
- Essayer si les moyens d'analyses permettent de dégager un mécanisme de dégradation;
- Tester l'efficacité du procédé dans le cas des effluents industriels.

## Références Bibliographiques

[1] COM 128 Final: COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL AND THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE, European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment. 2019.

[2] S. ALIOUCHE. Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO<sub>2</sub>/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/UV UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE. Algérie. 2017.

[3] I Liliane. Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH• et SO<sub>4</sub>•- et Évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations. Thèse de doctorat. Université de Lyon. France. 2016.

[4] R. Hazime. Les espèces actives durant la dégradation photocatalytique : application aux pesticides. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I. France. 2012.

[5] S. HAKIMI. Dégradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux. Mémoire fin de cycle. Université B. Mokhtar-Annaba. Algérie. 2019.

[6] F. Amélie. Procédé photocatalytique de décontamination des effluents liquides contaminés par des résidus de médicaments : le cas du mélange tylosine - sulfaméthoxazole et de l'amoxicilline. Thèse doctorat. Université de Poitiers. France. 2013.

[7] V. Dulio, A. Morin. Les substances émergentes dans l'environnement Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. Article. INERIS, ONEMA. 2009.

[8] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Universités de Carthage. Tunisie. 2015.

- [9] J-P. BESSE. Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de doctorat. Université de METZ – UFR SCI.F.A. France. 2010.
- [10] D. Lepadatu. Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplé plans d'expériences, éléments finis et surface de réponse. Thèse de doctorat. Université d'Angers. France. 2006.
- [11] H. CHABANE et K. TIGHIDET. Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse en utilisant une hydroxyapatite préparée et le PC500. Mémoire de fin de cycle. Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2016.
- [12] Afssa. Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». Juin 2010.
- [13] M. COLLETTE-BREGAND et al. Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques. Document. Direction Centre de Nantes. 2009.
- [14] R. Huchon. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias")-Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse doctorat. Université Bernard –Lyon I. France. 2006.
- [15] Azdinia Zidane et al. Etude épidémiologique sur la consommation de la molécule de Paracétamol en Algérie. In : 1st National Seminar on Nutrition and Health (NSNH1). Chlef, Algeria 2019.
- [16] A. Arnaud. Gestion et connaissances de la consommation en paracétamol de la population officinale. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier. France .2014.
- [17] N. Chekir et al. Traitement photocatalytique d'un polluant pharmaceutique avec le dioxyde de titane immobilisé. Algerian Journal of Environmental Science and Technology. 2017. [www.aljest.org](http://www.aljest.org).
- [18] S. SAAIDIA. Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba. Algérie.2018.

- [19] D. Berryman. Et al. Concentrations de médicaments, d'hormones et de quelques autres contaminants d'intérêt émergent dans le Saint-Laurent et dans trois de ses tributaires. Gouvernement du Québec. 2014.
- [20] T B. Mustapha. Etude Conformationnelle d'Acétaminophène (Paracétamol): Structure et Stabilité. MÉMOIRE de Magistère. Université d'Oran Mohamed Boudiaf. Algérie. 2017.
- [21] S Khaoulani. Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et Développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures des tinées à la détection des ions  $Hg^{2+}$ . Polymères. Université du Littoral Côte d'Opale. France. 2015.
- [22] D. BELKHEIRI D. Couplage d'un procédé électrochimique\_ traitement biologique pour la dégradation de la pollution par les antibiotiques. Application à la tétracycline et à la tytosine. Thèse de doctorat. Université Houari Boumediene. Algérie. 2013.
- [23] **Bisson, M., Dujardin, R., Rose, M., Lambre, C., Gabarda, M.** 1995. Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94-04-0223, 1995.
- [24] G P. Atheba. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine – Metz. France. 2009.
- [25] F.APPIA, contribution à l'étude de la dégradation de trois produits pharmaceutiques (l'amoxicilline, le ceftriaxone et le télébrix) par les méthodes chimique et électrochimique d'oxydation avancée : application au traitement des eaux usées du CHU de Treichville. Thèse de doctorat. Université Felix Houphouët-Boigny. Cote d'ivoire. 2018.
- [26] S.Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I. France. 2012.
- [27] A. Djouadi et K. Chabane. Elimination des antibiotiques par photocatalyse à base des matériaux hybrides  $TiO_2$ -Chitosane. Mémoire de fin de cycle. Université A. MIRA – BEJAIA. Algérie. 2020.

- [28] T. AISSANI et S. AIT CHIKH. Étude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Mémoire fin de cycle. Université A. Mira Bejaia. Algérie. 2015.
- [29] Y. Baloul. Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole. Thèse de doctorat. Université d'Orléans. France. 2018.
- [30] M.HAMADI, élaboration et caractérisation d'oxyde de titane de morphologie contrôlée application à la photodégradation de polluants organiques. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1. France. 2017.
- [31] H.MELIEH. S.CHAHDA. décontamination par photocatalyse : réalisation d'un dispositif d'élimination de polluant persistant dans l'eau, mémoire fin de cycle. Université A.MIRA. Bejaia. Algérie. 2015.
- [32] A. Sengele. Décontamination et dépollution par photocatalyse : réalisation d'un dispositif d'élimination d'agents chimiques toxiques et de polluants dans l'air et dans l'eau. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. France. 2015.
- [33] D-A Cazoir. Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I. France. 2011.
- [34] R. Masson. Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de  $\beta$ -SiC : applications au traitement de l'air. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. France. 2012.
- [35] D. Chebli. Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas. Algérie. 2012.
- [36] S. Lacombe et al. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. Article. Actualité chimique - mai-juin 2007 - n° 308-309. P80.
- [37] I. Yahiaoui. Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Cours en ligne. <https://elearning.univ-bejaia.dz>

- [38] R. Launez. Immobilisation d'organocatalyseurs sursupports inorganiques et évaluation de leur activité en condition de flux continu. Thèse de doctorat. Université Paris Saclay (COMUE). France. 2015.
- [39] N. Hadj Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat. Université de Grenoble et Université Mentouri-Constantine. Algérie. 2012.
- [40] V M. Mboula. Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Nantes. 2012.
- [41] F. Barka-Bouaïfel. Détection d'interactions moléculaires par LSPR et Utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique et polluante organiques sous irradiation visible. Université de Lille 1, France et l'Université de Bejaïa. Algérie. 2012.
- [42] E. Gauthier. Etude du couplage Adsorption - Photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de Composés Organiques Volatils. Thèse de doctorat. Université de Grenoble. France. 2007.
- [43] Ch. Dezani. Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation. Thèse de doctorat. Université de Perpignan. France. 2020.
- [44] S. Alahiane et al. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic dégradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using (TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>)). J. Mater. Environ. Sci. Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc. 2012.
- [45] S. Plumejeau. Croissance de TiO<sub>2</sub> en surface de fibres de cellulose pour l'élaboration de filtres photocatalytique. Thèse de doctorat. Université Montpellier. France. 2016.
- [46] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences. 2ème Ed. Dunod. Paris. 2001.
- [47] HAMICHE A et BENDELLALI T. Elaboration et caractérisation d'un film composite de Chitosane/TiO<sub>2</sub>(P25): Application pour la dégradation de la tétracycline hydrochloride (TC) par le procédé photocatalytique hétérogène. Mémoire de fin de cycle. Université A.MIRA-BEJAIA. Algérie. 2019.

- [48] I. YAHIAOUI. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse doctorat. Université A. MIRA-BEJAIA. Algérie. 2013.
- [49] M. BOUZIANI. Traitement de l'acetaminophene par ozonation dans un milieu basique et étude ecotoxicologique de la solution résiduelle. Mémoire de fin de cycle. Université du Québec. Canada.2016.
- [50] T. KODOM ET AL. TiO<sub>2</sub> PC500 Coated on Non-Woven Paper with SiO<sub>2</sub> as a Binder-Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 in Aqueous Solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 2013, 5, 1227-1234.
- [51] G., Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Ed Afnor Technique, 1990.
- [52] E.P.G. Box, G.W. Hunter, J.S. Hunter. *Statistics for Experimenters*. 2ème Ed. John Wiley and Sons. New-York. 2005.
- [53] V. Kafarov. *Méthodes cybernétiques et technologie chimique*. Ed. MIR Moscou. 1974.
- [54] S. Adjabi. *Méthodes statistiques de la prévision*. Ed. LAMOS. université Bejaia.
- [55] A. Ledjeri. Intégration d'un procédé électrochimique et d'un procédé biologique pour la dégradation de polluants d'origine pharmaceutique. Thèse doctorat. Université de Bejaia. Algérie 2019.
- [56] N. Potakis et al. Oxidation of bisphenol a in water by heat-activated persulfate. *J. Environ. Manage.* (2016) 1–8.
- [57] Y. Chen et al. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere.* (2016) 1–9.
- [58] Y. Fu, X. Gao, J. Geng, S. Li, G. Wu, H Ren. Degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UV/persulfate: Degradation mechanisms, efficiency in effluents disposal. *Chem. Eng. J.* 356 (2019) 1032–1041
- [59] C. Luo, J. Jiang, J. Ma, S. Pang, Y. Liu, Y. Song, C. Guan, J. Li, Y. Jin, D. Wu. Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: kinetics, products, and pathways. *Water research.* 96 (2016) 12-21.

- [60] N. LAID. Dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène. Thèse doctorat. Université mentouri-constantine. 2010.
- [61] Manz, K. E., & Carter, K. E. Investigating the effects of heat activated persulfate on the degradation of furfural , a component of hydraulic fracturing fluid chemical additives. *Chemical Engineering Journal*, 327, 1021–1032.
- [62] A. Ledjeri, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, The electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate (PDS) process coupled to activated sludge culture for the degradation of tetracycline. *Journal of Environmental Management* 184 (2016) 249-254.
- [63] A. Ledjeri, I. Yahiaoui, H. Kadji, F. Aissani-Benissad, A. Amrane and F. Fourcade, Combination of the Electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate (PDS) process with activated sludge culture for the degradation of sulfamethazine. *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*. 53 (2017) 34–39.
- [64] N. Potakis, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D. Mantzavinos. Oxidation of bisphenol A in water by heat-activated persulfate. *J. Environ. Manage.* (2016) 1–8.
- [65] Y. Chen, P. Deng, P. Xie, R. Shang, Z. Wang, S. Wang. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere*. (2016) 1–9.
- [66] L.W. Matzek, K.E. Carter. Activated PS for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*. 151 (2016) 178–188.
- [67] Gupta, S. S., & Gupta, Y. K. (1981). Hydrogen ion dependence of the oxidation of iron (II) with peroxydisulfate in acid perchlorate solutions. *Inorganic Chemistry*, 20(2), 454-457.
- [68] T. Martinez. Revêtements photocatalytiques pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité. Thèse doctorat. L'université de Toulouse. France. 2012.
- [69] Ch. Antri-Bouzar. La gestion juridique des risques liés à la pollution médicamenteuse. Thèse de doctorat. Université Côte d'Azur. France. 2017.

## Test de Student

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

**Table de Fischer**  
Valeurs des 95<sup>èmes</sup> centiles  
(niveaux 0,05)  $F_{0,95}$  pour la  
distribution F

$\nu_1$  degrés de liberté au numérateur

$\nu_2$  degrés de liberté au dénominateur

$\nu_1 \rightarrow$ $\nu_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

## Plan factoriel

### ➤ Matrice des essais du plan factoriel complet ( $2^k=4$ )

N° essai	variables réelles				variables codés					y(%)
	Z1	Z2	Z3	Z4	x0	x1	x2	x3	x4	
1	4,5	12	4	2	1	-1	-1	-1	-1	77,24
2	4,5	12	4	4	1	-1	-1	-1	1	100
3	4,5	12	8	2	1	-1	-1	1	-1	99,78
4	4,5	12	8	4	1	-1	-1	1	1	100
5	4,5	24	4	2	1	-1	1	-1	-1	41,5
6	4,5	24	4	4	1	-1	1	-1	1	97,3
7	4,5	24	8	2	1	-1	1	1	-1	55,99
8	4,5	24	8	4	1	-1	1	1	1	100
9	7,5	12	4	2	1	1	-1	-1	-1	79,44
10	7,5	12	4	4	1	1	-1	-1	1	99,37
11	7,5	12	8	2	1	1	-1	1	-1	85,32
12	7,5	12	8	4	1	1	-1	1	1	100
13	7,5	24	4	2	1	1	1	-1	-1	58,12
14	7,5	24	4	4	1	1	1	-1	1	79,18
15	7,5	24	8	2	1	1	1	1	-1	52,02
16	7,5	24	8	4	1	1	1	1	1	87,45

### ➤ Matrice des essais au centre du domaine (4 essais)

n <sub>0</sub>	variables réelles				variables codés					y(%)
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	
17	6	18	6	3	1	0	0	0	0	83,22
18	6	18	6	3	1	0	0	0	0	81,85
19	6	18	6	3	1	0	0	0	0	80,19
20	6	18	6	3	1	0	0	0	0	83,07

## Résumé

L'optimisation de la dégradation photocatalytique du Paracétamol (PC) a été réalisée dans un réacteur batch en utilisant le TiO<sub>2</sub> PC500 supporté sur la fibre de cellulose et du persulfate de sodium (PDS) en solution irradiés par une lampe UV. Le PDS joue un double rôle ; c'est un piègeur d'électrons et il favorise la formation de radicaux sulfates qui permettent d'accélérer l'élimination du Paracétamol (PC). Afin d'étudier l'effet des paramètres opératoires (le pH de la solution, la concentration initiale en PC, la concentration en PDS et le temps d'irradiation) sur le rendement de dégradation du PC, un modèle de 1<sup>ère</sup> degré à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux a été élaboré. Ce modèle a permis de trouver le lien qui existe entre le rendement de dégradation du PC et les quatre paramètres opératoires. Un modèle de second degré a également été élaboré afin de déterminer les différentes combinaisons des paramètres permettant d'obtenir un rendement de dégradation optimal à travers le tracé des surfaces de réponses et les courbes iso-réponses.

**Mots clés :** Paracétamol, Photocatalyse hétérogène, Persulfate, TiO<sub>2</sub>P500, Immobilisation des catalyseurs, méthodologie des plans d'expériences.

## Abstract

The optimization of the photocatalytic degradation of Paracetamol (PC) was performed in a batch reactor using TiO<sub>2</sub> PC500 supported on cellulose fiber and PDS in solution irradiated by a UV lamp. The PDS plays a double role; it is an electron scavenger and it promotes the formation of sulfate radicals which accelerate the elimination of Paracetamol (PC). In order to study the effect of operating parameters (solution pH, initial PC concentration, PDS concentration and irradiation time) on the PC degradation yield, a 1st degree model from a full two-level factorial design was developed. This model was used to find the relationship between the PC degradation yield and the four operating parameters. A second degree model was also developed to determine the different combinations of the parameters to obtain an optimal degradation yield through the plots of the response surfaces and the iso-response curves.

**Keywords:** Paracetamol, Heterogeneous photocatalysis, Peroxydisulfate, TiO<sub>2</sub>P500, immobilization of catalysts, design of experiments methodology.