

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

Mme MENAA Khalida et BOUMEZIREN Hassiba

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Co-Activation du peroxydisulfate (Thermo et photo activation)
pour la dégradation du paracétamol: Application du plan Box-
Behnken pour la modélisation et l'optimisation des paramètres
opératoires*

Soutenue le : 07/07/2022

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BOUDRAHEM Farouk

Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia

Président

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 : 2021/2022



Remerciements

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, son soutien, sa générosité, sa compréhension et ses encouragements constants. On le remercie également pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée et l'autonomie qu'il nous a laissée en notre travail.

On remercie aussi madame HAMICHE Anissa pour tout le temps qu'elle nous a consacré pour Co-encadrer ce travail et pour ces conseils et son aide précieuse.


On tient à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Mr BOUDRAHEM, Professeur à l'université de BEJAIA, d'avoir accepté d'être président du jury.

Nos vifs remerciements au membre du jury d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

On souhaite remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire génie de l'environnement.

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 encouragée 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.

A mon frère le plus cher au monde Amine

A mes soeurs : Sabrina, Kahina, Melissa, Lilia et ma petite Alicia

A mon mari Amar

A ma belle-famille : Djamel, Wiza, Nadir et Ghiles

A mes cousines Manel et Donia

A mes amies : Hanane, Samira, Khalida , Kahinan, Lynda et Amira

A tous ceux qui me sont chers.

Hassiba

Dédicace

Je dédie ce modeste travail...

A ma mère, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, qui m'a apporté son appui durant toutes mes années d'études, pour son soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.

A mon père pour son soutien moral pour tout ce qu'il a fait durant mes années d'études que j'honneur ce succès.

A mes frères : Ferhat, Hicham, Baderdine.

A mes soeurs : Hilwa, lila, warda, wassila et Hanane

Je dédie ce travail également

A mes chères amies

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à accomplir ce modeste mémoire.

Que dieu les protège tous.

Khalida.

Liste des figures

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Figure I.1. Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement	5
Figure I.2. Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques	6
Figure I.3. schéma de fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées	10
Figure I.4. Procédés d'oxydation avancée.....	12
Figure I.5. Spectre d'absorption UV-Visible des ions persulfates (10 – 3 mol/l) à pH libre et à température ambiante	14
Figure I.6. Effets de la température sur la dégradation du SMZ par oxydation au persulfate activée par la chaleur.	16

Chapitre II

Méthodes et techniques d'analyses

Figure II.1. Structure chimique du persulfate de sodium.	18
Figure II.2. Dispositif expérimental.....	19
Figure II.3. Courbe d'étalonnage de paracétamol (PCT).....	21
Figure II.4. Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.....	22

Chapitre III

Résultats et discussions

Figure III.1. Dégradation du PCT sous l'effet de l'UV-A et PDS à T ambiante, le PDS thermo-activé, PDS-Photo activé et le couplage UV/PDS/chaleur à T=40°C	21
Figure III.2. Diagramme des résidus.	25
Figure III.3. Diagramme d'interaction entre température (x1) et concentration en PDS (x2)	26
Figure III.4. Surfaces de réponses (a) et courbe iso-réponses (b) dans le plan température (x ₁)-concentration initiale en PDS (x ₂).	29

Liste des tableaux

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments	4
---	---

Chapitre II

Matériel et techniques d'analyses

Tableau II. 1 : Caractéristiques physico-chimiques de Paracétamol	18
Tableau II.2 : Matrice d'expérience de Box-Behnken pour 3 facteurs.....	23

Chapitre III

Résultat et discussion

Tableau III.1 . Valeurs et niveaux des paramètres opératoires.....	26
Tableau III.2 . Matrice des expériences du plan de Box-Behnken.....	27
Tableau III.3 : Estimation des coefficients du modèle par JMP Design Expert (8.2.0).....	28
Tableau III.4 : Analyse de la variance (Test de Fisher)	28

Sommaire

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

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Partie I : Les médicaments dans l'environnement	4
I.1. Les produits pharmaceutiques	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Classification des médicaments	4
I.1.3. La source des rejets des médicaments dans l'environnement	4
I.1.4. Inquiétudes sur la présence des médicaments dans les milieux aquatiques	5
I.2. Le paracétamol	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Caractéristiques physiques du Paracétamol.....	7
I.2.3. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement	7
Partie II : Technique de traitement des eaux	8
I.1. Introduction	8
I.2. Procédés classiques	8
I.2.1. Traitement primaire	8
I.2.2. Traitement secondaire	8
I.2.2.1. Traitement biologique	9
I.2.2.2. Traitement physico-chimique	9
I.2.3. Traitement tertiaire	9
I.3. Procédés d'oxydations avancées (procédés modernes).....	10
I.3.1. Élimination des polluants organiques par les procédés d'oxydations avancées	11
I.3.2. Principe des Procédés d'oxydations avancées	11
I.3.3. Principales techniques d'oxydations avancées	11
I.4. L'oxydation par le persulfate:	12

I.4.1. Propriétés physiques et chimiques et mécanisme d'oxydation du persulfate	12
I.4.2. Propriétés du radical sulfate	13
I.4.3. Mode d'action du radical sulfate	13
I.4.4. Méthodes d'activation de peroxydisulfate	13
I.4.4.1. Activation thermique	13
I.4.4.2. Activation par cavitation	14
I.4.4.3. Activation des persulfates par UV	14
I.4.4.4. Activation par électrochimie :	15
I.4.4.5. Activation par catalyseur :	15
I.4.5. Principaux paramètres influents sur la dégradation des composés organiques par le procédé de l'activation des PS :	15
I.4.5.1. Effet des métaux	15
I.4.5.2. Effet des ultra-violets :	15
I.4.5.3. Effet de température :	16
I.4.5.4. Influence du pH :	16
I.4.5.5. Influence de la force ionique :	16

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1. Introduction	18
II.2. Produits utilisés.....	18
II.2.1. Paracétamol.....	18
II.2.2. Persulfate de sodium.....	18
II.2.3. Réactifs chimiques utilisés.....	19
II.3. Montage utilisé et procédure expérimentale.....	19
II.3.1. préparation des solutions	19
II.3.2. Dispositif expérimental.....	19

II.4. Méthode d'analyse.....	20
II.4.1. Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	20
II.4.1.1. Principe	20
II.4.1.2. Suivi de la concentration en paracétamol des solutions.....	20
II.4.2. La courbe d'étalonnage.....	20
II.5. Méthodologie des plans d'expérience	21
II.5.1. Plan de Box-Behnken.	21
II.5.2. Modèle mathématique postulé.	23
II.5.3. Analyse des résultats.....	24

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Essais préliminaires.....	25
III.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du PCT par la méthodologie des plans d'expériences.....	26
III.2.1. Domaine expérimental.....	26
III.2.2. Réponse étudiée	26
III.2.3. Matrice d'expériences.....	26
III.2.4. Elaboration et analyse statistique	27
III.2.5. Analyse du modèle établi	29
III.2.6. Résolution de l'équation du modèle :	31
III.2.6.1. Surfaces de réponses et courbes iso-réponses.....	32
III.3. Validation du modèle par l'expérience :	33
Conclusion générale	34

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement et la problématique de la dépollution des eaux et des sols contaminés nécessitent une réaction rapide du monde entier. La pollution est bien souvent d'origine industrielle (rejet des effluents industriels non traités dans le milieu naturel) ou agricole, c'est-à-dire due au manque de précautions nécessaires pour éviter les fuites de déchets toxiques comme les résidus pharmaceutiques, les engrais, les insecticides et les pesticides. Par conséquent, ils contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines par leurs effets secondaires nocifs et toxiques [1,2]. Ces dernières années, plusieurs études ont montré la présence de traces des antibiotiques et des pesticides dans les aliments [1-3] ainsi que dans les eaux souterraines et superficielles [4-6]. La toxicité de ces polluants organiques est liée à leur structure moléculaire qui est stable et résiste à la dégradation, ou bien au fait qu'ils se dégradent en produits secondaires plus dangereux et cancérigènes [7, 8].

Les processus d'oxydation avancés à base du radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ont prouvé leur efficacité pour l'élimination de nombreux contaminants organiques. A cet effet, l'objectif de ce travail est de modéliser et d'optimiser les paramètres opératoires (température, la concentration initiale en peroxydisulfate et la concentration initiale en paracétamol (PCT)), susceptibles d'influencer la dégradation de PCT par le procédé UV-A/PDS/Chaleur. Le choix de la molécule PCT est dû à sa consommation excessive, sa faible dégradation métabolique et sa toxicité qui peut affecter le développement et la croissance des microorganismes. Toutes ces caractéristiques font de ce médicament un micropolluant modèle.

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est présenté en trois chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique, la problématique liée à la présence des résidus pharmaceutique dans l'environnement et les risques potentiels associés à ces composés réfractaires ainsi que les différents procédés qui sont utilisés pour l'élimination des composés organiques réfractaires. Nous accorderons une attention particulière à l'oxydation chimique par le persulfate activé ;
- Le deuxième 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 fera l'objet des notions fondamentales sur les plans d'expériences. Nous nous sommes focalisés sur le plan Box Behnken;

Introduction générale

- Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons élaboré le modèle 2^{ème} degré simulant l'oxydation chimique du paracétamol par le persulfate co-activé en fonction des paramètres opératoires (La concentration initiale en PCT, la température et la concentration initiale peroxydisulfate) et les interprétations.
- Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette étude est ensuite dressée et quelques perspectives clôturent ce mémoire.

Chapitre I:

Synthèse bibliographique

Partie I :

Les médicaments dans l'environnement

I.1. Les produits pharmaceutiques

I.1.1. Définition

Selon l'union européenne, le terme médicament désigne toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leur fonction physiologique en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique [9].

En revanche, ils sont généralement considérés comme des polluants émergents qui se trouvent dans les eaux domestiques ou usées à des concentrations de l'ordre de quelques ng/l ou $\mu\text{g/l}$.

I.1.2. Classification des médicaments

Les produits pharmaceutiques sont classés dans plusieurs catégories selon une variété des paramètres à titre d'exemple: leur origine, leur composition chimique, leur action thérapeutique, etc.... (Voir le tableau I-1).

Tableau I-1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments [10].

Substance active	Classes
Paracétamol	Antalgique
Amoxicilline	Antibiotique
Metformine	Anti-diabétiques
Colécalciférol	Vitamine D
Diclofénac	Anti-inflammatoire

I.1.3. Source des rejets des médicaments dans l'environnement

Les principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement sont l'industrie pharmaceutique, l'agriculture intensive et les résidus d'excrétion humaine [11]; bien que la

quantité de ces déchets pharmaceutiques dans l'environnement aquatique soit faible, leur accumulation à long terme constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres [12].

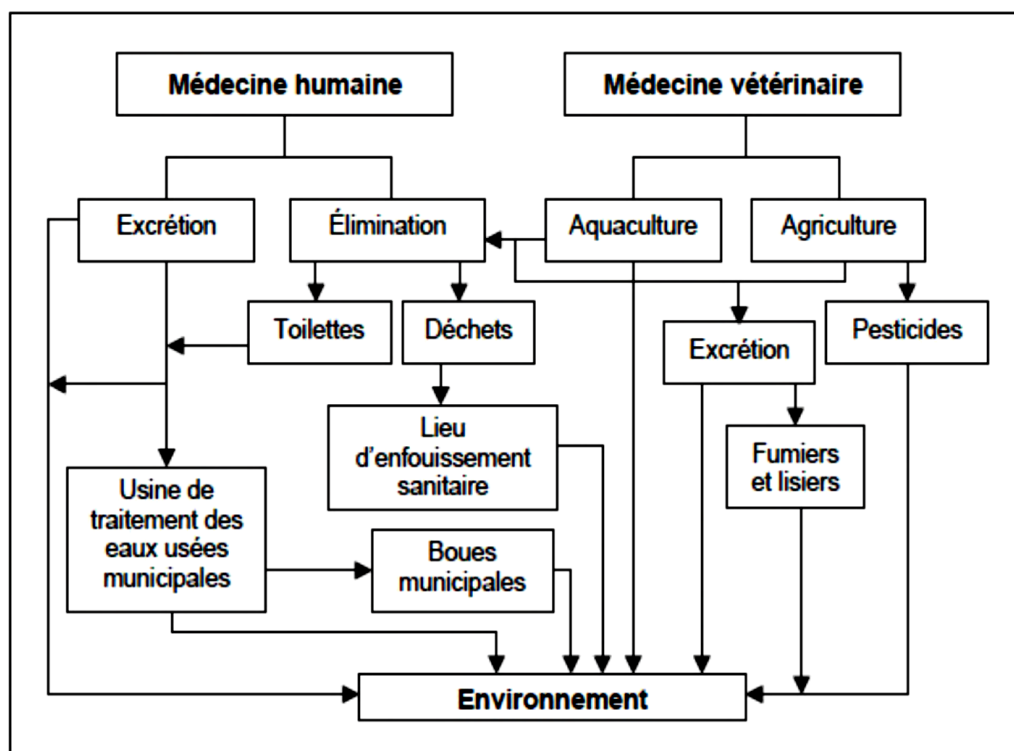


Figure I.1. Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement [13].

I.1.4. Inquiétudes sur la présence des médicaments dans les milieux aquatiques

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants [14,15]. Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent [15,16]. Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (métaux lourds, hydrocarbures....etc), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations. Si certains effets sur la faune et la flore

sont aujourd'hui assez bien connus [17,18] les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues [19-21] et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées.

La prise de conscience de l'impact de ces substances sur l'environnement et sur l'eau en particulier, est relativement récente et se reflète dans la littérature avec une augmentation exponentielle du nombre d'études associées [22].

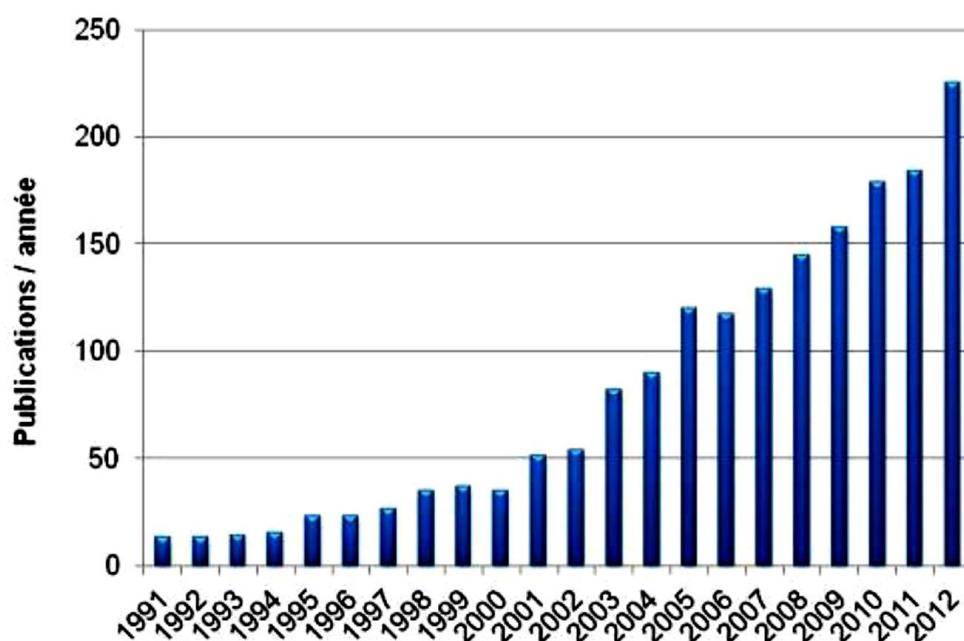


Figure I.2. Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques [22].

I.2. Paracétamol

I.2.1. Définition

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques, qui se trouve abondamment dans les pharmacies sous plusieurs formes (sirop, comprimés, suppositoires) liée à d'autres additifs.

C'est l'antalgique-antipyrétique le plus consommé dans le monde. Il est utilisé dans le traitement des douleurs d'intensité légère à modérée quand une action anti-inflammatoire n'est pas nécessaire [23].

Le paracétamol est un analgésique du palier 1, selon la classification de l'OMS qui comporte 3 paliers de 1 à 3. Il possède également une bonne efficacité comparable à celle de l'aspirine [24].

I.2.2. Caractéristiques physiques du Paracétamol

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 cm³ mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude (5 g / 100 cm³). La température de fusion du Paracétamol se situe entre 168 et 172 ° C [25].

I.2.3. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement

L'accumulation et la persistance des médicaments dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même à faibles concentrations.

L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. La polarité élevée et le non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaporation de ces matrices. Les propriétés physico-chimiques de chaque médicament (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales [26]. Ces substances peuvent affecter négativement les organismes aquatiques et terrestres. Elles peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable.

Partie II :

Techniques de traitement des eaux

I.1. Introduction

Les caractéristiques des eaux brutes sont extrêmement variées [27]. Il existe un certain nombre de procédés élémentaires destinés à les traiter. Les professionnels de l'eau peuvent combiner de différentes manières ces procédés, en fonction des cas spécifiques [28]. En outre, chaque procédé pourra changer de rôle en fonction de la place qu'il occupe dans la filière du traitement et de la façon dont il est mis en œuvre [29]. L'épuration des eaux usées peut comporter deux procédés principaux : des procédés de traitement classiques et des procédés modernes.

I.2. Procédés classiques

I.2.1. Traitement primaire

Il permet d'éliminer de l'eau les matières en suspension (déchets grossiers, sables...) et les huiles. Ce traitement comprend plusieurs opérations :

- Le dégrillage retient par des grilles les déchets de bois, papiers, plastiques...
- Le dessablage retient la terre et le sable susceptibles d'endommager les pompes ou de créer des dépôts dans les bassins.
- Le déshuilage favorise, par injection de fines bulles d'air, la flottation des huiles et des graisses qui sont séparées par raclage en surface.
- La décantation primaire permet aux matières en suspension de se déposer par simple gravité sous forme de boues, recueillies ensuite par pompage de fond [30].

I.2.2. Traitement secondaire

Elimine les matières en solution dans l'eau (matières organiques, substances minérales...). Deux types de traitements sont utilisés : les traitements biologiques sont appliqués aux matières organiques (biodégradables) ; les traitements physico-chimiques aux matières non organiques (non biodégradables) [30].

I.2.2.1. Traitement biologique

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène (DCO) est le système à boues activées classique. La gestion de ce procédé est la plus simple, et les coûts d'installation et d'opération sont les moins chers [31].

I.2.2.2. Traitement physico-chimique

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 [29]. 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 [30].

I.2.2.3. Traitement tertiaire

Les traitements tertiaires se basent plutôt sur:

- Les procédés membranaires (la micro ou ultra filtration, l'osmose inverse).
- L'adsorption sur du charbon actif en grain : sa structure poreuse permet l'adsorption d'une large gamme de micropolluants.
- L'ozonation : l'ozone est un puissant oxydant permettant la dégradation de substances chimiques présentes dans les mélanges gazeux et liquides. Un agent de dépollution efficace, connu et exploité depuis plusieurs années [30]. La figure I.3 représente le schéma de fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées.

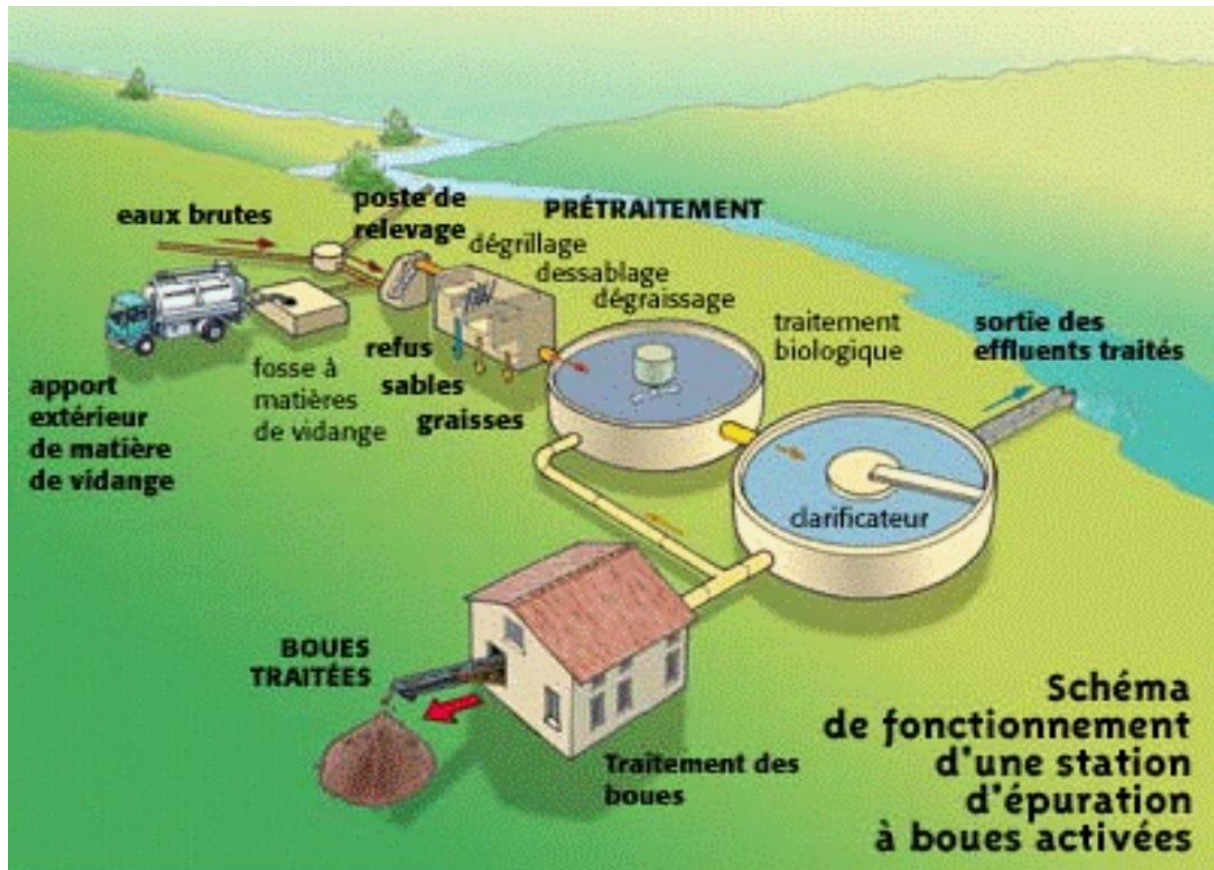


Figure I.3 : schéma de fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées [32].

I.3. Procédés d'oxydation avancée

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants [33]. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO_2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs). Les POAs sont des procédés conduisant à la génération transitoire d'espèces ayant un grand pouvoir oxydant, principalement des radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Ce radical, qui est très efficace pour l'oxydation de polluants organiques, peut être produit par des méthodes photochimiques ou non photochimiques. Certains POA, comme la photo-catalyse hétérogène, la radiolyse et d'autres techniques avancées utilisent des réducteurs chimiques qui permettent de transformer des polluants toxiques très stables et peu sensibles à l'oxydation (ions métalliques ou composés halogénés [34].

I.3.1. Élimination des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydations avancées génèrent des espèces radicalaires très réactives comme les radicaux hydroxyles. Dans le traitement des eaux, le radical hydroxyle (OH^\bullet) est l'oxydant le plus puissant que l'on puisse utiliser. Il dégrade les polluants organiques persistants (POPs) ainsi que leurs sous-produits de dégradation [35].

I.3.2. Principe des Procédés d'oxydation avancée

Les POAs sont basés sur la production in situ de radicaux hydroxyles (HO^\bullet), 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 recombinaison entre eux [36].

I.3.3. Principales techniques d'oxydation avancée :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont répartis en quatre catégories:

- 1- POA basés sur la photolyse (UV, UV/ H_2O_2) ;
- 2- POA basés sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ;
- 3- POAs basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro-Fenton) ;
- 4- POAs basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO_2/UV) : photocatalyse.

L'oxydation chimique par le persulfate est également un POA récemment utilisé pour la dégradation des polluants organiques. Ce procédé se base sur la génération directe des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), qui à leur tour peuvent générer des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) [37].

Les principaux POA sont représentés dans la figure I.4.

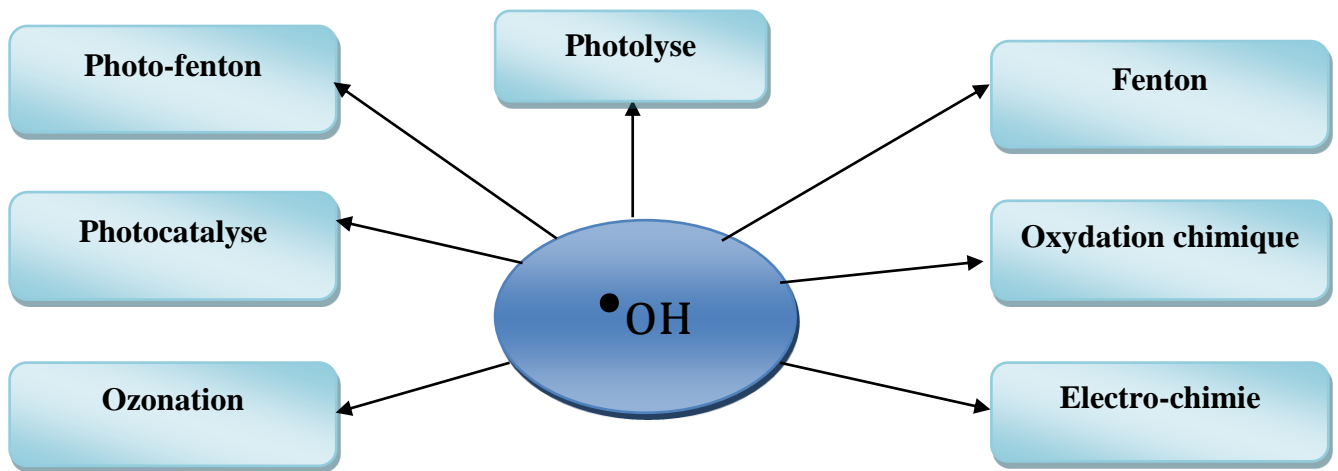


Figure I.4. Procédés d'oxydation avancée.

I.4. Oxydation par le persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

L'intérêt pour le persulfate a commencé sérieusement au début des années 2000, le fait que le persulfate est un oxydant moins couramment utilisé dans les procédés industriels et le traitement de l'eau que le permanganate, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone, on dispose de moins d'informations sur le persulfate. Par conséquent, la chimie des réactions est moins connue. Le persulfate (PS) ou le peroxydisulfate (PDS) se trouve sous trois formes de sel ; potassium, sodium et ammonium. Le PS de potassium a une très faible solubilité pour l'assainissement in situ, et l'application de (PS) d'ammonium peut causer une contamination secondaire par l'ammoniac résiduel. Par conséquent, le sel de sodium PDS ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est le premier choix pour le traitement d'oxydation chimique. Le PS est moins cher par rapport aux autres oxydants utilisés, mais il est encore plus cher que le peroxyde d'hydrogène pour les applications à grande échelle [38].

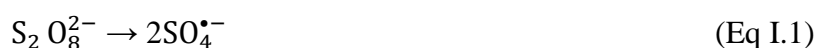
Ces dernières années, la technologie d'oxydation avancée du PS a attiré l'attention des chercheurs. Le potentiel redox du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ produit par la PS est similaire à celui du (HO^\bullet), et la demi-vie du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($40 \mu\text{s}$) est beaucoup plus longue que celle du HO^\bullet ($<1 \mu\text{s}$) [38]

Le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est plus stable que le (OH^\bullet). Par conséquent, cette méthode peut remplacer la technologie d'oxydation avancée traditionnelle basée principalement sur le OH^\bullet .

I.4.1. Propriétés physiques et chimiques et mécanisme d'oxydation du persulfate :

Le persulfate (PS) a une forte oxydation et une bonne solubilité dans l'eau, et il peut être stable dans l'eau pendant plusieurs mois. Le PS s'ionise dans l'eau pour former du persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) plus stable, avec une demi-vie plus longue. Son oxydation ($E_0 = 2,01 \text{ V}$) est proche

de l'ozone ($E_0 = 2,07$ V), plus élevée que celle du permanganate ($E_0 = 1,7$ V) et du peroxyde d'hydrogène ($E_0 = 1,77$ V). Le PS a un potentiel redox élevé et contient des liaisons O-O, mais il a une énergie de liaison élevée (140 kJ/mol) et ne réagit pas facilement et directement avec la matière organique. Il est généralement nécessaire de casser la liaison O-O par activation pour produire du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec un potentiel redox plus élevé ($E_0 = 2,6$ V) ou HO^{\bullet} indirectement ($E_0 = 2,8$ V) comme le montrent les équations (Eq. I.1) (Eq. I.2). [39]



L'avantage d'utiliser l'ion persulfate est sa bonne solubilité dans l'eau, il a une forte oxydation et il peut être stable à température ambiante [40].

I.4.2. Propriétés du radical sulfate

Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction élevé le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO^{\bullet} . Le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$ est égale à 2,4 V [41]

I.4.3. Mode d'action du radical sulfate

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons [42, 43] :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène ;
- Addition sur double liaison ;
- Transfert d'électron.

I.4.4. Méthodes d'activation de peroxydisulfate

Le radical sulfate est généralement produit par activation du persulfate. Les différentes voies d'activation du persulfate sont décrites ci-après :

I.4.4.1. Activation thermique

La chaleur peut également générer des radicaux sulfates à partir des ions persulfates par la rupture homolytique de la liaison O-O. Cette liaison O-O, a une énergie de 120 à 140 kJ/M. L'activation thermique a lieu pour un intervalle de température compris entre 30 et 60 °C [44-47].



I.4.4.2. Activation par cavitation

La cavitation désigne la nucléation, la croissance et l'explosion de cavités remplies de gaz à vapeur pendant un court laps de temps (généralement inférieur à 1 ms) et la cavitation courante comprend principalement la cavitation ultrasonique et hydrodynamique [48].

I.4.4.3. Activation par UV

L'activation de persulfate peut se faire par photolyse pour donner des radicaux sulfates :



Le persulfate peut être activé par l'absorption des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 193 et 351 nm. [49]

Le spectre d'absorption UV-Visible des ions persulfates (10^{-3} mol/l) à pH libre montre que ces ions absorbent dans le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 270nm (Figure.I.5).

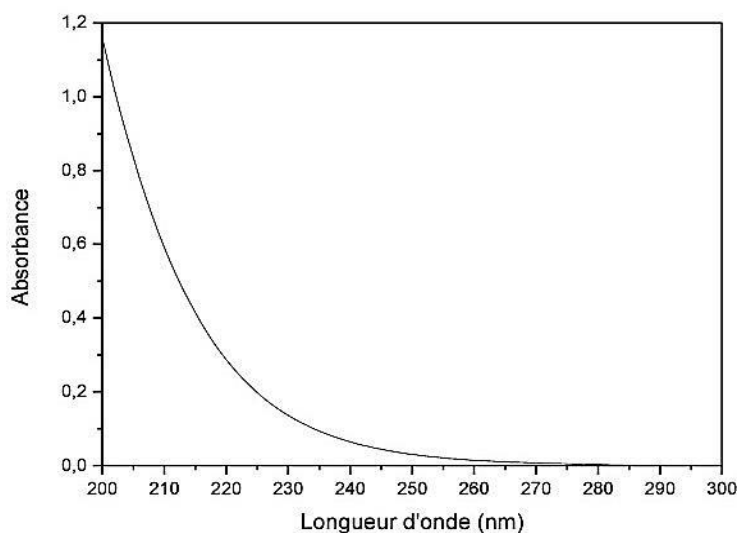
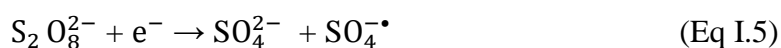


Figure.I.5. Spectre d'absorption UV-Visible des ions persulfates (10^{-3} mol/l) à pH libre et à température ambiante [50].

Sous l'effet des rayons ultra-violet, de la même façon que sous l'effet de la chaleur, l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) se dégrade en deux molécules radicales sulfate ($SO_4^{\bullet-}$). Il s'agit de la photoactivation ou photolyse. [51,52]

I.4.4.4. Activation par électrochimie

Le persulfate peut être également activé par les électrons par la réaction suivante :



Ainsi, l'effet bénéfique de l'addition du persulfate dans le système UV/TiO₂ en réduisant la probabilité de la recombinaison des électrons photogénérés avec les trous du semi-conducteur a été rapporté par plusieurs auteurs [49,53 ,54].

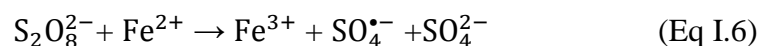
I.4.4.5. Activation par catalyseur

Actuellement, l'application de variant catalyseurs à base de carbone pour activer les PS est devenue un point supérieur de la recherche. Les catalyseurs à base de carbone ont les avantages d'une grande surface spécifique et d'un faible coût. [48]

I.4.5. Principaux paramètres influents sur la dégradation des composés organiques par le procédé de l'activation des PS

I.4.5.1. Effet des métaux

Certains métaux induisent la dégradation du persulfate en radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$), les principaux sont le fer (Fe^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}), le manganèse (Mn^{2+}) et l'argent (Ag^{2+}). Puisqu'il est naturellement présent dans pratiquement tous les sols, peu coûteux et qu'il a un impact minime sur la santé humaine et celle des écosystèmes, les études se sont principalement penchées sur l'activation du persulfate par les ions ferreux (Fe^{2+}), s'effectuant selon la demi-réaction suivante :



Ainsi, l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) se dégrade pour former l'anion sulfate (SO_4^{2-}) et le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$). Par contre, le radical sulfate réagissant aussi avec le fer ferreux (Fe^{2+}), il peut devenir indisponible pour effectuer la réaction d'oxydation des contaminants organiques [54].

I.4.5.2. Effet des ultra-violets

Sous l'effet des rayons ultra-violets, de la même façon que sous l'effet de la chaleur, l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) se dégrade en deux molécules radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$). Il s'agit de la photo activation ou photolyse [55].

I.4.5.3. Effet de température

L'augmentation de la température de la réaction peut promouvoir efficacement la décomposition du PS, facilitant ainsi la formation de $SO_4^{\bullet-}$ [56].

Fan et al [56]. Ont constaté que le taux de dégradation du Sulfaméthazine (SMZ) a augmenté avec l'augmentation de la température dans le système PS activé par la chaleur. En conséquence, le taux de dégradation du SMZ a augmenté de 20% à 70% après 30 min de réaction lorsque la température est passée de 40 à 60°C, figure I.6.

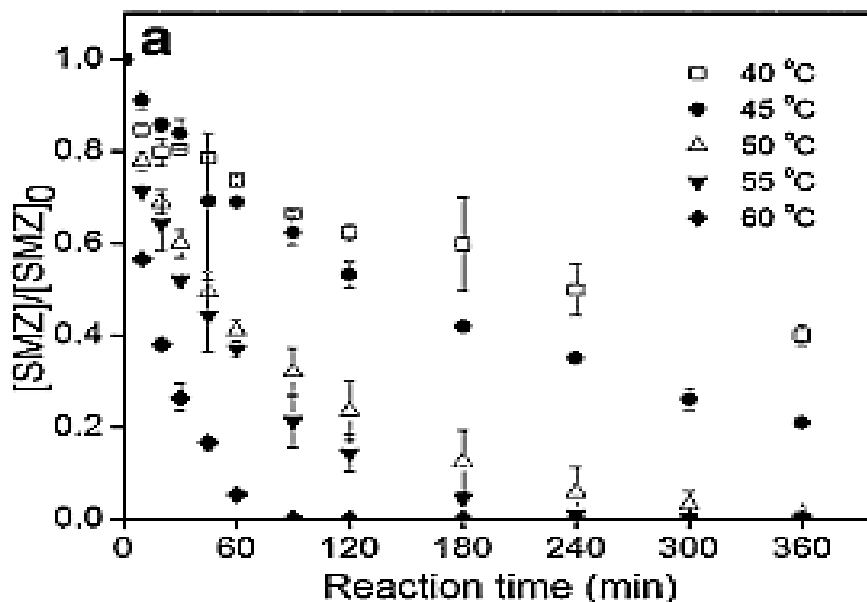


Figure I.6. Effets de la température sur la dégradation du SMZ par oxydation au persulfate activée par la chaleur.

I.4.5.4. Influence du pH

La dégradation du persulfate s'accroît avec une réduction du pH entraînant une augmentation des taux de dégradation des contaminants organiques. Lorsque la solution est très acide ($\text{pH} < 2$), le persulfate de sodium se dégrade sans produire de radicaux sulfate, ce qui réduit l'oxydation des contaminants organiques d'intérêt. Le contrôle du pH lors d'une procédure d'OC in situ est donc primordial [59].

I.4.5.5. Influence de la force ionique

Le rendement de dégradation d'un contaminant organique est aussi fonction de la force ionique du milieu dans lequel il se retrouve. En effet, la force ionique influence l'activité des ions en milieu aqueux, et donc, l'activité des anions et radicaux provenant de la dégradation du persulfate activé [58].

Chapitre II :

Matériels et Techniques d'analyse

Chapitre II

Matériels et Techniques d'analyse

II.1 Introduction

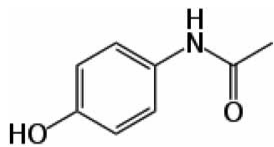
Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le dispositif expérimental et la méthode analytique utilisée dans ce travail.

II.2. Produits utilisés

II.2.1. Paracétamol

Le Tableau (II.1) résume quelques caractéristiques physico-chimiques de notre substrat :

Tableau II. 1: Caractéristiques physico-chimiques de Paracétamol

Formule chimique	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	λ_{\max} (nm)	Solubilité dans l'eau (g /L)	PKa
C ₈ H ₉ NO ₂		151,16	246	14	pKa =9,5

II.2.2. Persulfate de sodium

Le persulfate de sodium possède une masse molaire de 238,1 g/mol et il se présente sous forme de cristaux solides de couleur blanche. Les réactions d'oxydation peuvent s'effectuer directement entre l'oxydant et le contaminant organique ou par l'intermédiaire de radicaux (hautement réactifs et peu sélectifs) produits lors de la dégradation du persulfate [59].

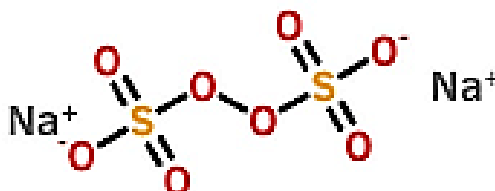


Figure II.1. Structure chimique du persulfate de sodium.

II.2.3. 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.

- Hydroxyde de sodium (NaOH) de pureté 97% (Biochem Chemopharma);
- Acide chlorhydrique (HCl) 35%-38% (Sigma-Aldrich).

II.3. Montage utilisé et procédure expérimentale

II.3.1. préparation des solutions

Les solutions du paracétamol ont été préparées par dissolution d'une quantité de ce médicament en milieu aqueux (eau distillée) tout en tenant compte de sa solubilité. En prenant des prélèvements chaque 30min dans des vials devant servir à l'analyse.

II.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est décrit dans la figure (II.2). La dégradation des solutions aqueuses de PCT par le persulfate co-activé (Thermo et photo activation) a été réalisée dans un réacteur à double parois contenant une lampe UV-A (9W, Philips, longueur d'onde d'émission $\lambda=360$ nm) placée verticalement dans un tube en verre (borosilicate) au centre du réacteur. Cette installation est principalement composée des éléments suivants : (1): sonde de température; (2): électrode de pH; (3): entrée d'eau; (4): source UV (lampe UV-A, 9 W); (5): tube en verre borosilicaté; (6): réacteur à double enveloppe; (7): sortie d'eau; (8): bain thermostaté; (9): plaque d'agitation; (10): barreau magnétique.

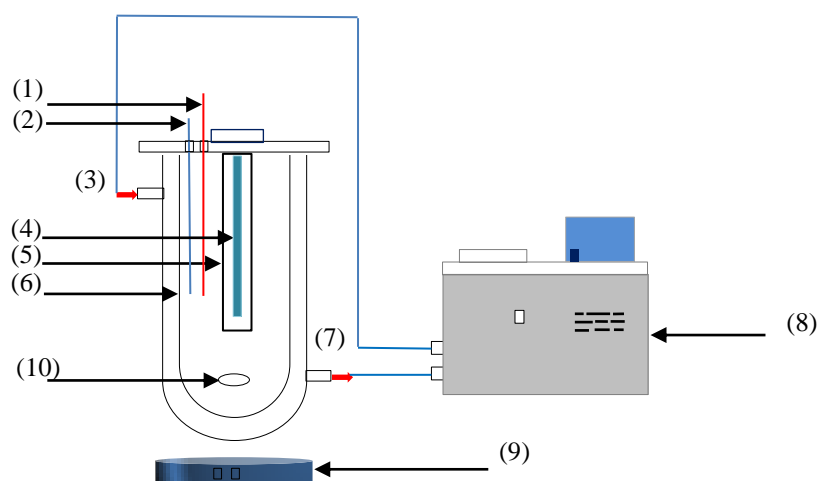


Figure II.2: Dispositif expérimental

II.4. Méthode d'analyse

II.4.1. Chromatographie liquide à haute performance HPLC

II.4.1.1. Principe

La chromatographie Liquide Haute performance, souvent désignée par son abréviation CLHP ou HPLC en anglais est une technique de séparation de constituants d'un mélange en solution basée sur le partage des composés entre une phase mobile dans laquelle les constituants sont solubles et une phase stationnaire ou fixe qui exerce sur eux un effet retardateur. Ainsi, la séparation des constituants repose sur les différences d'affinité et d'interaction des constituants vis-à-vis de la phase mobile et de la phase stationnaire [60]

II.4.1.2. Suivi de la concentration en paracétamol des solutions

L'évolution de la concentration en paracétamol lors de sa dégradation par le procédé Co-activation du PDS (UV et Thermo activation du PDS) a été suivie par chromatographie liquide à haute performance (HPLC ACC 3000), équipée d'une pompe (Model LPG 3400 SD), d'un dégazeur standard (LPG 3400 SD), d'un injecteur automatique et d'un détecteur UV-Visible (UV/Vis détecteur VWD 3400 RS). La séparation a été effectuée en utilisant une colonne (Altech GmbH, Germany, Ultrasphere silica 5 μ ; 250 mm x 4.6 mm) dont la température est réglée à 30 °C et 5 °C pour les échantillons dont le volume de chaque injection est de 20 μ L. L'éluant (la phase mobile) utilisé pour le dosage du paracétamol est un mélange d'eau ultrapure et d'acétonitrile (60/40 v/v) délivré avec un débit de 0.5 ml/min. La détection du paracétamol est effectuée à une longueur d'onde λ de 246 nm.

Les chromatogrammes obtenus sont traités à l'aide du logiciel Chromeleon 7.2. Pour le dosage du PCT, une courbe d'étalonnage donnant l'aire du pic à 7 minutes à 246 nm a été déterminée (Figure II.3).

II.4.2. La courbe d'étalonnage

L'étalonnage de la solution de paracétamol est réalisé avec des concentrations en soluté variant de 2 à 70 mg/L à λ_{\max} = 246 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 0,9992. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.

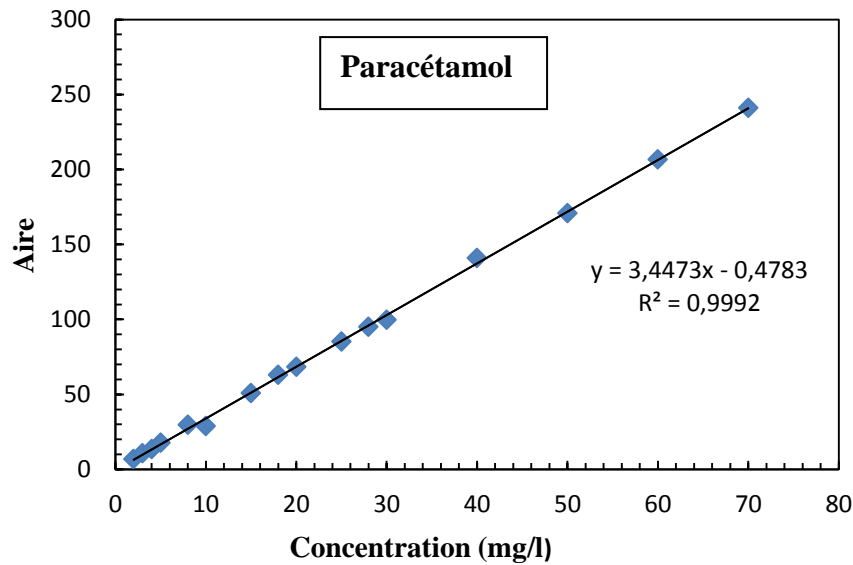


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage de paracétamol (PCT).

II.5. Méthodologie des plans d'expérience

Le plan d'expérience est une technique qui repose sur l'application de méthodes mathématiques et statistique sur l'expérimentation afin de réduire le nombre d'expérience à effectuer toute en maximisant la quantité d'information pouvant être obtenue, dans le but de minimiser les coûts nécessaires à l'étude, en d'autres termes il permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés, dans le but de les optimisés [61]. La méthodologie des plans d'expériences consiste à proposer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelé « Modèle empirique ». Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé.

II.5.1. Plan de Box-Behnken

Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions. Ce plan est construit sur un cube où les points expérimentaux ne sont pas placés aux sommets du cube mais au milieu des arêtes. On ajoute ensuite des points au centre du domaine d'étude. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure (II.4) [62].

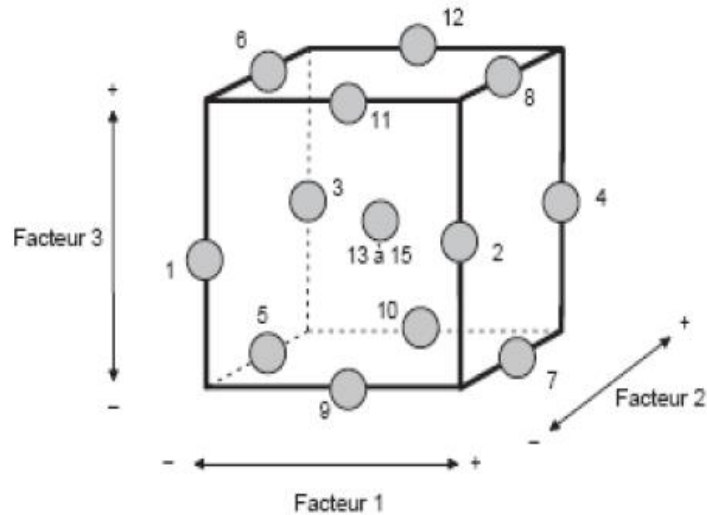


Figure II.4 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

Le nombre d'essais (N) requis pour construire la matrice de Box-Behnken est défini selon l'équation (II.1) [62].

$$N = 2k(k - 1) + n_0 \quad (\text{Eq II.1})$$

Avec :

N: Nombre d'expériences

k : Le nombre de facteurs,

n_0 : Le nombre de points au centre.

Donc 15 essais à réaliser pour un plan de Box-Behnken pour 3 facteurs, la construction de la matrice est présentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Matrice d'expérience de Box-Behnken pour 3 facteurs.

<i>N° Essais</i>	<i>Facteur 1(x₁)</i>	<i>Facteur 2(x₂)</i>	<i>Facteur 3 (x₃)</i>
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	+1
10	0	+1	-1
11	0	-1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

II.5.2. Modèle mathématique postulé.

Le modèle mathématique postulé que l'on utilise, en général, avec le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs est un modèle du second degré avec des interactions d'ordre deux qui est défini dans l'équation (II.2).

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- **b₀** : terme constant de l'équation de régression;
- **b₁, b₂ et b₃** : effets linéaires;
- **b₁₂, b₁₃, et b₂₃** : effets d'interactions;
- **b₁₁, b₂₂ et b₃₃** : effets quadratiques.

II.5.3. Analyse des résultats

Les coefficients du modèle ont été estimés par la méthode de de régression des moindres carrés standard à l'aide du logiciel JMP '8.0.2.

Chapitre III:

Résultats et Discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Essais préliminaires

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé (UV/PDS/Chaleur), des expériences préliminaires ont été réalisées avec cinq systèmes pour mettre en évidence l'effet de PDS seul, l'effet de UV seul, l'effet de PDS/UV, l'effet de thermo activation du PDS et l'effet de combinaison de PDS/UV/T (40°C) sur l'élimination du PCT, on a obtenu les résultats suivants (Figure III.1) :

- Dans les deux systèmes PDS seul et UV-A seul à Température ambiante (20°C), les résultats ne montrent aucune dégradation de PCT, ce qui indique que le PDS seul et l'UV-A seul ne peuvent pas dégrader le PCT.
- Dans le système PDS/UV-A à T=20°C, On a constaté un taux de dégradation très faible de l'ordre de 1,7 %.
- PDS est thermo-activé, un taux de dégradation de 21.26% est atteint, ce que signifie que la chaleur est efficace pour l'activation du PDS.
- Un taux de dégradation de 16% est atteint lorsque la solution de PCT est chauffée 60°C en présence de PDS et l'UV-A.

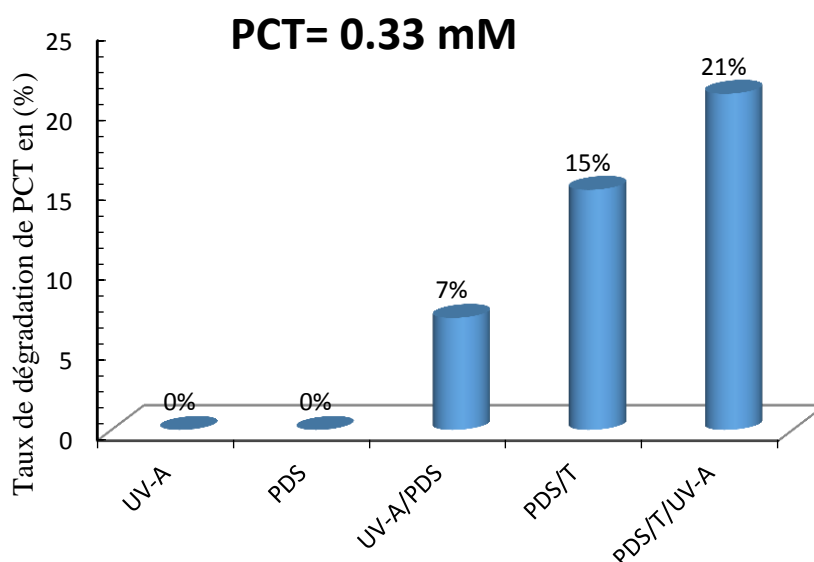


Figure III.1 : Dégradation du PCT sous l'effet de l'UV-A et PDS à T ambiante, le PDS thermo-activé, PDS-Photo activé et le couplage UV/PDS/chaleur à T=40°C

Conditions : $[PCT]_0=0.33\text{mM}$, $[PDS]_0=10\text{ mM}$, $T=40^\circ\text{C}$, $t=120\text{ min}$.

III.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du PCT par la méthodologie des plans d'expériences

III.2.1. Domaine expérimental

Les niveaux des facteurs et leurs correspondances en variables codées et réelles sont donnés dans le tableau III.1. Les paramètres suivants gardent une valeur fixe tout le long des essais: la durée de l'expérience à 120 min, le pH de la solution à 6 et le volume de la solution est de 0.5 L.

Tableau III.1. Valeurs et niveaux des paramètres opératoires.

variables réelles	Niveau des paramètres		
	-1	0	1
Z ₁ : T (°C): x ₁	30	45	60
Z ₂ : [PDS] (mM): x ₂	2	6	10
Z ₃ : [PCT] (mM): x ₃	0.033	0.132	0.232

III.2.2. Réponse étudiée

La réponse modélisée et optimisée dans cette étude est le taux de dégradation du PCT déterminé comme suit:

$$y (\%) = \frac{[\text{PCT}]_0 - [\text{PCT}]_t}{[\text{PCT}]_0} \times 100 \quad \text{Eq. (III. 1)}$$

Avec :

- $[\text{PCT}]_0$: Concentration initiale en paracétamol;
- $[\text{PCT}]_t$: Concentration finale en paracétamol.

III.2.3. Matrice d'expériences

La matrice des expériences en variables réelles et codées ainsi que le taux de dégradation obtenu pour chaque essai sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Matrice des expériences du plan de Box-Behnken

n°	valeurs réelles des paramètres			Valeurs codées des paramètres			Réponses
	Z1	Z2	Z3	X1	X2	X3	y(%)
1	30	2	0.132	-1	-1	0	16.4482
2	30	10	0.132	-1	1	0	17.1872
3	60	2	0.132	1	-1	0	31.5678
4	60	10	0.132	1	1	0	89.8032
5	30	6	0.033	-1	0	-1	57.4527
6	60	6	0.033	1	0	-1	97.0919
7	30	6	0.232	-1	0	1	22.3458
8	60	6	0.232	1	0	1	38.9616
9	45	2	0.033	0	-1	-1	35.2351
10	45	2	0.232	0	-1	1	17.1404
11	45	10	0.033	0	1	-1	97.4310
12	45	10	0.232	0	1	1	20.6477
13	45	6	0.132	0	0	0	18.6142
14	45	6	0.132	0	0	0	17.8315
15	45	6	0.132	0	0	0	19.6747

III.2.4. Elaboration et analyse statistique

Les coefficients du modèle ont été estimés par la méthode de régression des moindres carrés standard à l'aide du logiciel JMP "8.0.2" (Tableau III.3)

Tableau III.3 : Estimation des coefficients du modèle par JMP Design Expert (8.2.0)

Coefficients	Valeur	t-Ratio	Prob > t
b ₀	18.708467	6.32	0,0015*
b ₁	17.998825	9.92	0,0002*
b ₂	15.5847	8.59	0,0004*
b ₃	-23.5144	-12.96	<,0001*
b ₁₂	14.3741	5.60	0,0025*
b ₁₃	-5.75585	-2,24	0,0748
b ₂₃	-14.67215	-5,72	0,0023*
b ₁₁	15.696292	5,88	0,0020*
b ₂₂	4.3468417	1,63	0,1644
b ₃₃	19.558242	7,33	0,0007*

(*) : Coefficients significatifs R² : 0.989, R_{corrigé}² = 0.971.

Tableau III.4 : Analyse de la variance (Test de Fisher)

F-critique	Rapport-F
3.79	54.6801

F-critique pour un degré de signification $\alpha = 0.05$ et le nombre de degré de liberté $\bar{\nu}_1 = 1-1 = 7$
et $\bar{\nu}_2 = N-1 = 7$

D'après les résultats trouvés, l'équation du modèle obtenue en utilisant le logiciel JMP Design Expert (8.2.0) est la suivante:

$$y = 18.708 + 17.998x_1 + 15.585x_2 - 23.514x_3 + 14.374x_1x_2 - 14.672x_2x_3 + 15.696x_1^2 + 19.558x_3^2 \quad (\text{Eq III.2})$$

Le bon ajustement de l'équation III.2 aux données expérimentales a été vérifié grâce aux valeurs élevées des coefficients de corrélation obtenu R² = 0.989 et R_{corrigé}² = 0.971. En outre,

le diagramme des résidus (Figure III.6) ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus, car les points semblent disposés aléatoirement.

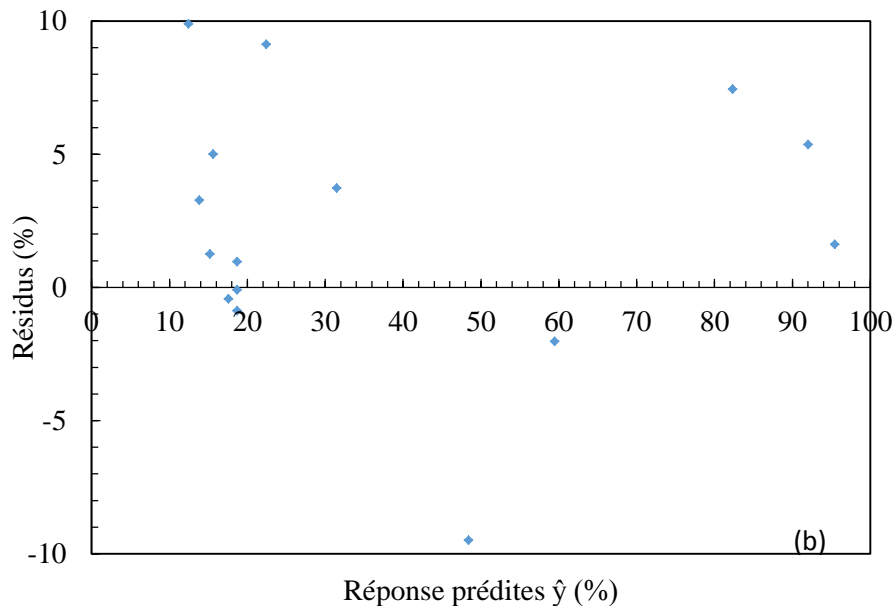


Figure III.2: Diagramme des résidus.

III.2.5. Analyse du modèle établi

L'analyse du modèle établi précédemment (Eq III.1) indique que les paramètres les plus influents sur la dégradation du PCT par le procédé UV/PDS/chaleur sont :

- La température influe positivement sur le taux de dégradation du PCT avec un coefficient de +17.998, ce résultat est prévisible car l'augmentation de l'efficacité de dégradation du PCT en fonction de la température est attribuée à l'augmentation de la vitesse de décomposition du PDS en radicaux sulfates lorsque la température de la solution augmente selon la réaction ci-dessous [63-65]:



- La concentration initial en PDS influe sur la dégradation du PCT (x_2) avec un effet positive (+15.585) sur le rendement de la dégradation du PCT. Ce résultat est du à l'augmentation de la concentration en radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) générés avec

l'augmentation de la concentration initial en PDS. Les mêmes résultats ont été rapportés par d'autres chercheurs [64-66].

- La concentration initiale en PCT a un effet négatif sur ça dégradation avec un coefficient de -23.514, ce qui signifie que l'augmentation de la concentration initiale en PCT diminue le taux de dégradation du PCT. Cette diminution du taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration en PCT peut être attribuée d'une part, à l'augmentation de sous-produits formés lors de la dégradation du PCT et par conséquent à l'augmentation de la compétition entre les molécules du PCT 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 [67-69].
- En plus de l'influence des effets des paramètres, le modèle mathématique établi a mis en évidence une interaction forte (Figure. III.3) entre la concentration en PDS (x_2) et la température de la solution (x_1).

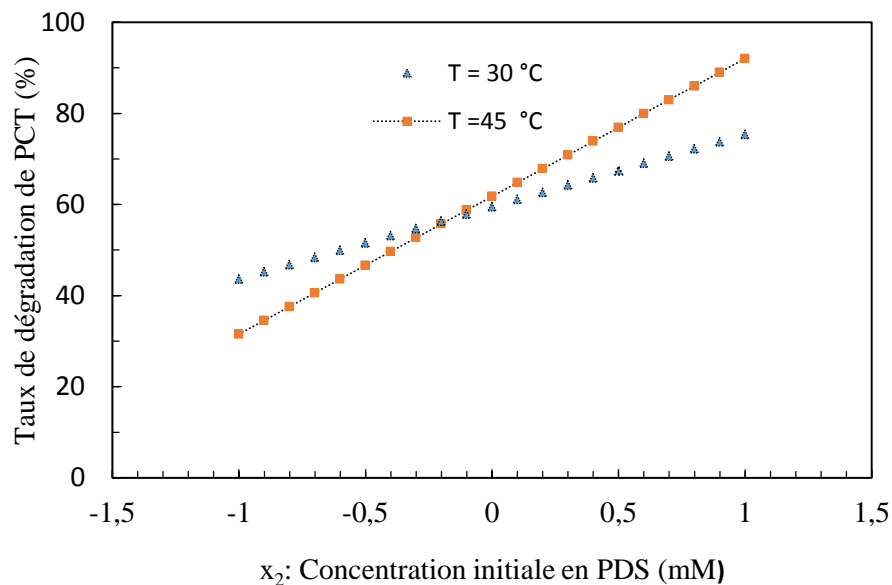


Figure III.3 : Diagramme d'interaction entre température (x_1) et concentration en PDS (x_2)

III.2.6. Résolution de l'équation du modèle

A partir de l'équation (Eq III.1), nous pouvons calculer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant au rendement maximal du procédé UV/PDS/Chaleur. Il suffit pour cela, de résoudre le système d'équations obtenues en dérivant la variable prédictive par rapport à chacun des paramètres x_1 , x_2 et x_3 .

- Par la résolution de l'équation du modèle ;
- Par tracer les courbes iso-réponse et surfaces de réponses.

La résolution de ce système d'équation conduit à :

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 17.998 + 14.374x_2 + 31.392x_3 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 15.585 + 14.374x_2 - 14.672x_3 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = -23.514 - 14.672x_2 + 39.116x_3 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations conduit :

$$\begin{cases} x_1 = -0.51 \\ x_2 = -0.12 \\ x_3 = 0.55 \end{cases}$$

On remarque que les valeurs de x_1 , x_2 et x_3 se situent dans le domaine d'étude à savoir -1 et +1. Les niveaux optimaux des effets et les valeurs correspondantes en variables réelles sont :

$$\begin{cases} x_1 = -0.51, \text{ correspondant à une } T = 37.35^\circ\text{C} \\ x_2 = -0.12, \text{ concentration en PDS de } 5.52 \text{ mM} \\ x_3 = 0.55 \text{ correspondant à une concentration initiale en PCT de } 28.25 \text{ mg/L} \end{cases}$$

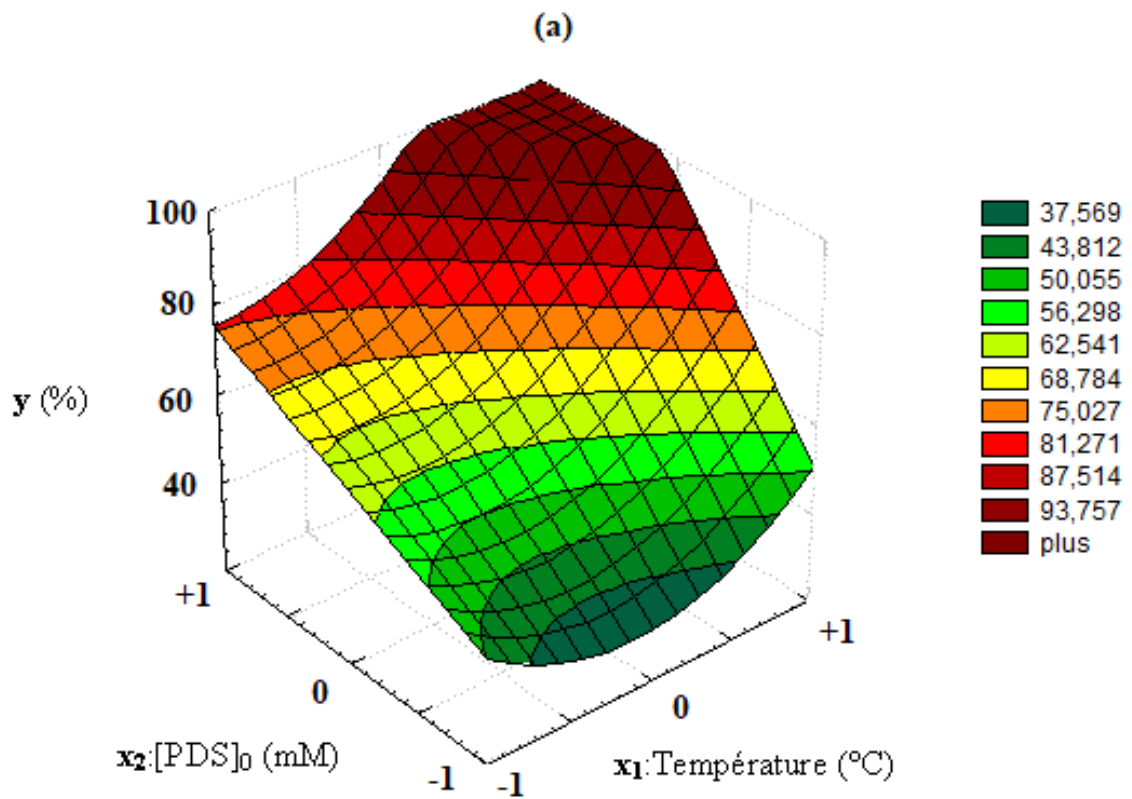
Le rendement théorique correspondant obtenu en ce point en remplaçant les variables par ces valeurs dans le modèle (Eq III.2) est de 6.57%.

Compte tenu de ces résultats, il apparaît que la résolution analytique du système conduit la combinaison des paramètres correspondant à un rendement minimal. Par conséquent, la détermination des conditions optimales de fonctionnement du procédé se fera sur la base d'une résolution graphique par le tracé des surfaces de réponses et des courbes iso-réponses.

III.2.6.1. Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Les tracés des surfaces de réponses et des courbes iso-réponses est une méthode qui permet à un expérimentateur de choisir la meilleure combinaison des niveaux des paramètres étudiés pour un rendement optimal du processus.

- ✓ A partir du tracé (Figure III.4) obtenu en fixant la $[PCT]_0 = 0.033\text{mM}$ et en portant le rendement de dégradation en fonction de la température et de la concentration initiale en PDS, un taux de dégradation de l'ordre de 93 % est obtenu dans les conditions suivantes: $5.8\text{mM} \leq [PDS]_0 \leq 10\text{mM}$, $45.75^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$ et $[PCT]_0 = 0.033\text{mM}$



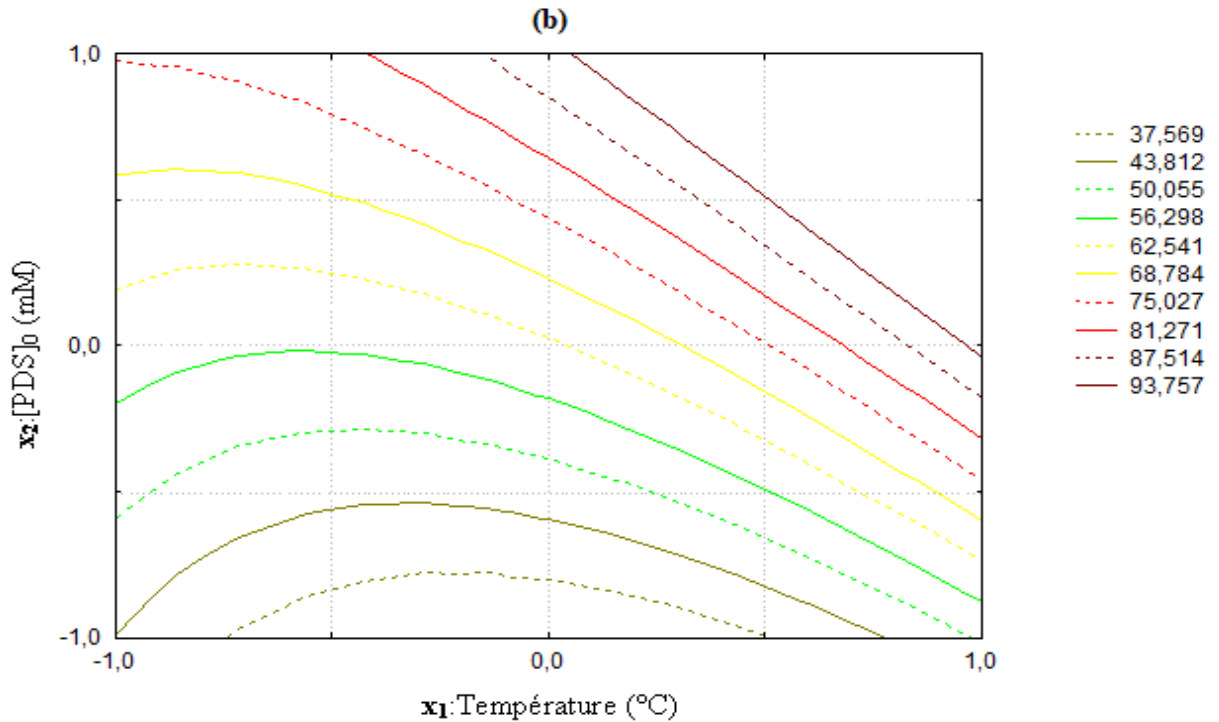


Figure III.4.: Surfaces de réponses (a) et courbe iso-réponses (b) dans le plan température (x_1)-concentration initiale en PDS (x_2).

III.3. Validation du modèle par l'expérience

Afin de valider notre modèle, nous avons réalisé une expérience de photo dégradation de la PCT et ce, en fixant les paramètres opératoires à leurs valeurs optimales calculées à partir du modèle à savoir : $[PDS]_0=6$ mM, $T=60$ °C et $[PCT]_0=0,033$ mM.

Dans ces conditions, le taux de dégradation de la PCT calculé à partir du modèle " \hat{y} " est de 93 % alors Le taux de dégradation déterminé expérimentalement " y " est quant à lui de 97%. L'écart entre les deux valeurs étant faible (4%), ceci confirme une nouvelle fois que notre modèle est valide dans le domaine d'étude choisi.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'application de la méthode des plans d'expériences dans cette étude nous a permis de concevoir un modèle simple et fiable pour la simulation et l'optimisation du procédé de dégradation de PCT. Le modèle établi a permis de mettre en évidence l'effet des paramètres opératoire à savoir la température, la concentration initiale en PDS et la concentration initiale en PCT sur le taux de dégradation de la PCT. En effet, il a été montré que l'augmentation de la concentration initiale en PCT a un effet négatif sur son taux de dégradation. La température et la concentration initiale en PDS ont un effet positif sur la dégradation de PCT.
- Le tracé des surfaces de réponses et des courbes iso-réponses a permis de déterminer les conditions opératoires optimales suivantes: $5.8\text{mM} \leq [\text{PDS}]_0 \leq 10\text{mM}$, $45.75^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$ et $[\text{PCT}]_0 = 0.033\text{mM}$. Dans ces conditions, le taux de dégradation est de 93%.

Comme perspectives, il serait intéressant de :

- Tester la toxicité de sous produits de dégradation de la PCT.
- Essayer si les moyens d'analyses le permettent de dégager un mécanisme de dégradation de la PCT.

Références bibliographiques

Références

- [1] L. Nasreddine, D. Parent-Massin. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry. *Toxicol. Lett.* 127, (2002) 29-41.
- [2] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, O. Gimeno, J. Frades. Treatment of Olive Oil Mill Waste water by Fenton's Reagent. *J. Agric. Food Chem.* 49, (2001) 1873-1880.
- [3] C. A. Kan, G. A. L. Meijer. The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Anim. Feed Sci. Technol.* 133, (2007) 84-108.
- [4] W. F. Ritter. Pesticide contamination of ground water in the United States - A review. *J. Environ. Sci. Health Part B.* 25, (1990) 1-29.
- [5] D. L. Sedlak, A. W. Andren. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* 25, (1991) 777-782.
- [6] D. W. Kolpin, J. E. Barbash, R. J. Gilliom. Occurrence of pesticides in shallow ground water of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment program. *Environ. Sci. Technol.* 32, (1998) 558-566.
- [7] A. M. Fogarty, O. H. Tuovinen. Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. *Microbiol. Rev.* 55, (1991), 225-233.
- [8] R. Lal. D. M. Saxena. Accumulation, metabolism, and effects of organochlorine insecticides on microorganisms. *Microbiol. Rev.* 46, (1982) 95-127.
- [9] Académie nationale de pharmacie, 2008.
- [10] S. Aknoun, H. Benmoussa. Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé électro/Fe³⁺/pds en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier : faisabilité du couplage de l'électro/Fe³⁺/Pds au traitement biologique. (2016).
- [11] C. Reyes et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 184, (2006) 141-146.
- [12] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of tetracycline Hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to Activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221, (2013) 418-425.

- [13] J.-M. Pépin. Impacts Écotoxicologiques De Certains Médicaments Dans L'Environnement, Mémoire pour l'obtention du grade de maitre en environnement, Université de Sherbrooke, Canada. (2006).
- [14] Cyclamed. Rapport d'activité 2009. <http://www.cyclamed.org>
- [15] D.Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou. Pharmaceuticals residues in environmental waters and waste water: current state of knowledge and future research. *Anal Bioanal Chem.* 399, (2011) 251-75.
- [16] M. Leibig, J.F. Moltmann, T. Knacker. Evaluation of measured and predicted environmental concentrations of selected pharmaceuticals and personal care products. *Environ Sci&Pollut Res.* 113, (2006) 110-9.
- [17] K. Kent, A.A. Weston, D. Caminada. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *AquatTox.* 76, (2006) 122-59.
- [18] A. Pal, K. Yew-Hoong Gin, A. Yu-Chen Li, et al. Impacts of emerging organic contaminants on fresh water resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *SciTot Environ.* 408, (2010) 6062-9.
- [19] J. Garric, B. Ferrari. Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique. *RevSci Eau.* 18, (2005) 307-30.
- [20] J.M. Haguenoer. Médicaments et eaux. Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie. 105, (2008). <http://www.acadpharm.org>
- [21] Prescrire. La pollution des eaux par le médicament. *La Revue Prescrire.* 27, (2007) 460-4.
- [22] F. A. Velichkova, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, (2014).
- [23] Pharmacomedicale.org/medicaments/par-specialites/itm/paracetamol.
- [24] Sante. Lefigaro.fr/sante/traitement/analgésiques/paracétamol/définition.
- [25] T B. Mustapha. Etude Conformationnelle d'Acétaminophène (Paracétamol): Structure et Stabilité. Mémoire de Magistère. Université d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie. (2017).

- [26] N. M. Mater, Evaluation de l'impact (éco) toxicologique de résidus médicamenteux présents dans les effluents hospitaliers, urbains et dans l'environnement à l'aide d'une batterie de bio-essais et de biomarqueurs, (2014).
- [27] G. Boari, I. M. Mancini, and E. Trulli. Technologies for water and waste water treatment. Séminaires Méditerranéens, Sér. A /n037, Italy. (1997).
- [28] P. Roumieu, E. Mazet and P. Ghilhem. La modélisation physique d'ouvrages d'assainissement source intéressante de gains technico-Economiques.-ColloqueSHF, quels modèles physiques pour le XXIème siècle. Lyon, France. (2003).
- [29] J. Repšyte, R. Simutis Process simulator for waste water treatment plant.- Information technology and control, Kaunas, Technologija. 32, (2004) 14-20.
- [30] L. Ismail, Etude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations, thèse de doctorat de l'université de Lyon. (2016).
- [31] 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 de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie. (2013).
- [32] <http://www.ac-grenoble.fr/college/cotte.st-vallier/articles.php?lng=fr&pg=194&prt=2>
- [33] S. Bendhiba. Etude d'élimination d'une pollution colorante par photocatalyse hétérogène. Mémoire de master. Université Abdelhemide Ibn Badis. Mostaganem. (2016).
- [34] J. Gregorio, B. Muzattiz. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de doctorat. Chimie Macromoléculaire et supramoléculaire. Université Toulouse III - Paul Sabatier. (2010).
- [35] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, P. Lafrance. Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides revue de littérature Application of advanced oxidation processes for the treatment of water contaminated by pesticides – A literature review Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science, Vol 29, (2016).
- [36] 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).

[37] A. Oladipo, M. Gazi, and A. O. Ifebajo, "Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment," in *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. 53,(2020).

[38] R. B. Savard, *Oxydation chimique du pentachlorophénol par le persulfate de sodium activé par la chaleur*, (2014).

[39] B.Wang, Y. Wang. A comprehensive review on persulfate activation treatment of waste water, *Science of the Total Environment*. 831, (2022).

[40] S.-Y. Oh, S.-G. Kang, et P. C. Chiu. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci. Total Environ*. 408, (2010) 3464-3468.

[41] ITRC. *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation for Contaminated Soils and Groundwater*. Washington D.C.: The Interstate Technology & Regulatory Council. Deuxième édition, page 172, (2005).

[42] H. Kadji, F. Khebbache. Étude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé électro/Fe³⁺/peroxydisulfate et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. *Mémoire Master en Génie Chimique. Département de Génie des Procédés. Université de Béjaia*, (2015).

[43] L. Heng, J. Wu, H. Zhang. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep. Purif. Technol*. 117, (2013) 18-23.

[44] D.A. House, D. A, *Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate*, *Chemical Reviews*. 62, (1962) 185-203.

[45] R. J. Watts, A. L. Teel. Treatment of contaminated soils and ground water using ISCO, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. 10, (2006) 2-9.

[46] C. Liang, M. C. Lai, Trichloroethylene degradation by zero valent ironactivated persulfate oxidation, *Environmental Engineering Science*. 25, (2008) 1071-1078.

[47] I. Kolthoff, I. Miller. Thechemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium 1, *Journal of the American Chemical Society*. 73, (1951) 3055-3059.

[48] B.Wang, Y. Wang. A comprehensive review on persulfate activation treatment of waste water, *Science of the Total Environment*. 831, (2022).

- [49] R. Hazime, Q. H. Nguyen, et al. Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈, *Applied Catalysis B: Environmental*. 144, (2014) 286-291.
- [50] R. Mirebout. Dégradation de produits pharmaceutique photo induite par les oxychlorures de bismuth et par les ions persulfates dans le compartiment aquatique : Action de AgCl et Bi₂MoO₆ sur l'efficacité de BiOCl et activation des ions persulfate par le fer (III).
- [51] B, Stéphanie. Oxydation des isomeres de dichlorobenzene à l'aide du persulfate de sodium soumis a une activation thermique. M.Ing., École de technologie supérieure, Canada. page 111, (2008).
- [52] G.Scott., et E. Bruce. Pivetz. In-Situ Chemical Oxidation. Cincinnati, Ohio: United States Environmental Protection Agency. (2006).
- [53] S.Malato, J. Blanco, et al, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, *Applied Catalysis B: Environmental*. 17, (1998) 347-356.
- [54] B.S.Romy, Oxydation chimique du Pentachlorophénol par le persulfate de sodium activé par la chaleur, mémoire pour l'obtention du grade de maitre ingénieur en environnement, université de Montréal, (2014).
- [55] K. Dibene, I. Yahiaoui, L. Yahia Cherif, S. Aitali, A. Amrane and F. Aissani-Benissad. Paracetamol degradation by photo-activated peroxydisulfate process (UV/PDS): kinetic study and optimization using central composite design. 82, (2020) 1404-1415.
- [56] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lu, and Q. Zhou. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 300, (2015) 39–47.
- [57] C. Jean- Christophe, M. ClereNicolas, Toxicité du paracétamol : résultats d'une étude multicentrique relative aux intoxications volontaires au paracétamol dans les saeu adultes français. (2014).
- [58] G. Carre , Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants, thèse doctorat, l'université de Strasbourg. (2013).

- [59] R. Meribout. Dégradation de produits pharmaceutiques photoinduite par les oxychlorures de bismuth et par les ions persulfate dans le compartiment aquatique : Action de AgCl et Bi₂MoO₆ sur l'efficacité de BiOCl et activation des ions persulfate par le fer(II). (2016).
- [60] K. Dibene, I. Yahiaoui, S. Aitali, L. Khenniche, A. Amrane, and F. Aissani-Benissad. Central composite design applied to paracetamol degradation by heat-activated peroxydisulfate oxidation process and its relevance as a pretreatment prior to a biological treatment. *Environ. Technol.* 42, (2021) 905–913.
- [61] K. Karima. Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse. (2017)
- [62] R. Samantha and D. Almalik. box-behnen design optimization of electro-fenton/-persulfate processes following the acidification for tss removal from biodiesel wastewater, *Sigma J Eng Nat Sci.* 38, (2019) 1767-1780, (2019).
- [63] A. Ghauch, A.M. Tuqan, N. Kibbi. Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study. *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 483-492.
- [64] D. Miao, J. Peng, X. Zhou, L. Qian, M. Wang, L. Zhai, S. Gao. Oxidative degradation of atenolol by heat-activated persulfate: Kinetics, degradation pathways and distribution of transformation intermediates. *Chemosphere.* 207 (2018) 174-182.
- [65] C-Y. Hu, Y.-Z. Hou, Y.-L. Lin, Y.-G. Deng, S.-J. Hua, Y.-F. Du, C.-W. Chen, C.-H. Wu. Investigation of iohexol degradation kinetics by using heat-activated persulfate. *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122-403.
- [66] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 300 (2015) 39-47.
- [67] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 418-425.
- [68] L. Khenniche, L. Favier, A. Bouzaza, F. Fourcade, F. Aissani, A. Amrane. Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors - feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. *Environ. Technol.* 36 (2015) 1-10.
- [69] O.S. Arvaniti, F. Bairamis, I. Konstantinou, D. Mantzavinos, Z. Frontistis. Degradation of antihypertensive drug valsartan in water matrices by heat and heat/ultrasound activated

persulfate: Kinetics, synergy effect and transformation products. *Adv. Chem. Eng.* 4, (2020) 100062.

Résumé

Ce travail a pour objectif de modéliser et d'optimiser les paramètres opératoires (Température de la solution, concentration en PDS et la concentration initiale en paracétamol) susceptibles d'influencer la Co-Activation du PDS (Thermo et UV-A activation) pour la dégradation du paracétamol. La modélisation et l'optimisation ont été réalisées par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant le plan Box-Behnken. Le modèle mathématique obtenu a permis de montrer que la concentration initiale en paracétamol est le paramètre le plus influant avec un effet négatif sur la réponse y ; suivi dans l'ordre par la température de la solution avec un effet positif et enfin la concentration en PDS. Le tracé des surfaces de réponses et des courbes iso-réponses a permis de localiser le domaine pour lequel un rendement de dégradation optimal de 93.76 % est atteint. Ce dernier est obtenu pour une température comprise entre 45.75 et 60 °C, la concentration en PDS est comprise entre 5.8 et 10 mM et une concentration initiale en PCT de 0.033 mM.

Mots clés : Thermo Activation, UV-A Activation, Persulfate, Paracétamol, Box-Behnken.

Abstract

The optimization of the degradation of Paracetamol (PCT) was performed in a batch reactor using co-activation (Thermo and UV-A) of peroxydisulfate. In order to study the effect of operating parameters (solution temperature, PDS concentration and initial PCT concentration) on the PCT degradation yield, second degree model from a Box-Behnken design (BBD) was developed. This model was used to find the relationship between the PCT degradation yield and the three operating parameters. The model equation obtained led to a classification of these parameters based on their level of significance. The results suggested that the most influential factor was the initial concentration of PCT, which had the strongest effect on the response and the negative sign of the coefficient suggested that the degradation of PCT decreased for increasing initial PCT concentration. It was followed by the temperature and PDS concentration with positive effects. Also the model was used to obtain an optimal degradation yield through the plots of the response surfaces and the iso-response curves. The second-order model obtained by BBD led to the following optimal conditions for the degradation of PCT: a temperature comprised in the range of 45.75 to 60 °C, the concentration of PDS is comprised in the interval of 5.8 to 10 mM and an initial concentration of PCT equal to 0.033 mM. Under these conditions, the obtained yield of PCT degradation was 93.76 %.

Keywords: Paracetamol, Thermo Activation, UV-A Activation, Peroxydisulfate, , Box-Behnken design.