

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mhammed Bougara Boumerdes

Faculté de technologie

Département : Génie des procédés



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de master II Génie de l'environnement

Option : Génie de l'environnement

Thème :

**Etude par plan d'expérience de la dégradation du
paracétamol par oxydation Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) et
faisabilité de post-traitement biologique**

Présenté et soutenu publiquement le (26/06/2023) par :

Allal Lina

Sous la direction de : Mme.Boumechhour Fatima MCA

Devant le jury composé de :

Président	M.Baloul Hakim	MCA	UMBB
Examineur	M.Amitouche Mourad	MCA	UMBB
Promotrice	Mme.Boumechhour Fatima	MCA	UMBB

Année universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS :

Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui m'a guidé dans mon chemin de vie et qui m'a accordé tant de biens.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers les personnes bienveillantes qui ont soutenu et aidé ma recherche, sans lesquelles sa réalisation aurait été impossible.

Tout d'abord, je souhaite adresser mes sincères remerciements à madame Boumechhour Fatima sous la direction duquel ce projet a été réalisé. J'ai bénéficié de son soutien et de ses conseils tout au long de cette étude.

Je tiens particulièrement à remercier chaleureusement Mme Ouazene Naima pour son aide durant mon travail sur le projet fin d'étude.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur Zahi Salah et Mme Chala Mouna pour leur aide

Ma reconnaissance va également aux professeurs de la faculté de technologie,UMBB spécialement monsieur Akssas, monsieur Baloul et monsieur ElHachemi

Je tiens à exprimer mes remerciements aux laborantines Mme Hamama, Mme Nadia et Mme Hayat qui m'ont apportées leur aide précieuse dans mon travail, ainsi qu'à toutes les personnes rencontrées au CRD spécialement Mme Ikhlef, monsieur Rabah, monsieur Laith et monsieur Djamel, qui ont généreusement répondu à mes interrogations en fournissant des informations précieuses.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers ma famille, ma mère qui m'a soutenu moralement et émotionnellement jusqu'à présent, ma sœur Sarah, ma chère cousine Rihem et à l'âme de celui qui m'a toujours encouragé vers la réussite et qui croyait fermement que rien d'autre que le succès n'était digne de sa fille, tu es parti avant d'assister à ma réussite Papa. Je remercie également les autres membres de ma famille, mes amis Mohamed, Aya, Ferial, Melissa et mes collègues pour leur soutien indéfectible.

Je serai éternellement reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi.

LINA ALLAL

Résumé:

Cette étude s'est concentrée sur l'élimination du paracétamol, une substance pharmaceutique couramment trouvée dans les eaux usées, et son rejet peut entraîner des problèmes environnementaux et sur la santé humaine. Le procédé d'oxydation Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) a été utilisé pour ce traitement, et son efficacité a été évaluée en mesurant le paramètre global de la demande chimique en oxygène (DCO) et en étudiant l'évolution de la biodégradabilité.

-Les paramètres tels que le pH les rapports $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$ et $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$ introduits dans le milieu réactionnel ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité du procédé et le taux d'élimination de la DCO dépend de ces trois paramètres et de leurs interactions.

Le taux d'élimination dépasse 85% pour des valeurs optimale de $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]=15$ et $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]=2$.

L'étude de l'évolution de la biodégradabilité a démontré que le traitement a entraîné une nette augmentation du rapport DBO_5/DCO , ce qui signifie que la biodégradabilité du paracétamol s'est améliorée. Ces résultats suggèrent que le traitement a été efficace pour réduire la pollution générée par ce composé et faciliter sa dégradation biologique dans l'environnement.

L'utilisation de modèles mathématiques de plan d'expérience a permis d'analyser et d'optimiser les résultats expérimentaux, permettant ainsi de mieux comprendre les effets des différents paramètres sur l'efficacité de l'élimination du paracétamol par le procédé d'oxydation Fenton.

Mots clés : Oxydation Fenton, Paracétamol, Elimination de la DCO, Biodégradabilité, Plan d'expériences

SUMMARY:

This study focused on the removal of paracetamol, a pharmaceutical substance commonly found in wastewater, and its rejection can lead to environmental and human health problems. The Fenton oxidation process ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) was used for this treatment, and its effectiveness was assessed by measuring the overall parameter of chemical oxygen demand (COD) and by studying the evolution of biodegradability.

-Parameters such as pH, $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$ and $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$ introduced into the reaction medium were examined. The results obtained showed that the efficiency of the process and the COD elimination rate depend on these three parameters and their interactions.

The elimination rate exceeds 85% for optimal values of $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]=15$ and $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]=2$.

The study of biodegradability evolution demonstrated that the treatment resulted in a significant increase in the BOD_5/COD ratio, which indicated an improvement in the biodegradability of paracetamol. These results suggest that the treatment was effective in reducing pollution generated by this compound and facilitating its biological degradation in the environment.

-The use of mathematical design-of-experiment models has helped to analyse and optimize experimental results, thereby providing a better understanding of the effects of different parameters on the efficiency of paracetamol elimination by the Fenton oxidation process.

Key terms: Fenton oxidation, Paracetamol, COD removal, Biodegradability, Experimental design

ملخص

ركزت هذه الدراسة على إزالة الباراسيتامول، وهي مادة صيدلانية متواجدة في مياه الصرف الصحي، ويمكن أن يؤدي إطلاقها إلى مشاكل بيئية وصحية. تم استخدام عملية أكسدة فينتون (H_2O_2/Fe^{2+}) لهذا العلاج وتم تقييم فعاليتها من خلال قياس المعامل الإجمالي للطلب على الأكسجين الكيميائي (COD) ودراسة تطور التحلل البيولوجي. تم فحص البارامترات مثل pH، $[H_2O_2/PCT]$ و $[H_2O_2/Fe^{2+}]$ في وسط التفاعل. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن كفاءة العملية ومعدل القضاء على COD يعتمد على هذه البارامترات الثلاثة وتفاعلاتها. ويتجاوز معدل الإزالة 85 في المائة في الحالات المثلى $pH = 3$ ، و $[H_2O_2/PCT] = 15$ و $[H_2O_2/Fe^{2+}] = 2$.

أظهرت دراسة تطور التحلل البيولوجي أن العلاج أدى إلى زيادة واضحة في نسبة BOD5/COD، مما يعني أن قابلية التحلل البيولوجي للباراسيتامول قد تحسنت. تشير هذه النتائج إلى أن المعالجة كانت فعالة في الحد من التلوث الناتج عن هذا المركب وتسهيل تدهوره البيولوجي في البيئة.

وقد مكن استخدام النماذج الرياضية للتصميم التجريبي من تحليل النتائج التجريبية وتحسينها، مما سمح بفهم أفضل لتأثيرات المعايير المختلفة على كفاءة القضاء على الباراسيتامول عن طريق عملية أكسدة فينتون.

الكلمات المفتاحية: أكسدة الفنتون، الباراسيتامول، إزالة COD، التحلل الحيوي، التصميم التجريبي

Table des matières

Liste des tableaux.....	8
Liste des figures	9
Liste d'abréviation	11
Introduction générale	12
Chapitre I : Contamination des eaux par les produits médicamenteux	13
I.1. Définition des médicaments	14
I.1.2 Classification des médicaments	14
I.1.2.1 LES DIFFÉRENTS PRINCIPES ACTIFS	14
I.1.2.1.1 Les petites molécules (PM < 1000)	14
I.1.2.1.2 Les macromolécules	14
I.1.2.1.3 Les entités macromoléculaires.....	14
I.1.2.1.4 Les cellules (Thérapies cellulaires)	14
I.2 PARACÉTAMOL	15
I.2.1 Définition.....	15
I.2.2 Historique	16
I.2.3 Caractéristiques du paracétamol	16
I.2.3.1 Caractéristiques structurales	16
I.2.3.2 Caractéristiques physico-chimiques	16
I.3 Sources de contamination par les médicaments	18
I.4 Impacts sur l'environnement et la santé humaine	19
I.4.1 Impacts sur l'environnement	19
I.4.1.1 Les eaux	19
I.4.1.2 Le sol	21
I.4.1.3 L'air	22
I.4.2 impacts sur la santé humaine	22
Références bibliographiques.....	23
Chapitre II : Procédé d'oxydation avancée POA.....	24
II.1 Définition et principes de base des POA.....	25
II.1.1. Le Radical hydroxyle	25
II.1.1.1 Description	25
II.1.1.2 Caractéristiques du radical hydroxyle OH°	26
II.1.1.3 Mode d'action des radicaux hydroxyles	27
II.1.1.4 Méthodes de détection des radicaux libres.....	28
II.1.2 La classification des procédés d'oxydation avancée.....	29
II.1.3 Application des procédés d'oxydation avancée	30
II.2 Procédés d'oxydation avancée de type Fenton (Système H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	30
II.2.1 Mécanisme réactionnel de Fenton.....	30
II.2.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	31
II.2.2.1 Influence du pH.....	31
II.2.2.2 Influence de l'autooxydation du fer	31

II.2.2.3 Influence des composés organiques et inorganiques.....	32
II.2.2.4 Influence du mode d'ajout d'H ₂ O ₂	32
II.2.2.5 Influence de la température	32
II.2.3 Classification des procédés Fenton	32
II.2.3.1 Procédé Electro-Fenton (EF).....	33
II.2.3.2 Procédé Sono-Fenton (SF)	34
II.2.3.3. Procédé Photo-Fenton (PF)	34
II.2.3.4 Procédé Photo-électro Fenton (PEF)	34
II.2.3.5 Procédé Sono-électro Fenton (SEF)	34
II.2.3.6 Procédé Sono-photo-Fenton (SPF).....	34
Références bibliographiques	35

CHAPITRE III : Les plans d'expérience..... 37

III.1 Définition	38
III.1.1 Principe des plans d'expérience PEX	39
III.2 Méthodologie des plans d'expérience.....	40
III.3 Terminologie	40
III.3.1 Variables réelles ou facteurs	40
III.3.3 Domaine d'étude	40
III.3.4 Plan d'expérimentation	41
III.3.5 Matrice d'expériences	41
III.3.6 Formules de codage	41
III.3.7 Matrice des effets (interactions).....	41
III.3.8 Effet d'un facteur	42
III.4 Différents types de plans d'expériences	42
III.4.1. Plans factoriels complets à deux niveaux	42
III.4.2 Plans fractionnaires à deux niveaux.....	42
III.4.3 Plans pour surface de réponse.....	43
III.4.3.1 Plan de Box-Behnken	43
III.4.3.2 Plan de Doehlert.....	44
III.4.3.3 Plan composite centré	44
III.5 Analyse statistique	45
III.5.1 Vérification de la signification des coefficients.....	45
III.5.2 Validation du modèle.....	46
III. 6 Optimisation par les plans d'expériences	47
III.6.1 Optimisation.....	47
III.6.2 Notion de surface de réponse.....	47
III.6.3 Le tracé des isoréponses.....	47
Références bibliographiques	48

Chapitre IV : Matériel et méthodes	49
IV.1 Equipements, verrerie et réactifs utilisés	50
IV.2 Présentation de la molécule étudiée.....	52
IV.3 La courbe d'étalonnage de la DCO	52
IV.4 Titrage de la solution du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	53
IV.5 Présentation du logiciel Minitab	55
IV.5.1 Ouverture et fermeture d'une session	55
IV.5.2 Description de l'environnement	55
IV.5.3 Utilisation des menus et des boîtes de dialogue	56
IV.6 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO ₅)	57
IV.6.1 Définition	57
IV.6.2 Mesure de la biodégradabilité.....	57
Références bibliographiques	58
Chapitre V: Résultats et interprétations.....	59
V.1 Procédés Fenton	60
<u>Etude paramétrique</u>	
V.2 Plan d'expérience	61
V.2.1 Choix du domaine de variation des facteurs	61
V.2.2 Manipulations proposées par le Box-Behnken	62
V.3 Influence du pH.....	63
V.4. Influence du rapport [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	64
V.5. Effet du rapport [H ₂ O ₂]/ [PCT]	65
V.6 Diagramme de Pareto obtenu par le Box-Behnken.....	66
V.7 Diagramme des interactions pour dégradation de DCO	66
V.8 Plan de surface	67
V.9 Equation de régression en unités non codées.....	69
V.10 Conclusion	69
<u>Etude cinétique</u>	
V.11 Optimisation des réponses : Dégradation de DCO %	70
V.12 Evolution de la biodégradabilité	72
Références bibliographique	73
Conclusion générale	74
Annexes	76
Annexe 01 : lavage de la verrerie	77
Annexe 02 : Titrage de la solution de peroxyde d'hydrogène par le permanganate de potassium	77
Annexe 03 : mesure de la DCO	78

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments.....	15
Tableau I.2 : Des médicaments retrouvés à des faibles concentrations dans les milieux aquatiques	19
Tableau II.1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	26
Tableau IV.1 : Verreries utilisées.....	50
Tableau IV.2 : équipements utilisés	51
Tableau IV.3 : réactifs utilisés.....	51
Tableau IV.4 : Propriétés du paracétamol étudié	52
Tableau IV.5 : résultats du dosage H ₂ O ₂	54
Tableau V.1 : Les valeurs de la DCO et l'absorbance de la solution mère du PCT 100mg /l..	60
Tableau V.2 : Calcul des volumes d'H ₂ O ₂ à injecter pour différents rapports [H ₂ O ₂]/[PCT] et un volume réactionnel de 50ml.....	60
Tableau V.3 : Calcul des quantités du catalyseur Fe ²⁺ à injecté pour différents rapports [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺].....	61
Tableau V.4: Champ expérimental des paramètres étudiés.....	61
Tableau V.5 Résultats du plan de surface (Box-Behnken).....	62
Tableau V.6 : prévisions des réponses multiples.....	70
Tableau V.7 : résultats d'élimination à PCT=100mg/l.....	70
Tableau V.8 : résultats d'élimination à PCT=150mg/l.....	71
Tableau V.9 : Résultats de l'étude de l'évolution de la biodégradabilité pour l'échantillon PCT=100mg/l avant et après traitement.	72

Liste des figures :

Figure I.1 : Une représentation 3D de la molécule de paracétamol, constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupe hydroxyle et par un groupe amide en position para	17
Figure I.2 : Synthèse du paracétamol : l'acylation du para-aminophénol avec l'anhydride acétique donne du paracétamol et de l'acide acétique.....	17
Figure II.1 : comparaison d'un ion hydroxyde et d'un radical hydroxyle	26
Figure II.2 caractéristique du radical hydroxyle.....	27
Figure II.3: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	29
Figure II.4: Classification des procédés Fenton	33
Figure II.5 Schéma explicatif du procédé électro-fenton	33
Figure II.6 Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse	34
Figure III.1 : Aperçu historique.....	38
Figure III.2 : Entrées et sorties d'une expérience	39
Figure III.3 : courbe d'interaction.....	41
Figure III.4 : Illustration de l'effet global et de l'effet moyen.....	42
Figure III.5 Plans factoriels complets 2^2 et 2^3	42
Figure III.6 : plan de Box-Behnken pour 3 facteurs	44
Figure III.7 : Plan de Doehlert pour un, deux et trois facteurs.....	44
Figure III.8 : plan composite pour deux facteurs	45
Figure III.9 : exemple de surface de réponse	47
Figure IV.1 : courbe d'étalonnage DCO méthode haut niveau	53
Figure IV.2 : Schéma du titrage de l'eau oxygénée	54
Figure IV.3 : icône MINITAB.....	55
Figure IV.4 : Description des menus et des différents types de rubriques	56

Figure V.1 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du pH.....	63
Figure V.2 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$	65
Figure V.3 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du $[H_2O_2]/ [PCT]$	65
Figure V.4 : diagramme de Pareto des effets normalisés	66
Figure V.5 : Diagramme des interactions pour dégradation de DCO	66
Figure V.6 : Graphique de dégradation DCO% et $[H_2O_2]/[PCT]$;pH.....	67
Figure V.7 : Graphique de dégradation DCO% et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$;pH.....	68
Figure V.8 : Graphique de dégradation DCO% et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$; $[H_2O_2]/[PCT]$	68
Figure V.9 : prévisions des réponses multiples	70
Figure V.10 : Graphe représentant les résultats de l'étude cinétique pour les deux concentrations de paracétamol 100mg/l et 150mg/l.....	71
Figure 01 : les cuves de DCO	78
Figure 02 : Protocole de mesure de DCO.....	79

Liste d'abréviation :

CRD : Centre de recherche et développement

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DOE: Desigh Of Experiment.

ED : eau distillée

LCI : Lecture Continue de l'Iodésie.

LCK : Lecture Continue de la Kryptonésie.

MSR : méthodologie de surface de réponse

PCT : paracétamol

PEX : plan d'expériences

POA : procédés d'oxydations avancées

PPb : partie par billion.

PPm: partie par million

RSE : Résonance de Spin Électronique.

Tpm : Tours par minute

Introduction générale :

La disponibilité d'eau potable reste une préoccupation majeure ces dernières années en raison de l'augmentation du taux de pollution de l'eau. Alors que l'élimination inappropriée des effluents ménagers et certains phénomènes naturels contribuent à la pollution de l'eau, l'industrialisation rapide est principalement responsable de l'augmentation récente de la pollution de l'eau, car de nombreux effluents des industries ne sont souvent pas correctement traités avant d'être rejetés dans les plans d'eau. Ces effluents contiennent souvent une matrice complexe de composés organiques récalcitrants qui peuvent être nocifs pour la vie humaine, animale et aquatique à des concentrations faibles et élevées. Parmi ces polluants organiques, la présence de déchets pharmaceutiques est une préoccupation majeure en raison de leurs effets néfastes sur la santé, notamment la perturbation des actions hormonales, l'inhibition des processus métaboliques, le problème d'érosion du foie, lorsqu'ils sont consommés par des espèces humaines et aquatiques. En raison de la complexité et de la nature récalcitrante des polluants, l'efficacité des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées est en déclin. (Huu Tap Van et al., 2020)

Dans la recherche de méthodes adaptées à l'élimination totale des polluants organiques récalcitrants, des procédés d'oxydation avancée (POA) ont reçu beaucoup d'attention. Dans les POA, les oxydants, en particulier les radicaux hydroxyles générés in situ, attaquent les matières organiques de manière non sélective. Contrairement aux méthodes conventionnelles de traitement de l'eau, la minéralisation totale des matières organiques est réalisable sans génération de polluants secondaires (Huu Tap Van et al., 2020)

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination du paracétamol par le procédé d'oxydation Fenton.

Ce travail est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les médicaments et leur classification, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur le médicament étudié le paracétamol.

Dans le second chapitre, on a détaillé les divers procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Puis, on a abordé particulièrement le procédé d'oxydation Fenton utilisé dans ce travail qui est un procédé qui agit par le biais de l'activation de H_2O_2 par le fer ferreux.

Dans le troisième chapitre, on a accordé une étude bibliographique des plans d'expériences. Dans le quatrième chapitre, est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation du paracétamol par le procédé d'oxydation Fenton. En premier lieu, une étude paramétrique (étude des conditions opératoires optimales) de la dégradation par oxydation Fenton qui sera menée au moyen d'un plan factoriel. La dégradation sera suivie par la DCO. En second lieu, nous discuterons l'effet de différents paramètres expérimentaux sur la dégradation du paracétamol exploité par le biais d'un plan de surface du logiciel Minitab. En troisième lieu on interprète l'étude cinétique et en dernier lieu l'étude de l'évolution de la biodégradabilité des sous-produits issus de l'oxydation Fenton du paracétamol. Enfin, le manuscrit est bouclé par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

Contamination des eaux par les produits médicamenteux

I.1 Définitions et classification des médicaments :

I.1.1 Définition des médicaments :

Un médicament est une substance ou une composition chimique utilisée pour prévenir, diagnostiquer, traiter ou soulager les symptômes d'une maladie ou d'un trouble médical chez les êtres humains ou les animaux.

Autrement dit, c'est une entité moléculaire (petite ou grosse, naturelle ou synthétique) ou supramoléculaire, voire cellulaire, qui après administration à un être vivant, interfère avec des processus biologiques ou pathologiques de telle manière que l'effet final présente un intérêt thérapeutique. Ces entités sont appelées principes actifs. (CNPM, 2023)

I.1.2 Classification des médicaments :

I.1.2.1 LES DIFFÉRENTS PRINCIPES ACTIFS :

I.1.2.1.1 Les petites molécules (PM < 1000) :

Elles ont des caractéristiques physico-chimiques qui leur permettent souvent (mais pas toujours) d'être absorbées par voie orale mais en pratique toutes les voies d'administration sont possibles. Elles peuvent être administrées soit tel quel, soit sous forme de précurseur biologiquement inerte (pro médicament), soit sous forme de conjugués, soit encapsulées dans des vecteurs particuliers (par exemple, liposomes). Elles sont le plus souvent obtenues par synthèse chimique et parfois par extraction à partir d'organismes vivants (plantes, algues, bactéries, etc...). Elles forment 90 % de la pharmacopée actuelle. Leurs cibles moléculaires ne représentent pour l'instant que 600 des 30 000 gènes humains. On peut donc prévoir une explosion de nouvelles molécules dans les prochaines décennies. (CNPM, 2023)

I.1.2.1.2 Les macromolécules : Les plus nombreuses sont de nature :

- **Protéique :**

Les protéines recombinantes sont des protéines naturelles à activité biologique, le plus souvent de nature humaine et obtenues par génie génétique. Il peut s'agir d'anticorps monoclonaux partiellement ou complètement humanisés destinés à inhiber une activité biologique non désirée. (CNPM, 2023)

- **Oligonucléotidique :**

Des séquences d'ADN ou d'ARN peuvent être utilisées pour mimer des activités géniques (thérapie génique) ou, au contraire, inhiber sélectivement l'expression de gènes déterminés. (CNPM, 2023)

I.1.2.1.3 Les entités macromoléculaires :

Elles ont pour but, actuellement, de vectoriser des séquences nucléotidiques vers leur site d'action. On distingue les vecteurs viraux des vecteurs non viraux. (CNPM, 2023)

I.1.2.1.4 Les cellules (Thérapies cellulaires) :

L'objectif des thérapies cellulaires est de remplacer ou rétablir les fonctions d'un tissu ou d'un organe en y transférant les cellules adéquates. Les techniques mis en jeu sont celles de la biologie cellulaire mais aussi de l'ingénierie tissulaire avec utilisation des biomatériaux comme support ou comme matériel d'isolation. Les cellules utilisées peuvent être matures (transfusion

sanguine) ou immatures (cellules souches), autologues (autogreffes), allogéniques ou xénogéniques.

La thérapie cellulaire peut être également utilisée pour la vectorisation de gènes ou de médicaments. (CNPM, 2023)

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments. (Wikipédia, 2023)

classes	exemples	classes	exemples
Classification selon la prescription médicale			
Médicaments sur ordonnance	antibiotiques puissants, médicaments spécifiques à certaines conditions	Médicaments en vente libre	analgésiques légers, médicaments contre la toux
Classification selon la voie d'administration			
Médicaments oraux	comprimés, gélules, sirops	Médicaments auriculaires	gouttes auriculaires
Médicaments injectables	intramusculaire, intraveineuse, sous-cutanée	Médicaments topiques	crèmes, pommades, lotions
Médicaments inhalés	aérosols, inhalateurs	Médicaments rectaux	suppositoires, crèmes rectales
Médicaments ophtalmiques	collyres, pommades ophtalmiques		
Classification selon le mécanisme d'action			
Analgésiques	paracétamol , ibuprofène	Antibiotiques	pénicilline, amoxicilline
Antidépresseurs	sérotoninergiques	Antihistaminiques	loratadine, cétirizine
Anticoagulants	warfarine, héparine	Antidouleurs	opioïdes, morphine
Antispasmodique	dicyclomine, hyoscine		

I.2 PARACÉTAMOL:

I.2.1 Définition :

Le paracétamol, également connu sous le nom d'acétaminophène, est un médicament couramment utilisé pour soulager la douleur et réduire la fièvre. Il appartient à la classe des analgésiques antipyrétiques, ce qui signifie qu'il agit à la fois comme un analgésique (soulage la douleur) et comme un antipyrétique (réduit la fièvre).

Le paracétamol fonctionne en inhibant la production de certaines substances chimiques appelées prostaglandines dans le cerveau qui sont impliquées dans la transmission de la douleur et la régulation de la température corporelle. En bloquant la production de prostaglandines, le paracétamol aide à réduire la douleur et la fièvre. (Wikipédia, 2023)

I.2.2 Historique:

Le paracétamol a été découvert par hasard à la fin du XIXe siècle. Sa commercialisation a débuté en 1955 aux États-Unis et deux ans plus tard en France. Deux médecins strasbourgeois, en rupture de naphtalène, ont passé une commande chez un pharmacien, mais ont reçu de l'acétanilide à la place. Ils ont découvert les propriétés antipyrétiques de cette molécule, qui a donné naissance au paracétamol. En 1893, un médecin a déclaré que le paracétamol était plus toxique pour les reins que la phénacétine, conduisant à son oubli. Cependant, dans les années cinquante, l'insuffisance rénale chronique chez les utilisateurs de phénacétine a relancé les recherches sur le paracétamol. Ses propriétés antalgiques et antipyrétiques ont été confirmées, la phénacétine a été retirée du marché et le paracétamol a été autorisé en 1955. Cette période d'oubli s'explique par l'erreur du médecin en 1893 et l'absence d'essais cliniques à l'époque. (Hubert Meunier, 2020)

I.2.3 Caractéristiques du paracétamol :

I.2.3.1 Caractéristiques structurales :

Le paracétamol est un dérivé phénolique. Sa structure comporte donc un cycle benzénique substitué par un groupement hydroxyle et un groupement acétamide en position para (Figure I.1). (Aissat, S. 2010)

I.2.3.2 Caractéristiques physico-chimiques :

Voici les principales caractéristiques physico-chimiques du paracétamol :

- **Formule chimique** : Le paracétamol a pour formule chimique $C_8H_9NO_2$.
- **Poids moléculaire** : Le poids moléculaire du paracétamol est d'environ 151,16 g/mol.
- **Solubilité** : Le paracétamol est soluble dans l'eau froide et peut atteindre la limite de 14,3g/l, alors que dans l'eau chaude les 50g/l, et dans l'éthanol, les 140g/l.
- **Apparence** : Il se présente généralement sous la forme d'une poudre cristalline blanche.
- **Point de fusion** : Le paracétamol fond à environ 169-170°C.
- **Point d'ébullition** : Il n'a pas de point d'ébullition précis, car il se décompose avant de bouillir.
- **pH** : La solution aqueuse de paracétamol a un pH légèrement acide, généralement compris entre 3,5 et 6,5.
- **Stabilité** : Le paracétamol est relativement stable à température ambiante, mais il peut se décomposer lorsqu'il est exposé à des températures élevées ou à des conditions oxydantes.
- **Absorption** : Le paracétamol est bien absorbé par voie orale et atteint rapidement la circulation sanguine.
- **Métabolisme** : Il est principalement métabolisé par le foie, où il subit des réactions de conjugaison avec le glucuronide et le sulfate, avant d'être excrété dans l'urine.

Ces caractéristiques physico-chimiques contribuent à la formulation et à l'utilisation appropriées du paracétamol en tant que médicament. Cependant, il est important de noter que cette liste n'est pas exhaustive et que d'autres propriétés physico-chimiques du paracétamol peuvent également être étudiées. (Wikipédia, 2023)

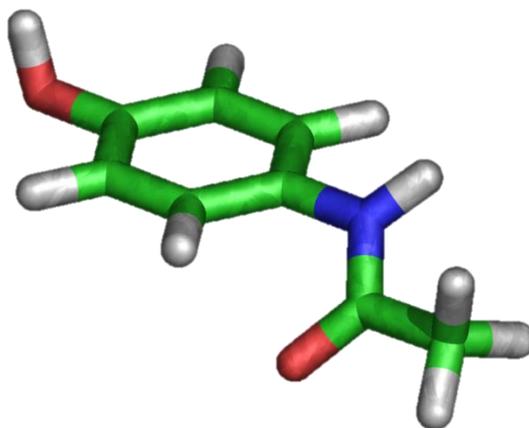


Figure I.1 : Une représentation 3D de la molécule de paracétamol, constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupe hydroxyle et par un groupe amide en position para. (Wikipédia, 2023)

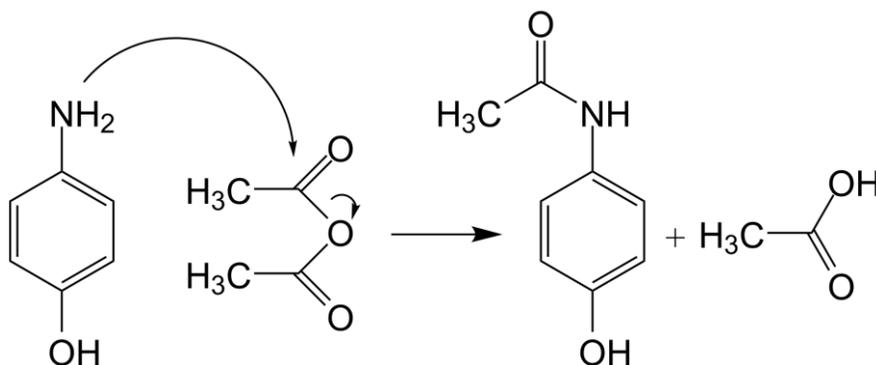


Figure I.2 : Synthèse du paracétamol : l'acylation du para-aminophénol avec l'anhydride acétique donne du paracétamol et de l'acide acétique. (Wikipédia, 2023)

I.3 Sources de contamination par les médicaments : (Wikipédia, 2023)

La contamination de l'environnement par les médicaments peut se produire à travers différentes voies. Voici quelques sources courantes de contamination de l'environnement par les médicaments :

- Rejets pharmaceutiques dans les eaux usées : Lorsque les médicaments sont utilisés et excrétés par le corps humain, ils peuvent se retrouver dans les eaux usées à travers les systèmes d'assainissement. Les médicaments non métabolisés ou partiellement métabolisés peuvent ainsi être rejetés dans les milieux aquatiques.
- Élimination inappropriée des médicaments : Lorsque les médicaments sont jetés dans les poubelles, ils peuvent se retrouver dans les décharges. Ces méthodes d'élimination inadéquates peuvent entraîner une libération directe de substances médicamenteuses dans l'environnement.
- Épandage agricole : Certains médicaments vétérinaires et humains peuvent être utilisés en agriculture, notamment comme additifs dans l'alimentation animale. Lorsque ces animaux sont élevés pour la consommation humaine, les résidus de médicaments peuvent se retrouver dans les sols et les eaux de surface, contribuant ainsi à la contamination environnementale.
- Déversements accidentels : Les accidents lors de la production, du transport ou du stockage de médicaments peuvent entraîner des déversements de substances médicamenteuses dans l'environnement. Ces déversements peuvent contaminer les sols, les eaux souterraines et les cours d'eau à proximité.
- Métabolisation dans le corps des animaux : Lorsque les animaux consomment de l'eau contaminée par des résidus de médicaments, ceux-ci peuvent être métabolisés dans leurs organismes et excrétés dans l'environnement par les déjections animales. Cela peut contribuer à la contamination des sols et des eaux.

Les concentrations auxquelles sont détectés ces composés sont très faibles : (voir tableau I.2)

-De l'ordre de quelques dizaines de ng/L dans les eaux de surface (nanogramme = 1 million de fois moins qu'un milligramme)

-De l'ordre de quelques centaines de ng/L dans les effluents de station d'épuration (= l'eau rejetée dans les rivières après traitement)

-Ils peuvent également parvenir jusque dans les nappes d'eau destinée à la consommation humaine : à des concentrations généralement très faibles, de l'ordre du ng/L

Les valeurs les plus importantes sont observées pour les anti-inflammatoires, les hypolipémiants (agissant contre le cholestérol) et le paracétamol, ce qui semble corrélér avec les fortes consommations de ces médicaments (Besse, 2010).

Tableau I.2 : Des médicaments retrouvés à des faibles concentrations dans les milieux aquatiques (Besse, 2010)

Médicaments	Entrée de la step	Sortie de la step	Cours d'eau	Captage
Diclofenac	0,105-411 ug/l	0,035-2,5 ug/l	0,001-3,2 ug/l	0,005-0,38 ug/l
Ethinylestradiol	0,0008-0,0028 ug/l	0,0002-0,042ug/l	0,001-0,003 ug/l	Pas de données
Ibuprofène	0,170-59,2 ug/l	0,002-24 ug/l	0,001-27 ug/l	0,0006-0,200 ug/l
Paracétamol	55,3-292 ug/l	Jusqu'à 2 ug/l	0,03-250 ug/l	Détecté
Sulfamethoxzole	0,02-1,25 ug/l	0,01-2 ug/l	0,004-4,01 ug/l	0,002-0,41 ug/l

I.4 Impacts sur l'environnement et la santé humaine :

L'Algérie occupe la 4eme place dans la région du Moyen-Orient en termes de consommation de médicaments selon les données de l'Institut mondial des informations sur les industries pharmaceutiques pour l'année 2019. (F.ZIANI et Pr.BRAHAMIA, 2016)

De 1990 à 2013, la consommation de médicaments a connu une tendance haussière, elle représente 375 millions de Dollars en 1990, ce montant a été multiplié par 7,73 en 23 ans, pour atteindre 2900 millions de Dollars en 2013, près de 2 milliards de dollars de 2016 à 2020, et près de 850 millions USD pour le premier semestre 2021. (Nassima, D. 2021). Cette augmentation est expliquée par l'extension de l'offre publique et privée de soins ; la généralisation de la couverture sociale, ainsi qu'à l'automédication.

La consommation pharmaceutique par habitant a progressé de 393,33% entre 1990 et 2013 en passant de 15 à 74 dollars USD. Cette hausse est due principalement à la médicalisation croissante des problèmes de santé ainsi qu'à la transition sanitaire. (F.ZIANI et Pr.BRAHAMIA, 2016)

Mais ces résidus de médicaments présentent-ils des risques pour les écosystèmes et pour notre santé ?

I.4.1 Impacts sur l'environnement : (Besse, 2010)

I.4.1.1 Les eaux :

Eaux de surfaces : Les médicaments se retrouvent dilués dans l'eau de surface, ce qui entraîne une réduction de leur concentration par rapport à celle mesurée dans l'effluent. D'autres facteurs contribuent à cette diminution, notamment :

- ❖ Le phénomène naturel d'autoépuration, où les substances pharmaceutiques peuvent se dégrader et se transformer au fil du temps dans l'environnement aquatique.
- ❖ La photo-dégradation, qui dépend de différents paramètres tels que la nature de l'eau, l'intensité du rayonnement solaire et la présence de molécules sensibles à la lumière. Certaines de ces molécules peuvent générer des radicaux libres lorsqu'elles sont exposées à la lumière.
- ❖ Les organismes aquatiques vivant dans ces eaux de surface contaminées peuvent devenir des cibles de bioconcentration, suivie d'une bioaccumulation dans les tissus riches en lipides. Ce processus se déroule de manière active, où les médicaments peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes au fil du temps.

Afin de comprendre les impacts négatifs des produits pharmaceutiques sur les organismes aquatiques, de nombreuses études de surveillance sont menées. Elles ont pour objectif de déterminer la concentration de ces produits dans l'eau. Les concentrations mesurées dépendent du type de produit pharmaceutique et de son principe actif, ainsi que des caractéristiques du milieu aquatique. Elles varient généralement de quelques dizaines à quelques centaines de nanogrammes par litre dans les eaux de surface, et de quelques dizaines de microgrammes par litre dans les eaux brutes.

Les composés que l'on retrouve le plus souvent dans les eaux de surface sont (ABDEL-SHAFY, 2013) :

- Presque tous les produits de contraste radiologiques
- Peu d'analgésiques
- Quelques bêta-bloquants
- Les antiépileptiques (carbamazépine et primidon)
- Les antibiotiques ;
- Les anesthésiques.

Eaux souterraines : Sauf dans certains cas particuliers où elle peut être impactée par les eaux de surface ou les boues d'épuration, la ressource en eau souterraine est généralement moins touchée par ce type de pollution. Le transfert des contaminants de la surface vers les eaux souterraines à travers le sol varie considérablement en fonction des facteurs suivants :

- Les caractéristiques des sols, qui peuvent influencer la vitesse et la capacité de filtration des contaminants.
- Les réactions chimiques des polluants avec l'eau et le milieu environnant, qui peuvent entraîner leur dégradation ou leur rétention dans le sol.

- L'activité microbienne, qui peut contribuer à la dégradation des contaminants dans le sol.

Les eaux souterraines sont sensibles à la pollution par diffusion, ce qui signifie que les effets de la pollution peuvent mettre beaucoup de temps à se manifester.

Eaux potables : Les deux tiers des prélèvements d'eau potable proviennent des eaux souterraines et le tiers restant des eaux de surface.

Les programmes de surveillance de routine visant à tester l'eau potable pour les produits pharmaceutiques n'ont pas été mis en œuvre, comme c'est le cas pour les paramètres physicochimiques et microbiens réglementés. En général, les données sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable sont le résultat d'enquêtes ou de projets de recherche et d'investigations ciblés.

I.4.1.2 Le sol :

Les produits pharmaceutiques peuvent pénétrer dans le sol de différentes manières :

- Par l'excrétion d'animaux traités avec des médicaments vétérinaires directement sur les pâturages.
- Par l'épandage de divers éléments :
 - Les boues provenant des stations d'épuration.
 - Le fumier.
 - Le lisier provenant des étables.
- Par l'eau contaminée utilisée lors de l'irrigation des cultures.

Ces produits pharmaceutiques peuvent ensuite être absorbés par les organismes présents dans le sol, les exposant ainsi, ainsi que les organismes plus haut dans la chaîne alimentaire, à des effets toxiques.

Une étude menée par Carter et al. (2016) a examiné l'influence des propriétés du sol sur l'absorption et l'élimination des produits pharmaceutiques chez les vers de terre. Les résultats ont montré que la combinaison des propriétés du sol et des caractéristiques physico-chimiques des produits pharmaceutiques est importante pour prédire leur absorption dans les systèmes terrestres. De plus, les produits pharmaceutiques peuvent modifier la chimie du sol ainsi que celle des vers de terre, ce qui peut avoir des implications plus larges dans l'évaluation des risques. (Tiago DE OLIVEIRA, 2019)

I.1.4.3 L'air :

Un nombre limité de produits chimiques médicamenteux se retrouvent sous forme de résidus dans l'atmosphère. Ils comprennent principalement :

- Les anesthésiques volatils utilisés dans les hôpitaux, tels que le fluothane.
- Les médicaments qui sont éliminés par les poumons, comme l'eucalyptol.
- Les substances formées lors de l'incinération des médicaments non utilisés.
- Les aérosols.

En ce qui concerne les antibiotiques, leur capacité à se retrouver dans l'air à partir des milieux terrestres et aquatiques est faible en raison de leurs faibles tensions de vapeur et de leurs constantes de Henry. Cela indique qu'ils sont peu volatils et ont peu de chances de se diffuser dans l'air.

I.4.2 impacts sur la santé humaine (wikipedia,2023)

- Exposition directe aux médicaments : Lorsque les résidus de médicaments sont présents dans l'eau potable ou les aliments, les humains peuvent être directement exposés à ces substances. Selon le médicament et le niveau d'exposition, cela peut entraîner des effets indésirables sur la santé, tels que des réactions allergiques, des problèmes hormonaux, des effets toxiques sur certains organes, etc.
- Résistance aux médicaments : L'exposition continue aux faibles concentrations de médicaments dans l'environnement peut contribuer au développement de la résistance aux médicaments chez les bactéries et autres micro-organismes. Cette résistance peut se propager aux humains, rendant certains médicaments moins efficaces pour le traitement des infections.
- Perturbation endocrinienne : Certains médicaments présents dans l'environnement peuvent agir comme des perturbateurs endocriniens, interférant avec le fonctionnement normal du système hormonal humain. Cela peut avoir des conséquences sur la fertilité, le développement sexuel, le métabolisme, etc.
- Effets sur la santé des écosystèmes : La contamination de l'environnement par les médicaments peut affecter les écosystèmes aquatiques, entraînant des modifications dans les chaînes alimentaires et la santé des espèces. Les humains qui dépendent de ces écosystèmes pour leur subsistance et leur alimentation peuvent être indirectement affectés.

Références bibliographiques :

ABDEL-SHAFY, (2013), *Issue of Pharmaceutical Compounds in Water and Wastewater: Sources, Impact and Elimination*, Egyptian Journal of Chemistry.

Aissat, S. (2010) *Mesure de l'impact toxique du paracétamol à doses thérapeutiques Chez 11 alcooliques adultes volontaires à travers les dosages des taux de quelques marqueurs hépatiques, et évaluation du Danger Encouru par deux présumés intoxiqués par ce médicament*, Mémoire Online.

Besse, J.P. (2010) *Les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ?*, Ecotoxicologie.fr

CNPM (2023) *Pharmacologie Médicale: Vue d'ensemble*, Pharmacomédicale.

Hubert Meunier, (2020) *l'histoire du paracétamol*, Pharmaservices.

Nassima, D. (2021) *Consommation de médicaments: L'Algérie 4e au Moyen-Orient*, APS.

Tiago DE OLIVEIRA, (2019) *Adsorption de produits pharmaceutiques par les organoclays :Des matériaux polyvalents pour des applications environnementales*, UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Wikipedia, (2023)

ZIANI, F. and Pr.BRAHAMIA, B. (2016) *La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise*, mecas.univ-tlemcen.dz.

Chapitre II

Procédé d'oxydation avancée POA

Les cours d'eau contiennent diverses molécules, notamment des médicaments, des pesticides et des composés cosmétiques, qui sont actuellement au centre des discussions et de nombreuses recherches. Avec le changement climatique, la situation devrait s'aggraver, rendant crucial le traitement de ces polluants persistants. Une solution complémentaire consiste à utiliser l'ozone, un puissant oxydant capable d'oxyder les micropolluants. Cependant, cela nécessite une grande quantité d'énergie et l'oxydation peut être partielle, laissant des sous-produits toxiques. Pour surmonter ces défis, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont émergé il y a environ vingt ans. Ces procédés utilisent des espèces réactives oxydantes, comme les radicaux hydroxyles OH° , pour dégrader les micropolluants organiques. (Bradu,C. et al, 2017)

Une application adéquate de POA permet l'élimination des substances dans un domaine de concentrations à partir de centaines de ppm à moins de 5 ppb. Pour cette raison, certains auteurs les ont appelés « les procédés de traitement de l'eau du XXI^e siècle » (Munter, 2001).

II.1 Définition et principes de base des POA :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes d'oxydation en phase aqueuse qui consistent à utiliser des dérivés hautement réactifs pour la destruction des polluants cibles.

Les POA reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, les OH° , dans des conditions douces (température et pression ambiantes). Ils ont été définis en 1987 par Glaze comme des « procédés de traitement des eaux qui se déroulent à des températures et à des pressions proches des conditions ambiantes, impliquant la génération de radicaux hydroxyles dans une quantité suffisante pour obtenir une purification efficace de l'eau » (Glaze et al, 1987). (Bradu,C. et al, 2017)

Dans l'eau, les procédés POA génèrent un oxydant secondaire plus puissant et moins sélectif, le radical hydroxyle. Cet oxydant secondaire peut oxyder la majorité des composés organiques jusqu'à minéralisation totale sous forme de dioxyde de carbone et d'eau. (Veolia, 2023)

II.1.1 Radical hydroxyle OH° :

II.1.1.1 Description:

Le radical hydroxyle OH° est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles 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 (figure II.1). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V/ENH (Tableau II.1) par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux. (F.Zaviska, P.Drogui, G.Mercier et J-F.Blais, 2009).

Tableau II.1 : Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux (F.Zaviska, P.Drogui, G.Mercier et J-F.Blais, 2009)

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,06
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,53
$\text{OH}^\circ/\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^\circ + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
O_3/O_2	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
HClO/Cl^-	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,05

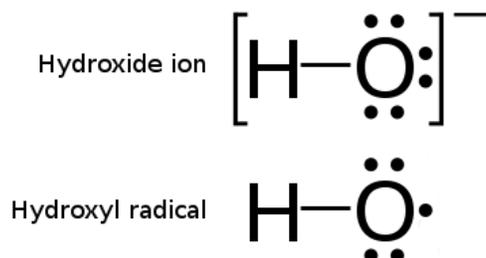


Figure II.1 : comparaison d'un ion hydroxyde et d'un radical hydroxyle (Wikipédia, 2023)

II.1.1.2 Caractéristiques du radical hydroxyle OH° :

Le radical hydroxyle a un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec

- **Polarité :** Le radical hydroxyle est polaire en raison de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène. L'oxygène est plus électronégatif et attire plus fortement les électrons partagés, créant ainsi une charge partielle négative (δ^-) sur l'oxygène et une charge partielle positive (δ^+) sur l'hydrogène.
- **Propriétés acido-basiques :** Le radical hydroxyle peut se comporter comme un acide ou une base, car l'atome d'oxygène peut libérer un proton H^+ ou accepter un proton en fonction des

conditions chimiques. Dans l'eau, le radical hydroxyle agit comme une base, acceptant un proton pour former l'ion hydroxyde OH⁻.

- **Solubilité** : Le radical hydroxyle confère souvent une bonne solubilité dans l'eau aux composés qui le contiennent, en raison de la polarité de la liaison O-H. Les composés hydroxylés peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, facilitant ainsi leur dissolution.
- **Réactivité chimique** : Le radical hydroxyle est chimiquement réactif et peut participer à diverses réactions, telles que les réactions d'oxydation, les réactions de substitution nucléophile et les réactions d'élimination. Par exemple, le radical hydroxyle est impliqué dans la réaction de combustion des composés organiques, où il réagit avec d'autres radicaux pour former de l'eau.

Il convient de noter que les caractéristiques spécifiques du radical hydroxyle peuvent varier en fonction de son environnement chimique et des autres groupes fonctionnels présents dans la molécule. (Z.Benizem, L.Bara, F.Barka-Bouaifel, 2016)

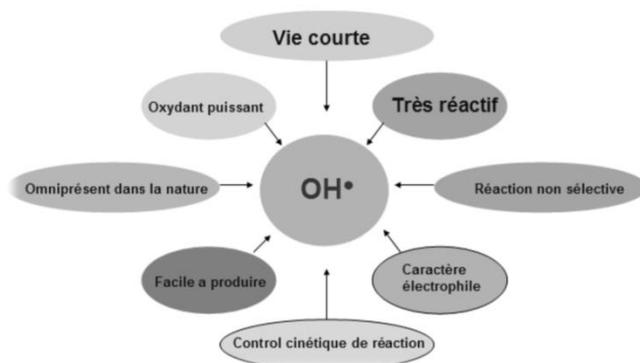


Figure II.2 caractéristique du radical hydroxyle (Z.Benizem, L.Bara, F.Barka-Bouaifel, 2016)

II.1.1.3 Mode d'action des radicaux hydroxyles :

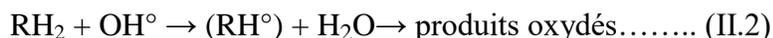
Les radicaux hydroxyles OH[°] sont des espèces chimiques très réactives et hautement oxydantes. Leur mode d'action est principalement lié à leur capacité à voler des électrons d'autres molécules, ce qui provoque des réactions d'oxydation.

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (II.1) et (II.2) ont été proposés par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1^{er} cas : addition du radical sur le composé organique R :



2^e cas : élimination d'un atome d'hydrogène :



Lors de ces deux cas, des radicaux organiques sont générés, lesquels ont la possibilité de réagir ultérieurement avec d'autres radicaux (ce qu'on appelle une réaction de terminaison) ou de réagir avec un autre agent d'oxydation moléculaire présent dans la solution (ce qu'on appelle une réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO_2° , O_2^{2-} , O° , etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles

Il faut cependant noter que certains composés organiques possédant des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre, inhibent la propagation de la chaîne d'oxydation induite par les radicaux hydroxyles. Les composés qui satisfont à ce type d'inhibition sont principalement les alcools tertiaires et les esters.

En raison de son fort caractère électrophile, le radical OH° réagit de manière plus rapide avec les composés substitués par des groupes donneurs d'électrons, ce qui conduit principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylés. (F.Zaviska, P.Drogui, G.Mercier et J-F.Blais, 2009)

II.1.1.4 Méthodes de détection des radicaux libres :

Si le dosage des oxydants moléculaires ne pose pas en général de problème, il n'en va de même pour les oxydants radicalaires (ex. OH°) qui sont très réactifs et dont la durée de vie est extrêmement courte (n'excédant pas le dixième de microseconde). La méthode très répandue de nos jours, mais également très coûteuse, permettant leur analyse directe est la Résonance de Spin Électronique (RSE). Cette méthode est applicable lorsque les radicaux libres sont produits en quantités relativement élevées.

En outre, elle présente des inconvénients comme, par exemple, le fait de devoir effectuer les analyses in situ. Cependant, une autre méthode indirecte de détection des radicaux peut être utilisée. Le principe consiste à piéger le radical étudié par une substance susceptible (ex : p-nitrosodiméthylaniline) de former un adduit stable, lequel sera par la suite isolé et ensuite analysé par une technique de RSE (Résonance de Spin Électronique). (CNRS, 2023)

II.1.2 La classification des procédés d'oxydation avancée :

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des OH° : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique (figure II.3). Il est à noter que la présence des catalyseurs conduit à l'augmentation de l'efficacité du processus et que chacune des techniques précédentes pouvant être menés en catalyse homogène ou hétérogène. (Bradou, C. et al, 2017)

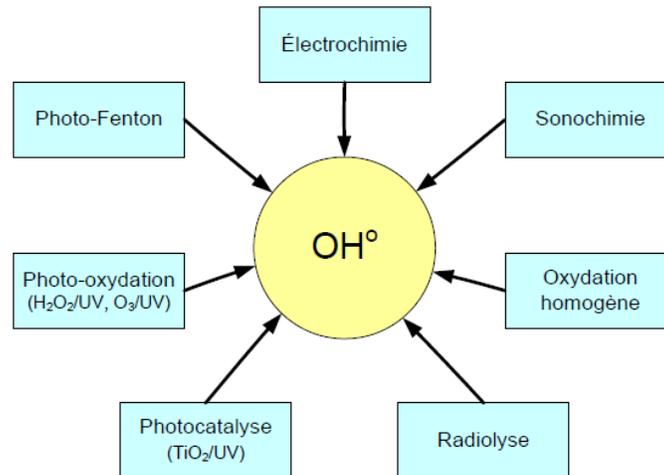


Figure II.3: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles. (F.Zaviska, P.Drogui, G.Mercier et J-F.Blais, 2009)

- 1- **Les procédés d'oxydation homogènes** : Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- 2- **La photolyse homogène UV** : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux OH° .
- 3- **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- 4- **La radiolyse** : Des espèces OH° , H° , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon γ) des solutions à traiter.
- 5- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- 6- **Procédés électriques et Sonochimiques** : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique. (F.Zaviska, P.Drogui, G.Mercier et J-F.Blais, 2009)

II.1.3 Application des procédés d'oxydation avancée :

- Oxyder les composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitements de surface),
- Oxyder les composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes avant un traitement biologique,
- Augmenter la biodégradabilité (le rapport DBO5/DCO) avant un traitement biologique,
- Minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs g/l). (N.Oturan, et J.Aaron, 2004).

II.2 Procédés d'oxydation avancée de type Fenton (Système H_2O_2/Fe^{2+}) :

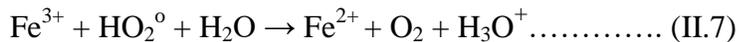
Ce procédé a été découvert par Henry John Horstmann Fenton en 1876, qui a décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène à faible concentration et du fer ferreux. Les résultats ont ensuite confirmé que la coloration était causée par l'oxydation de l'acide tartrique et que l'espèce oxydante était le radical OH° à une acidité inférieure à 3.

L'oxydation homogène est effectuée par une réaction en chaîne en présence d'ions de fer et de peroxyde d'hydrogène, entraînant la formation des radicaux hydroxyles. Au bout de la réaction, le fer agit comme un auxiliaire et donc le mécanisme est une réaction d'oxydation catalytique. L'efficacité du procédé est étroitement liée au pH de la solution dont les valeurs optimales vont de 2 à 4, ainsi qu'aux proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur par rapport au pH de la solution à traiter. La capacité à ajuster les concentrations des réactifs rend ce processus bien adapté pour le traitement des effluents de l'industrie pharmaceutique.

II.2.1 Mécanisme réactionnel de Fenton :

Le mécanisme réactionnel le plus connu pour l'oxydation radicalaire est le système de réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton consiste à décomposer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à l'aide de sels métalliques, en particulier des métaux de transition, afin de générer des espèces radicalaires (OH° , HO_2° , etc.) très réactives envers les polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent se trouver dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou plus fréquemment complexée. La décomposition du H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934). La réaction suit un mécanisme radicalaire de la forme suivante :





Dans le cas de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et dans un milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation et de terminaison prédominent. En revanche, une augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise la réaction de propagation et la formation de radical hydroperoxyde HO_2° . Ce radical est capable de réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition (DENG et ENGLEHARDT, 2006). La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut également être réalisée par les ions ferriques selon la réaction suivante : $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\circ + \text{H}_3\text{O}^+$ (V.FLOTRON, 2004)

II.2.2 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton :

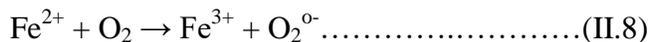
II.2.2.1 Influence du pH :

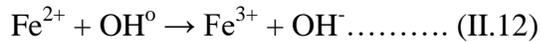
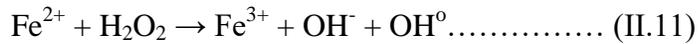
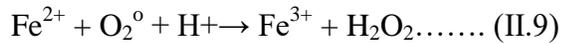
Le pH joue un rôle crucial dans l'oxydation Fenton, car il influence la formation et la réactivité des espèces réactives d'oxygène, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), responsables de la dégradation des contaminants. Voici un aperçu des effets du pH dans le processus d'oxydation Fenton :

1. pH acide (pH inférieur à 7) : Dans un environnement acide, la formation des espèces réactives d'oxygène est favorisée. Les ions ferreux (Fe^{2+}) sont convertis en ions ferriques (Fe^{3+}), qui réagissent ensuite avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour générer des radicaux hydroxyles puissants. Un pH acide peut augmenter la vitesse des réactions d'oxydation et améliorer l'efficacité du processus Fenton.
2. pH neutre (pH égal à 7) : À un pH neutre, les réactions d'oxydation Fenton sont moins efficaces par rapport à un pH acide. La quantité de radicaux hydroxyles générés est réduite, ce qui peut ralentir la dégradation des contaminants. Cependant, même à pH neutre, une certaine activité d'oxydation peut toujours être observée, bien que de manière moins prononcée.
3. pH alcalin (pH supérieur à 7) : À un pH élevé, le processus Fenton est généralement moins efficace. Cela est dû à plusieurs facteurs, notamment une diminution de la formation de radicaux hydroxyles et une réduction de la réactivité des espèces ferriques. De plus, à pH élevé, la décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être accrue, ce qui réduit encore davantage l'efficacité de l'oxydation Fenton. (V.FLOTRON, 2004)

II.2.2.2 Influence de l'autooxydation du fer :

Le fer(II) est rapidement oxydé en milieu aqueux par l'oxygène moléculaire (autooxydation), avec une concentration moindre en OH° dans le milieu. La totalité du processus d'autooxydation est décrite par les équations ci-dessous (d'après Gallard, 1998) :





Ce processus est d'autant plus rapide que le pH est élevé, probablement en raison d'une plus grande réactivité de l'oxygène vis-à-vis des formes hydrolysées $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que de Fe^{2+} . Il conduit à une perte en ions ferreux. De plus, la réaction de Fenton peut se produire spontanément grâce au peroxyde d'hydrogène généré par les réactions (II.9) ou (II.10), avant que le réactif H_2O_2 ne soit ajouté. Si à ce stade de l'expérience aucun substrat organique n'a encore été ajouté dans la solution, les radicaux hydroxyles générés seront consommés par la réaction (II.12). Par la suite, l'ajout de substrat et de peroxyde d'hydrogène ne va conduire à aucune réaction apparente parce que le fer ferreux Initial sera déjà sous forme ferrique. (V. FLOTRON, 2004).

II.2.2.3 Influence des composés organiques et inorganiques :

La présence dans la solution aqueuse de composés inorganiques (en particulier le contre-ion associé au fer ferreux initial) ou organiques (notamment la matière organique naturelle dissoute) peut modifier la quantité de radicaux hydroxyles générés dans le milieu, et par la suite avoir un effet direct sur l'oxydation d'un substrat organique lors de l'ajout de celui-ci au milieu réactionnel. Ainsi, par exemple, le fer(II) et le fer(III) sont susceptibles de former un grand nombre de complexes avec des composés inorganiques et organiques. (V.FLOTRON, 2004).

II.2.2.4 Influence du mode d'ajout d' H_2O_2 :

Il est préférable de faire plusieurs ajouts d' H_2O_2 à des moments différents afin d'éviter la consommation de radicaux OH° par excès d' H_2O_2 et ainsi améliorer le rendement de minéralisation H. (Issa Hamoud, 2015)

II.2.2.5. Influence de la température :

La température améliore la vitesse de réaction d'oxydation Fenton, mais favorise également la fracturation du H_2O_2 en oxygène et en eau, surtout au-dessus de 60 °C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou plus souhaitable), mais les températures supérieures à 60 °C ne sont généralement pas utilisées. (Bradou et al, 2017)

II.2.3 Classification des procédés Fenton :

La classification générale des procédés de Fenton est illustrée dans la (Figure II.5). En fonction de l'utilisation d'une source d'énergie externe pour la dégradation des polluants, le procédé Fenton peut être divisé en deux catégories distinctes :

- Le procédé de Fenton conventionnel : Ce procédé ne nécessite pas l'utilisation d'une source d'énergie externe. Il repose sur la réaction entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène pour générer des radicaux hydroxyles réactifs qui dégradent les colorants.
- Le procédé Fenton étendu et les procédés hybrides de Fenton : Ces systèmes de Fenton utilisent une source d'énergie externe telle que les ultrasons, la lumière ou l'électricité. Ces sources d'énergie supplémentaires stimulent et accélèrent les réactions de dégradation des polluants. (Nidheesh, P.V, et al, 2013).

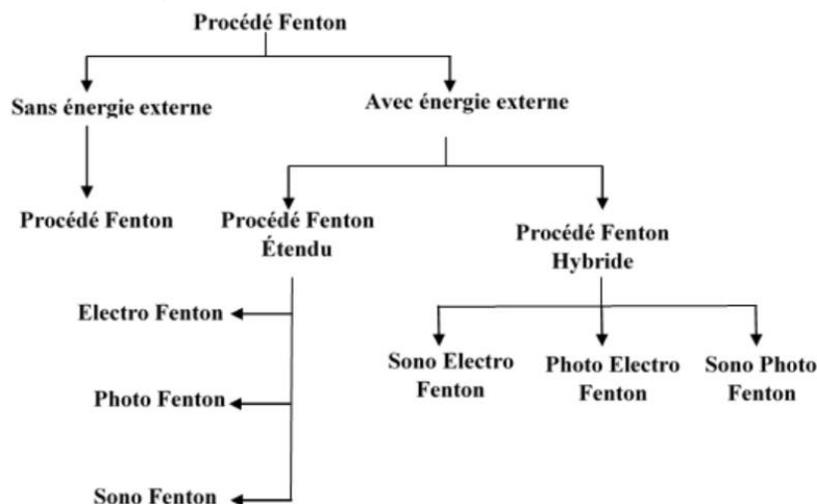


Figure II.4: Classification des procédés Fenton (Nidheesh, P.V, et al, 2013)

II.2.3.1 Procédé Electro-Fenton (EF) : Ce procédé réside dans la génération des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) pour former du H₂O₂ par réduction électrochimique. Ce dernier formera des OH^o par action d'un ion ferreux présent en quantité catalytique et régénéré électrochimiquement. Le schéma ci-dessous présente les réactions mises en jeu pour la génération de dans la cellule électrochimique (RedElec, 2023) :

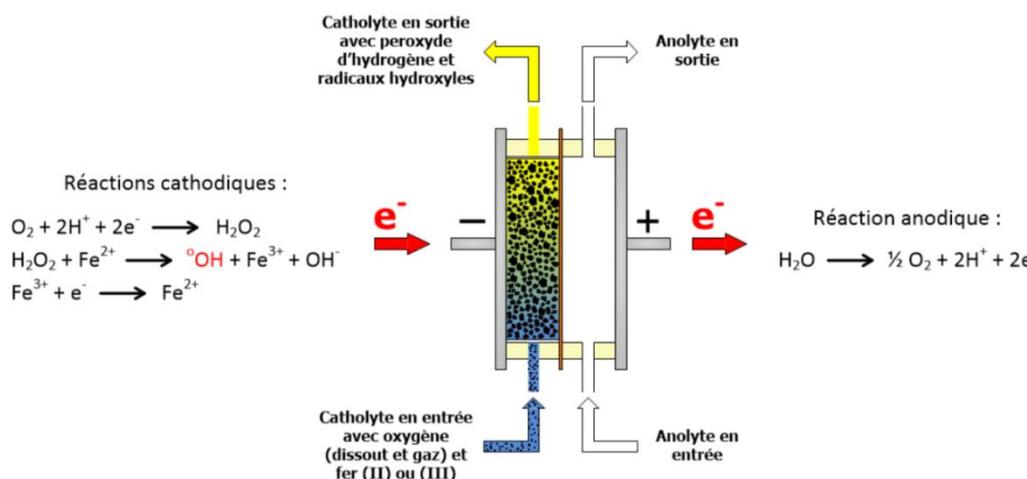


Figure II.5 Schéma explicatif du procédé électro-fenton (RedElec, 2023).

II.2.3.2 Procédé Sono-Fenton (SF) : L'oxydation sonochimique exploite l'utilisation d'ultrasons pour générer un phénomène de cavitation. La cavitation se produit lors de la formation, de la croissance et de l'effondrement rapide de microbulles ou de cavités en un laps de temps très court (microsecondes). Ce processus libère une quantité importante d'énergie à des millions d'endroits dans le réacteur.

II.2.3.3. Procédé Photo-Fenton (PF) : Le procédé de photo-Fenton est une combinaison du rayonnement UV avec les réactifs de Fenton, il produit plus de radicaux hydroxyles par rapport au réactif de Fenton conventionnel et favorise les taux de dégradation des polluants organiques (Ahmadi, M., et al, 2008)

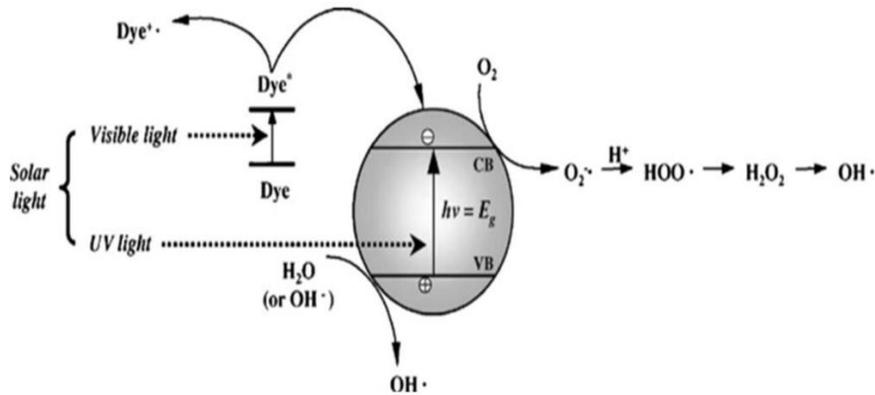


Figure II.6 Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse (Z.Benizem, L.Bara, F.Barka-Bouaifel, 2016)

II.2.3.4 Procédé Photo-électro Fenton (PEF) : Ce système de procédé d'oxydation avancé combine les avantages du procédé électro-Fenton et du procédé photo-Fenton pour éliminer les polluants organiques. Dans cette technique, la solution est traitée dans des conditions électro-Fenton tout en étant simultanément irradiée par une lumière UV pour accélérer la vitesse de dégradation des substances organiques. (Khataee, A.R., et al,2010)

II.2.3.5 Procédé Sono-électro Fenton (SEF) : Le procédé sono-électro-fenton (SEF) est une combinaison du procédé sonochimique (SF) et du procédé électro-Fenton (EF). Les performances élevées de ce procédé sont obtenues grâce à l'association de l'irradiation par ultrasons et à la génération in situ du réactif de Fenton (Oturán, M.A., et al,2008). De plus, la présence de l'irradiation par ultrasons permet un nettoyage et une activation continus des électrodes.

II.2.3.6 Procédé Sono-photo-Fenton (SPF) : Ce procédé est une combinaison du procédé sonochimique (SF) et du procédé photo-Fenton (PF), ce qui permet d'améliorer le taux de dégradation des colorants. L'un des problèmes les plus courants de l'oxydation photocatalytique est la diminution de l'efficacité du photocatalyseur lors d'un fonctionnement continu, principalement en raison de l'adsorption de contaminants à la surface et de l'obstruction des sites actifs. Cependant, l'irradiation par ultrasons résout ce problème en nettoyant la surface du catalyseur pendant l'opération elle-même (Gogate, P.R. and A.B. Pandit, 2004)

Les procédés Fenton sont des méthodes efficaces pour éliminer les polluants présents dans les solutions aqueuses. La dégradation complète des polluants a été obtenue dans de nombreux processus, en utilisant divers types de réacteurs. Ces procédés sont sensibles au pH, à la concentration du catalyseur, à la concentration de H₂O₂, à la concentration initiale du polluant, ainsi qu'à la température. (Nidheesh, P.V, et al, 2013)

Références bibliographiques :

Ahmadi, M, et al.(2008), *Study on trend of biodegradability of phenolic compounds during photo-fenton advanced oxidation process.*

Bradu, C. et al. (2017) *Chapitre XIV. Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux, Eaux industrielles contaminées.*

François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais (2009), *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels application à la dégradation des polluants réfractaires.*

Glaze et al, (1987), *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*

Gogate, P.R. and A.B. Pandit (2004), *Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: a critical review.*

H. Issa Hamoud, (2015), *Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo-Fenton, thèse de doctorat, Université de Lorraine,*

Khataee, A.R., et al. (2010), *Photocatalytic treatment of a dye solution using immobilized TiO₂ nanoparticles combined with photoelectro-Fenton process: Optimization of operational parameters, Journal of Electroanalytical Chemistry*

Momento degremont, S. (2023), *Oxydation et désinfection par l'ozone – applications de l'ozone, Memento degremont® de SUEZ.*

Munter, (2001), *Advanced Oxidation Processes—Current Status and Prospects.Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry.*

N.Oturan, et J.Aaron, (2004), *Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée*

Nidheesh, P.V, et al, (2013), *Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a*

Oller et al, (2011) *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review*

Oturan, M.A et al. (2008), *Sonoelectro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. Journal of Electroanalytical Chemistry*

RedElec, (2023)

V. FLOTRON, (2004) *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires.*

Veolia. (2023) *Systèmes AOP (Procédés d'oxydation avancée), Veolia Water Technologies & Solutions.*

Wikipédia (2023)

Z.Benizem, L.Bara, F.Barka-Bouaifel,(2016) *Utilisation du procédé Fenton et de la photocatalyse pour la dégradation de la rhodamine B, université de Bejaia.*

CHAPITRE III

Les plans d'expérience

La conduite d'une expérimentation obéit à une démarche précise. Cette démarche est facilitée par l'application de la méthode des plans d'expériences. La notion de plan d'expérience a été initiée par Sir Ronald A. Fisher en 1925. Les premiers utilisateurs de cette méthode furent des agronomes qui ont vite compris son intérêt afin de réduire le nombre d'expériences et connaître l'influence de différents paramètres. Vers les années soixante, grâce aux travaux du Docteur G.Taguchi, les plans d'expériences sont devenus plus lisibles et sont ainsi exploités pour l'industrie (figure III.1). (S.Benredouane, 2017)

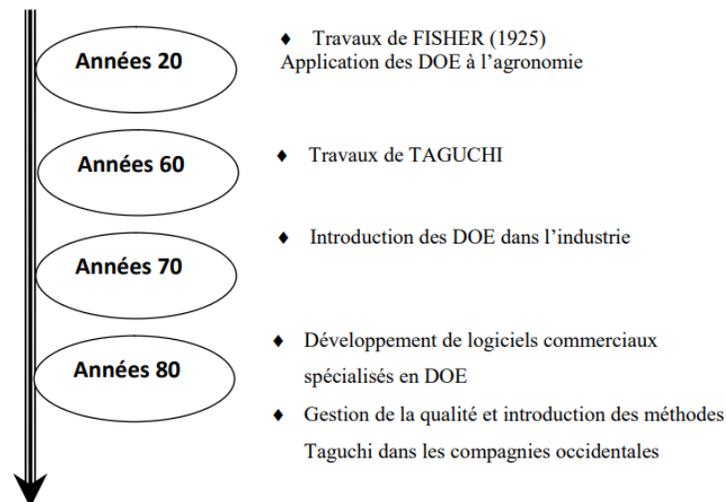


Figure III.1 : Aperçu historique (I.YAHIAOUI, 2015)

Pour utiliser efficacement cet outil, il est essentiel de comprendre ses principes et son fonctionnement. Pour cela, nous présentons ci-dessous les divers types de plans d'expériences, leurs domaines d'application et la démarche à suivre pour les mettre en pratique.

III.1 Définition :

Un plan d'expériences est une stratégie de planification dont son objectif principal peut être résumé par la devise suivante: obtenir un maximum d'information en un minimum d'expériences. (Montgomery., 2012).

De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherche à déterminer et à établir les liens existant entre 2 types de variables : (figure III.2)

-La réponse (la sortie pour le modèle) ou grandeur physique étudiée (y).

-Les facteurs: grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influé sur les variations de la réponse (Walter., 2010) (les entrées pour le modèle) (x). (S.Benredouane, 2017).

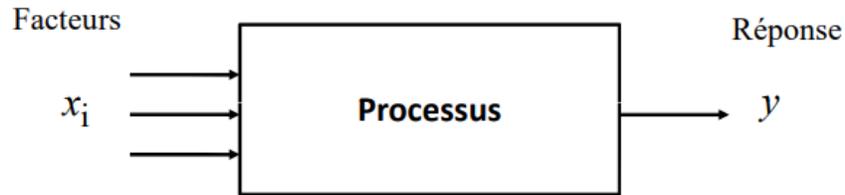


Figure III.2 : Entrées et sorties d'une expérience (M-S.DAAS, 2019)

III.1.1 Principe des plans d'expérience PEX: (I.YAHIAOUI, 2015)

Son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Les plans d'expériences permettent de diminuer considérablement le nombre d'expériences nécessaires tout en permettant l'étude d'un plus grand nombre de facteurs et de détecter les interactions entre les différents facteurs et de déterminer les réglages optimaux de ces facteurs par rapport à une réponse donnée. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant, diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres.
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Pour obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- Définition des objectifs et critères;
- Définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental;
- Construction du plan d'expériences;
- Expérimentation;
- Analyse des résultats;
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires;
- Validation des résultats;
- Conclusion de l'étude.

III.2 Méthodologie des plans d'expérience : (S.Benredouane, 2017)

La méthodologie des plans d'expériences comprend généralement trois étapes essentielles :

1. Identification des facteurs influents (Criblage) :

Dans cette première étape, on recense les paramètres ou les facteurs qui ont une influence sur le système étudié. Une fois ces facteurs identifiés et leurs influences quantifiées, on passe à la deuxième étape.

2. Modélisation :

Cette phase est l'essence même des plans d'expériences. Elle vise à trouver l'équation ou la fonction qui décrit le mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ses facteurs. Pour ce faire, on choisit un nombre de points expérimentaux au moins égal à la somme des effets principaux, des interactions et des termes quadratiques. On établit ainsi une matrice avec "n" lignes et "m" colonnes, où "n" représente le nombre d'expériences et "m" correspond au nombre d'effets.

3. Optimisation :

Une fois que la forme analytique de la réponse est déterminée, celle-ci peut être utilisée pour trouver les conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleurs résultats.

III.3 Terminologie : (I.YAHIAOUI, 2015)

III.3.1 Variables réelles ou facteurs :

Ces facteurs étudiés sont notés Z_j ($j = 1$ à k , k le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle Z_j prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par Z_j (min) son niveau inférieur et par Z_j (max) son niveau supérieur.

III.3.2 Variables codées :

Le traitement des données, issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables centrées, réduites et sans dimension, désignées par « variables codées », à la place des « variables réelles ». Pour cela, on associe à chaque variable réelle Z_j une variable codée x_j , qui prend le niveau (-1) pour le niveau Z_j (min) et le niveau $(+1)$ pour le niveau Z_j (max).

III.3.3 Domaine d'étude :

On l'appelle aussi domaine expérimental. Il est délimité par les niveaux inférieurs et supérieurs des facteurs étudiés.

III.3.4 Plan d'expérimentation :

Matrice déclinant l'ensemble des conditions expérimentales, imposées aux variables réelles pour la réalisation des différents essais, dans le cadre du plan d'expériences choisi ;

III.3.5 Matrice d'expériences :

C'est la matrice qui rassemble les niveaux pris par les variables codées pour les différentes expériences à réaliser dans le cadre du plan choisi.

III.3.6 Formules de codage :

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est :

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad j=1 \dots k$$

Avec: $Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2}$ et $\Delta Z = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2}$

X_j	variables codées
Z_j⁰	Variables réelles correspondantes au centre du plan
Z_j	variables réelles
Z_{jmin}	Valeur minimale de la variable réelle
Z_{jmax}	Valeur maximale de la variable réelle
ΔZ	Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z _j

III.3.7 Matrice des effets (interactions) :

Il y a interaction entre deux facteurs A et B si l'effet de A sur la réponse dépend du niveau de B ou inversement (figure III.3)

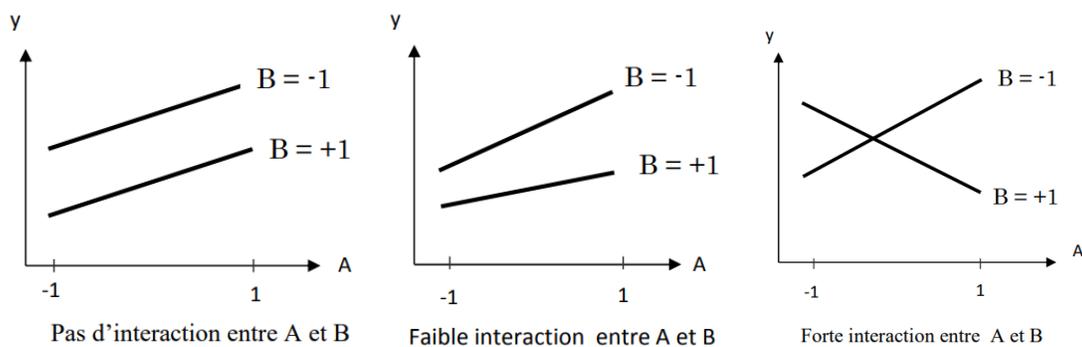


Figure III.3 : courbe d'interaction (I.YAHIAOUI, 2015)

III.3.8 Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur « A » sur la réponse « y » s'obtient en comparant les valeurs prises par « y » quand A passe du niveau (-1) au niveau (+1). Soient y_1 et y_2 ces valeurs (Figure III.4). Nous distinguons :

- L'effet global par $(y_2 - y_1)$

-L'effet moyen par $(y_2 - y_1) / 2$

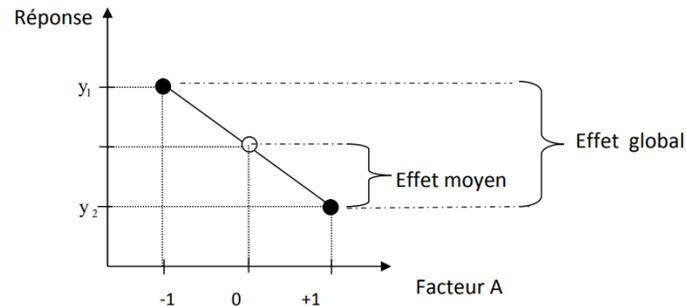


Figure III.4 : Illustration de l'effet global et de l'effet moyen (I.YAHIAOUI, 2015)

III.4 Différents types de plans d'expériences :

III.4.1. Plans factoriels complets à deux niveaux : (M-S, DAAS, 2019)

Ce sont des plans factoriels où le nombre de niveaux pour chaque facteur est limité à deux (-1 et +1). Le fait de limiter les niveaux à deux et de mener une expérience factorielle complète réduit le nombre de traitements et permet d'étudier tous les facteurs et toutes leurs interactions. La figure 2.1 montre graphiquement deux plans factoriels complets pour deux et trois facteurs.

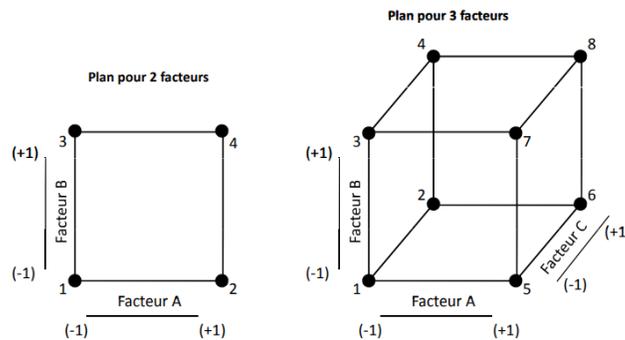


Figure III.5 Plans factoriels complets 2^2 et 2^3 (M-S, DAAS,2019)

III.4.2 Plans fractionnaires à deux niveaux : (S.Benredouane, 2017)

Ce plan permet de réduire la charge expérimentale proposée par le plan factoriel complet, en utilisant 2^{k-p} , où la charge expérimentale est divisée par 2^p par rapport aux premiers plans. p est le nombre de facteurs.

III.4.3 Plans pour surface de réponse :

La méthodologie de surface de réponse, ou MSR, est une approche d'optimisation développée au début des années 50 par Box et Wilson (Box et al, 1951). Considérée comme un ensemble de techniques mathématiques et statistiques, utiles pour la modélisation et l'analyse de problèmes, dans lesquels une réponse dépendante est influencée par plusieurs variables indépendantes (Montgomery, 2012).

L'objectif de cette méthodologie est le suivant :

- Déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour un système ou un processus.
- Prévoir les domaines de l'espace des facteurs dans lesquels les caractéristiques de fonctionnement (les réponses) sont satisfaites.
- Modéliser et analyser un processus dans lequel la réponse est influencée par plusieurs variables.
- Établir un rapport (équation de la surface de réponse) entre la réponse et les variables indépendantes, qui est généralement inconnu.

Comme mentionné précédemment, dans la plupart des problèmes où cette méthodologie est appliquée, la forme de la relation entre la réponse et les variables indépendantes est inconnue. Ainsi, la première étape de cette méthodologie consiste à trouver la fonction Y, qui est une approximation de la relation fonctionnelle réelle entre Y et l'ensemble des variables indépendantes. Habituellement, un modèle de second ordre est utilisé (équation III.1)(Kwak, 2005). (S.Benredouane, 2017)

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_j + \sum_{j=1}^p \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j}^p \beta_{ij} x_i x_j$$

Equation III.1 (S.Benredouane, 2017)

III.4.3.1 Plan de Box-Behnken :

Box et Behnken (1960) ont proposé un plan à trois niveaux (-a, 0, +a) pour l'ajustement des surfaces de réponse. L'idée de ces auteurs est de combiner des plans d'expériences en blocs pour facteurs qualitatifs avec des plans factoriels classiques à deux niveaux. Les plans résultants sont généralement très efficaces en termes de nombre d'opérations requises (Montgomery., 2012).

Ce plan répond à un critère d'optimisation particulier où l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hypersphère) centrée à l'origine du domaine expérimental (Goupy. J., 2005). Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs. (Figure III.6) (S.Benredouane, 2017)

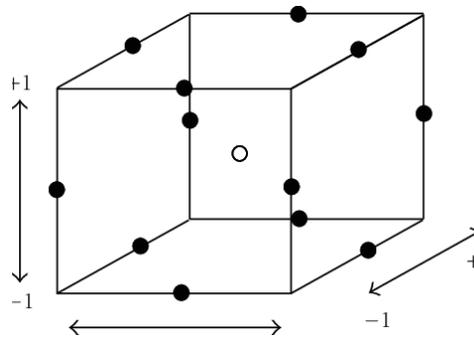


Figure III.6 : plan de Box-Behnken pour 3 facteurs (Wikipédia. Box-Behnken Design)

III.4.3.2 Plan de Doehlert :

Les plans de Doehlert (1970) proposent des plans d'expériences formées de N_0 essais au centre du domaine et de k^2+2k essais où les points expérimentaux se répartissent de manière uniforme dans l'espace expérimental, la (figure III.7) donne la disposition de ces points pour un plan à un, deux et trois facteurs. Tous les points sont à la même distance du centre du domaine d'étude et sont situés sur le cercle trigonométrique. Ils forment un hexagone régulier pour les deux, et trois paramètres. (S.Benredouane, 2017)

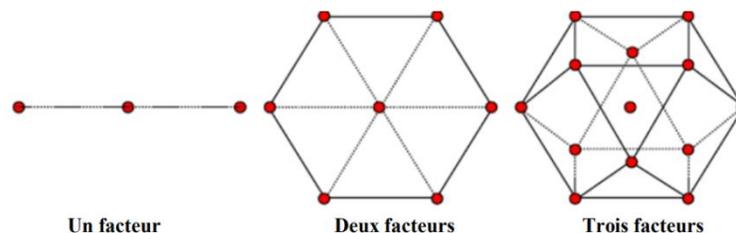


Figure III.7 : Plan de Doehlert pour un, deux et trois facteurs (S.Benredouane, 2017).

III.4.3.3 Plan composite centré :

Le plan d'expérience composite centré PCC introduit d'abord par Box et Wilson, puis Box et Hunter, est considéré comme le plus populaire des plans de surfaces de réponses (Montgomery., 2012). Il permet l'étude des modèles linéaires avec la prise en considération de l'effet quadratique (effet de courbures). En général, le PCC pour k facteurs est constitué de trois parties, ce qui permet une démarche séquentielle :

- Partie factorielle en N_F essais, combine des facteurs à 2 niveaux, usuellement notés +1 et -1, (Figure III.8. A, B, C, D)
- Partie axiale, également appelée points en étoile, représente 2 essais par facteur contenant tous les points situés sur les axes du repère à une même distance du centre du domaine expérimental, (Figure III.8. F, G, H, I)
- Partie centrale, contenant n_0 éventuelles répliques du centre du domaine expérimental pour estimer la variance des répétitions. (Figure III.8. E)

La Figure III.8 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 2^2 . Le point E est le point central. Les points F, G, H et I sont les points axiaux.

Le nombre d'expériences à réaliser avec un tel plan d'expérience est : $n = 2^K + 2k + n_0$ (S.Benredouane, 2017)

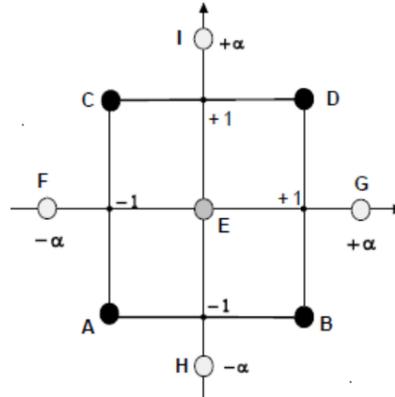


Figure III.8 : plan composite pour deux facteurs (S.Benredouane, 2017)

III.5 Analyse statistique : (I.YAHIAOUI, 2015)

III.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:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Puis les variances de sondage :

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

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: Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}$$

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 :

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

Avec :

$f = (n_0 - 1)$ degrés de liberté

y_0 la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0}$$

III.5.2 Validation du modèle :

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

-Recherche de biais du modèle : Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S_{\text{rés}}^2$

-Test de signification de la régression : Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression.

-Coefficient de détermination Appelé aussi coefficient de corrélation, 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

III. 6 Optimisation par les plans d'expériences (I.YAHIAOUI, 2015)

III.6.1 Optimisation :

L'optimisation consiste à atteindre les spécifications imposées et ce, de façon optimale, en suivant les variables qui correspondent aux paramètres opératoires du système étudié. Quand un modèle mathématique est construit pour décrire un phénomène, il peut être utilisé pour prédire les réponses dans le domaine d'étude ou pour trouver les conditions expérimentales qui conduisent à la réponse optimale. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude, que l'on peut définir la ou les bonnes réponses.

III.6.2 Notion de surface de réponse :

Les coordonnées du point expérimental sont représentées par les niveaux x_i , tandis que la valeur de la réponse en ce point est représentée par y . Pour représenter graphiquement le plan d'expériences et la réponse, on utilise un axe orthogonal à l'espace expérimental, attribué à la réponse. Cette représentation géométrique nécessite un espace d'une dimension de plus que l'espace expérimental.

Pour représenter un plan à deux facteurs, il est nécessaire d'utiliser un espace à trois dimensions : une dimension pour la réponse et deux dimensions pour les facteurs. Chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse, et l'ensemble de tous les points du domaine d'étude forme une surface de réponses, représentée dans la Figure 18. Le problème central des plans d'expériences réside dans le nombre et l'emplacement des points expérimentaux. L'objectif est d'obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

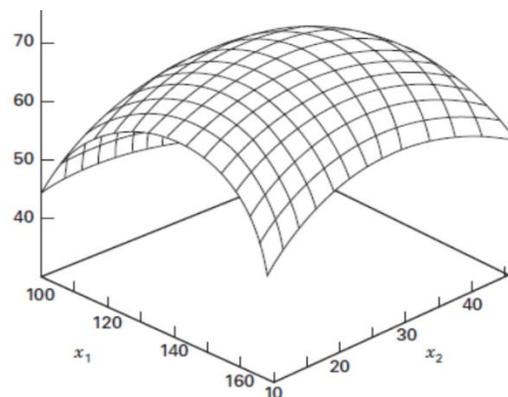


Figure III.9 : exemple de surface de réponse (S.Benredouane, 2017)

III.6.3 Le tracé des isoréponses :

Le tracé des isoréponses ou des surfaces de réponses consiste à représenter l'ensemble des points où la valeur de la réponse est constante

Ces isoréponses sont des courbes de niveaux de la surface de réponse, qui est une représentation géométrique en trois dimensions du modèle trouvé.

Lorsque $k = 2$, les isoréponses dans le plan x_1, x_2 prennent la forme de droites parallèles si le modèle est de premier degré, et d'ellipses ou d'hyperboles si le modèle est de second degré.

La connaissance des isoréponses permet d'identifier les conditions optimales dans le domaine d'étude. Elles sont particulièrement utiles pour déterminer la région du domaine expérimental où la réponse satisfait une certaine spécification.

Références bibliographiques :

Dr. Mohamed Skander DAAS, (2019), *Plans d'expériences, Université Frères Mentouri - Constantine 1*

Dr. YAHIAOUI Idris, (2015), *Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Université A. MIRA - Bejaia*

S.Benredouane, (2017) *Contribution au traitement des effluents contaminés par des produits pharmaceutiques par des procédés séparatifs, Accueil de DSpace.*

Chapitre IV

Matériel et méthodes

Ce travail, qui s'inscrit dans le thème du traitement des effluents pharmaceutiques, a été réalisé au sein du laboratoire de la faculté de technologie UMBB et laboratoire d'environnement du centre de recherche et développement (CRD) Boumerdes.

Dans le cadre de cette étude, le procédé Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) a été appliqué, pour le traitement de solutions de paracétamol synthétisées au laboratoire. Pour cela, des volumes de 50 ml de solutions de paracétamol ont été mis en contact, sous agitation continue (100 TPM) à pH ajusté et à température ambiante $\sim 20^\circ\text{C}$ avec un volume défini de H_2O_2 et en présence d'une quantité connue de catalyseur Fe^{2+} .

Après un temps de contact défini, des prélèvements sont effectués pour analyser la DCO (Demande Chimique en Oxygène). La mesure du paramètre global DCO donne une évolution générale de la réaction de dégradation du paracétamol. En effet, la surveillance de toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction, pour un suivi plus précis, nécessite une instrumentation analytique plus développée.

Ce chapitre présente les équipements et les réactifs chimiques utilisés ainsi que les méthodes d'analyse et le logiciel appliqués lors de l'étude de la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$).

IV.1 Equipements, verrerie et réactifs utilisés :

Les verreries, équipements et réactifs utilisées dans ce travail sont présentés respectivement dans les Tableau IV.1, Tableau IV.2 et Tableau IV.3.

Tableau IV.1 : Verreries utilisées

Verrerie	Volume	Verrerie	Volume
Fiole	50ml, 100ml, 250ml, 1l	Tubes de DCO	/
Bécher	50ml, 100ml, 500ml	Entonnoirs	/
Pipette graduée	2ml, 5ml, 10ml	Creusés	/
Burette graduée	25ml	Dessiccateur	/
Erlenmeyer	50ml, 250ml	Verre de montre	/
Eprouvette	10ml, 20ml, 50ml, 500ml	Flacon	50ml, 100ml, 250ml, 1l

Tableau IV.2 équipements utilisés.

équipements	Marques
Agitateur magnetique	ROTILABO
Agitateur vortex	IKA
Balance	SARTOURIUS ENTRIS
Barreaux magnétiques	/
DBO mètre	OxiTop Box
Etuve	HERAEUS
pH mètre	METER TOLEDO
Plaque agitatrice multipostes	IKA WERKE RT 10 POWER
Propipette 25ml	METRODIS
Réacteur thermique	HT200S et HACH LT200
Spectrophotomètre UV/visible	HACH

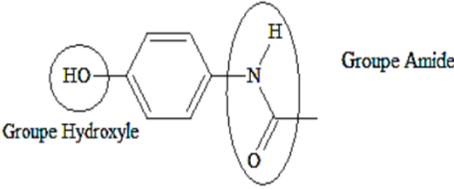
Tableau IV.3 : réactifs utilisés

Réactifs	Formules	Marque	Pureté	Masse molaire
Acide nitrique	HNO ₃	/	/	63,012
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	98%-99%	98,08
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	Biochem	99.5	294.17
Biphtalate de potassium	KHC ₈ H ₄ O ₄	Biochem	99%	204,22
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	98%	40
Paracétamol	C ₈ H ₉ NO ₂	Produit de Sidal	/	151,162
Permanganate de potassium	KMnO ₄	Panreac	99%	158,03
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	/	30%	34,01
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	Biochem	99,5%	311,79
Sulfate de fer	FeSO ₄ , 7H ₂ O	Panreac	99%	278,01
Sulfate mercurique	Hg SO ₄	Biochem	99.5%	296.64

IV.2 Présentation de la molécule étudiée :

Les principales caractéristiques du paracétamol utilisé dans ce travail sont données dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Propriétés du paracétamol étudié (Wikipédia)

Propriétés de la molécule	paracétamol
Formule brute	$C_8H_9NO_2$
Formule développée	
Masse molaire	151,162
Nom chimique	N-acétyl-p-aminophénol
pKa à 25°C	9.5
Point de fusion (°C)	168-172
Solubilité dans l'eau	14g/L à 20°C
Représentations 3D de la molécule	

IV.3 La courbe d'étalonnage de la DCO :

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon.

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée, cette dernière réagit avec le bichromate de potassium ce qui provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène (N.Ouazene, 2022).

Pour suivre la réaction d'oxydation Fenton, et évaluer l'efficacité du procédé, nous avons mesuré le paramètre global Demande Chimique en Oxygène (DCO) des échantillons traités. Pour cela, nous avons utilisé la norme MA. 315- DCO 1.0, du Centre d'Expertises et Analyses Environnementales du Québec, dont le principe de mesure est basé sur un dosage colorimétrique à 600 nm. Le détail de la méthode est donné en Annexe : Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

La courbe d'étalonnage obtenue est présentée sur la Figure IV.1

On a été contraintes de refaire les analyses de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) dans un autre laboratoire (laboratoire d'environnement CRD) en raison des limitations matérielles rencontrées dans le laboratoire de l'université. Malheureusement, le matériel disponible ne répondait pas aux normes requises pour effectuer des mesures précises et fiables de la DCO. Des équipements défectueux et obsolètes ainsi qu'un manque de calibrage adéquat ont compromis l'exactitude des résultats obtenus. Pour garantir l'intégrité de mes recherches, j'ai donc pris la décision de transférer mes échantillons vers un laboratoire externe disposant des équipements nécessaires et d'une expertise avérée en matière d'analyses de la DCO. Cette démarche supplémentaire était essentielle pour obtenir des données de qualité et garantir la validité de mes travaux de recherche.

Une méthode innovante de mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) a été développée, utilisant la Lecture Continue de la Kryptonésie (LCK) et de l'Iodésie (LCI) au lieu de la courbe d'étalonnage traditionnelle. Cette approche permet une évaluation précise de la DCO en temps réel, sans nécessiter de courbe d'étalonnage préalable. Les mesures de kryptonésie et d'iodésie offrent des avantages tels que des résultats en temps réel, une sensibilité accrue et l'élimination de la préparation de courbes d'étalonnage, les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique, en présence de sulfate d'argent. Le chlorure est masqué avec du sulfate de mercure. La coloration verte du Cr^{3+} sera déterminée photométriquement.. Ces méthodes facilitent la surveillance environnementale et le traitement des eaux usées, ouvrant de nouvelles perspectives pour la gestion de la pollution chimique. (Hach Company, 2019)

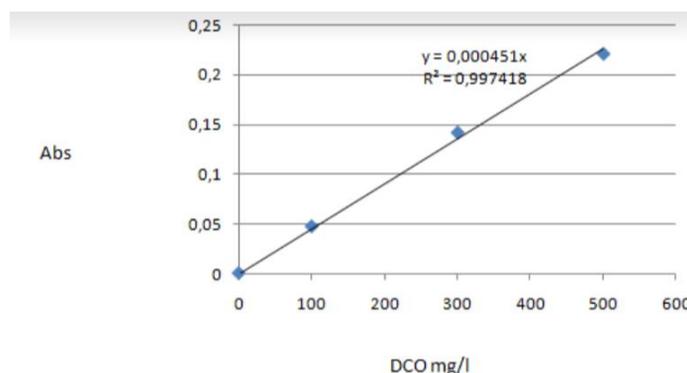


Figure IV.1 : courbe d'étalonnage DCO méthode haut niveau

IV.4 Titrage de la solution du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 :

La concentration de H_2O_2 en milieu aqueux peut être déterminée par titrage avec du permanganate de potassium (KMnO_4) en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 . Le détail de la méthode est donné en annexe 2. Cette réaction rapide suit l'équation (IV.1) :



L'ion permanganate MnO_4^- a une couleur violette prononcée, tandis que l'ion manganèse Mn^{2+} est incolore. Par conséquent, le moindre changement de couleur indique que le permanganate a été ajouté en excès. A partir du volume de MnO_4^- ajouté jusqu'à la coloration, on obtient le nombre de moles de H_2O_2 résiduel selon l'équation (IV.2) :

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \cdot \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot 100 \text{ mol/l} \quad (\text{IV.2})$$

Remarque : L'eau oxygénée du laboratoire a été diluée 100 fois.

Le schéma du dosage de l'eau oxygénée est représenté sur la Figure IV.2.

Le volume équivalent de permanganate de potassium a été noté pour déterminer la concentration de peroxyde d'hydrogène. Pour plus de précision, le dosage a été réalisé trois fois, le volume équivalent moyen a été retenu pour le calcul de la concentration, le résultat est donné dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : résultats du dosage H_2O_2

Essaie	V_{eq} (ml)	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mol/l)
1	18.7	9.35
2	18.7	9.35
3	18.7	9.35

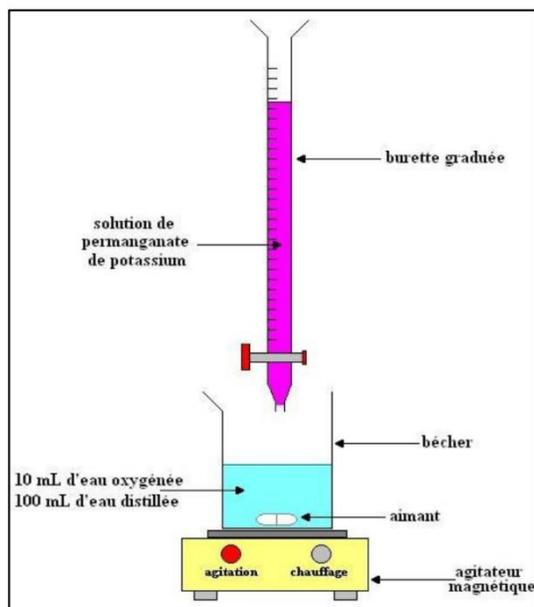


Figure IV.2 : Schéma du titrage de l'eau oxygénée (Maxicours, 2023)

IV.5 Présentation du logiciel Minitab : (L.Van Belle et J.J Claustaux, 1997) :

MINITAB est un logiciel statistique développé à l'origine par le Département de Statistique de l'université de Pennsylvanie. Il est spécialement conçu pour l'analyse statistique de petits tableaux de données bien structurés. Le logiciel offre une gamme de fonctionnalités telles que la statistique descriptive, l'analyse de la variance, les méthodes de corrélation et de régression simple et multiple, l'analyse des séries chronologiques, les tests d'indépendance, les méthodes non paramétriques, l'analyse en composantes principales, l'analyse discriminante, le contrôle statistique de la qualité, les plans expérimentaux, et bien d'autres encore.

IV.5.1 Ouverture et fermeture d'une session :

Pour démarrer une session MINITAB sous l'environnement WINDOWS, il suffit de “ double-cliquer ” (appuyer deux fois rapidement sur le bouton gauche de la souris) sur l'icône bleue MINITAB (figure IV.3).



Figure IV.3 : icône MINITAB

Pour fermer une session MINITAB, il faut dérouler le menu ➔ FILE (“ cliquer ” ou appuyer sur le bouton gauche de la souris) et choisir (“ cliquer ” sur) la rubrique ➔ EXIT. Dans ce document, la flèche “ ➔ ” invite l'utilisateur à ouvrir le menu correspondant.

IV.5.2 Description de l'environnement :

La fenêtre MINITAB principale (feuille de travail) ouverte présente quatre sous-fenêtres :

la fenêtre SESSION, la fenêtre DATA, la fenêtre INFO et la fenêtre HISTORY. Les deux premières sous-fenêtres sont directement ouvertes, les deux autres sont fermées et sont parfois cachées derrière la fenêtre DATA. Toutes les fenêtres et sous-fenêtres possèdent une barre de titre sur fond bleu lorsqu'elle est active et sur fond blanc lorsqu'elle est inactive.

Il suffit de “ cliquer ” dans n'importe quel espace d'une fenêtre pour la rendre active. En haut de la fenêtre principale se trouve une barre de menus qui permet de choisir et d'exécuter les différentes commandes de MINITAB.

Le logiciel MINITAB comporte plusieurs fenêtres qui facilitent la manipulation des données :

- La fenêtre SESSION affiche le nombre maximum de données pouvant être contenues dans la feuille de travail, ainsi que les commandes et les résultats.

- La fenêtre DATA est un tableau où les données sont saisies, importées ou calculées.
- La fenêtre INFO fournit des informations sur la feuille de travail, telles que les noms, types et nombres de valeurs des colonnes, matrices et constantes utilisées.
- La fenêtre HISTORY affiche toutes les commandes et les données encodées depuis l'ouverture de la session.

Le logiciel permet également la création de fenêtres graphiques pour certaines commandes. Les commandes de MINITAB peuvent être saisies directement dans la fenêtre SESSION ou sélectionnées à partir des menus disponibles.

La deuxième manière utilise les barres de menu et les boîtes de dialogue associées. Les menus principaux sont décrits ci-après.

- FILE: permet d'ouvrir, sauvegarder et fermer les feuilles de travail, d'importer des données à partir d'autres types de fichiers et d'imprimer les différentes fenêtres
- EDIT: propose des fonctionnalités courantes telles que couper, coller, supprimer, remplacer et annuler, adaptées à la fenêtre active (SESSION ou DATA)
- MANIP: offre des opérations de manipulation des lignes et des colonnes, telles que le tri, le calcul de rangs et la conversion de types.
- CALC: comprend des calculs arithmétiques et statistiques, la génération de colonnes indicées, le calcul de nombres aléatoires et matriciels
- STAT: regroupe des analyses statistiques telles que la statistique descriptive, la régression, l'analyse de la variance, les plans expérimentaux, les cartes de contrôle et bien d'autres
- GRAPH: propose divers types de représentations graphiques
- EDITOR: permet la mise en page et la modification des caractères, ainsi que la recherche et le remplacement de chaînes de caractères.
- WINDOW: sert à personnaliser la disposition des fenêtres
- HELP: fournit une assistance avec une table des matières, une recherche par mots-clés et des réponses aux questions fréquentes. Les commandes s'exécutent en sélectionnant les menus appropriés et en utilisant les boîtes de dialogue pour certaines actions.

IV.5.3 Utilisation des menus et des boîtes de dialogue :

Pour exécuter une commande, il faut dans un premier temps “ cliquer ” sur la menu principal approprié (➤ CALC, ➤ STAT, etc.) afin de faire apparaître les différentes rubriques (figure 3). Les rubriques suivies du symbole “ 8 ” représentent des sous-menus. Il suffit de “ cliquer ” sur

celles-ci pour faire apparaître les rubriques qu'elles contiennent. Toutes les rubriques suivies par des points de suspensions “ ... ” ouvrent des boîtes de dialogue. Les autres rubriques exécutent directement une action, sans ouvrir de boîte de dialogue (exemples : couper, coller, quitter, etc.). La figure 3 montre précisément ces notions. Les boîtes de dialogue sont constituées des différents éléments suivants : les zones de texte, les boutons d'options, les cases à cocher, les boutons de menus (menus instantanés, listes déroulantes, listes modifiables) ,les boutons de commande.

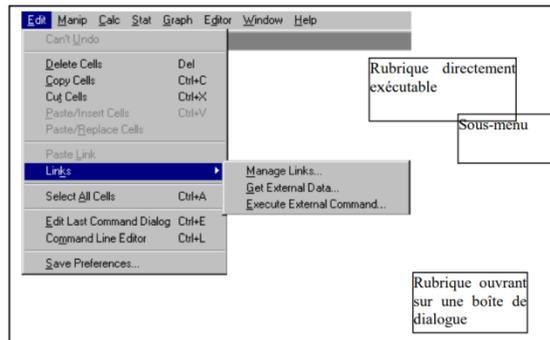


Figure IV.4 : Description des menus et des différents types de rubriques.

IV.6 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO₅) :

IV.6.1 Définition :

La demande biochimique en oxygène pendant cinq jours, ou DBO₅ mesure la quantité de matière organique biodégradable contenue dans une eau. Cette matière organique biodégradable est évaluée par l'intermédiaire de l'oxygène consommé par les micro-organismes impliqués dans les mécanismes d'épuration naturelle. Ce paramètre est exprimé en milligramme d'oxygène nécessaire pendant cinq jours pour dégrader la matière organique contenue dans un litre d'eau. (FUTURA-SCIENCES, 2022)

IV.6.2 Mesure de la biodégradabilité :

Afin de déterminer si notre solution en paracétamol ainsi que les sous-produits formés après le prétraitement par procédé Fenton sont biodégradables, le rapport DCO/DBO₅ a été déterminé. Ce dernier nous renseigne sur la faisabilité du couplage au traitement biologique .Si le rapport DCO/DBO₅ est inférieur ou égal à 5 on peut dire que l'effluent est facilement biodégradable et donc le traitement biologique peut nous permettre une minéralisation totale de l'effluent. (ELALAOUI et TAOUSSI, 2013)

Références bibliographiques :

El ALAOUI et TAOUSSI, (2013), *L'impact du Chrome VI sur le traitement des eaux usées dans la station d'épuration de Marrakech, Faculté des Sciences et Techniques université de Marrakech*

FUTURA-SCIENCES, (2022), *DBO₅ : qu'est-ce que c'est ?*

J.Goupy, (1990), *Étude comparative de divers plans d'expériences*

L. VAN BELLE et J.J. CLAUSTRIAUX, (1997), *Introduction a l'analyse des données par le logiciel MINITAB sous WINDOWS*

Maxicours 2023

N.Ouazene, (2022), *TP DCO, UMBB.*

Wikipédia, (2019).

Chapitre V:

Résultats et interprétations

V.1 Procédés Fenton:

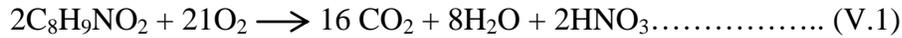
La DCO de la suspension de PCT a été déterminée selon le mode opératoire décrit en annexe 3: Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Les résultats obtenus pour les 4 essais de DCO effectués sont donnés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Les valeurs de la DCO et l'absorbance de la solution mère du PCT 100mg /l

essaie	1 UMBB	2 UMBB	1 CRD
Absorbance nm	0.152	0.085	/
DCO mg/l	337.028	188.47	269

$$[DCO] = \frac{\text{absorbance}}{a}$$

Le choix des rapports molaires retenus est justifié par la consultation des deux travaux antérieurs (Hammed.H 2020 et Huu Tap Van, 2020) et par la stœchiométrie de la réaction d'oxydation du paracétamol par H₂O₂ donnée ci-dessous :



Si la concentration du H₂O₂ commercial diminue considérablement durant la période d'expérimentation, on calculera le volume de H₂O₂ en ml selon la formule : (F.Boumechhour, 2023).

$$V_{H2O2} = 3.32 \frac{[H2O2/PCT]}{[H2O2]}$$

Calcul du volume H₂O₂:

Tableau V.2 : Calcul des volumes d'H₂O₂ à injecter pour différents rapports [H₂O₂]/[PCT] et un volume réactionnel de 50ml :

Rapport molaire [H ₂ O ₂]/[PCT]			
[H ₂ O ₂]/[PCT]	4	9.5	15
[PCT] mmol/L	0,662		
[H ₂ O ₂] mmol/L	2,648	6.289	9,93
Volume de H ₂ O ₂ à injecter ml	1,42 ml	3.3ml	5,3 ml

Ce calcul est fait sur la base d'un volume réactionnel de 50ml et d'une solution de H₂O₂ diluée au 1/100. Puisque nous sommes dans une logique d'approche des optimums, on peut

naturellement arrondir les valeurs des volumes (impossible à prélever par de simples pipettes) le H₂O₂ injecté est celui dilué au 1/100.

Calcul des quantités de catalyseur Fe²⁺ :

Le calcul de la masse de FeSO₄·7H₂O en gramme peut se faire selon la formule : (F.Boumechhour, 2023).

$$m \text{ FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O} \text{ (mg)} = 9,21 \frac{\left[\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{PCT}} \right]}{\left[\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{Fe}^{2+}} \right]}$$

Tableau V.3 : Calcul des quantités du catalyseur Fe²⁺ à injecté pour différents rapports [H₂O₂]/[Fe²⁺].

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	2			9			16		
H ₂ O ₂ /PCT	4	9,5	15	4	9,5	15	4	9,5	15
[H ₂ O ₂] mmol/l	2,648	6,289	9,93	2,648	6,289	9,93	2,648	6,289	9,93
Masse FeSO ₄ ·7H ₂ O mg	18,4	43,71	69	4,09	9,71	15,33	2,3	5,463	9,202

Etude paramétrique :

V.2. Plan d'expérience :

V.2.1. Choix du domaine de variation des facteurs :

Une matrice de l'expérience du plan composite centré a été appliquée. Elle permet de trouver les quantités optimales et prédire la réponse calculée à tous les points du domaine. Les différents facteurs, les variables codées et la matrice du protocole expérimental sont rassemblés dans le Tableau V.4

Tableau V.4: Champ expérimental des paramètres étudiés

Facteurs	Notations	Niveau bas (-1)	Niveau centré (0)	Niveau haut (1)
pH	x1	2,5	3	3,5
[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	x2	2	9	16
[H ₂ O ₂]/[PCT]	x3	4	9.5	15

V.2.2 Manipulations proposées par le Box-Behnken :

Dans le Tableau V.5 sont donnés les résultats insérés dans le plan estimé par le Box Behnken.

Tableau V.5 Résultats du plan de surface (Box-Behnken)

test	pH	H ₂ O ₂ /PC T	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Masse FeSO ₄ , 7H ₂ O	VH ₂ O ₂	DCO _f 1	DCO _f 2	Elimination %	
								1	2
1	2,5	4	9	4,09	1,4	125	144,8	53,53	46,46
2	2,5	15	9	15,33	5,3	116	110	56,87	59,10
3	2,5	9,5	2	43,71	3,3	101	104,2	62,45	61,26
4	2,5	9,5	16	5,46	3,3	130	150,9	51,67	43,90
5	3	4	2	18,4	1,4	124	120	53,90	55,39
6	3	15	2	69	5,3	77,3	75,38	71,26	71,97
7	3	4	16	2,3	1,4	98,3	82,03	63,45	69,50
8	3	15	16	9,2	5,3	80,2	76,6	70,18	71,52
9	3	9,5	9	9,71	3,3	89	101,6	66,91	62,23
10	3	9,5	9	9,71	3,3	87,5	102,1	67,47	62,04
11	3	9,5	9	9,71	3,3	96	102,4	64,47	61,93
12	3,5	4	9	4,09	1,4	98,2	136,8	69,49	49,14
13	3,5	15	9	15,33	5,3	110,2	103,4	59,03	61,56
14	3,5	9,5	2	43,71	3,3	75,7	88,4	71,85	67,13
15	3,5	9,5	16	5,46	3,3	87,7	97,6	67,39	63,71

Remarque :J'ai réalisé chaque expérience en double.

$$DCO_i = 269 \text{ mg/l}$$

L'avancement de la réaction d'oxydation a été suivi dans le temps par l'analyse du paramètre global DCO et le taux d'élimination de la DCO τ (%) est calculé par l'équation :

$$\tau (\%) = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} \cdot 100$$

V.3 Influence du pH:

Le pH joue un rôle crucial dans l'oxydation Fenton. Un pH acide favorise la formation de radicaux hydroxyles réactifs, tandis qu'un pH neutre ou alcalin peut réduire l'efficacité du processus. Un contrôle adéquat du pH est essentiel pour maximiser l'efficacité de l'oxydation Fenton dans le traitement des contaminants.(V.Flotron, 2004)

Pour examiner l'effet de ce paramètre, le pH de la suspension du PCT a été ajusté à la valeur désirée pour chaque expérience en ajoutant de l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium.

Les moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du pH, calculées par Minitab, sur la base des valeurs du plan factoriel, sont représentées sur la Figure V.1.

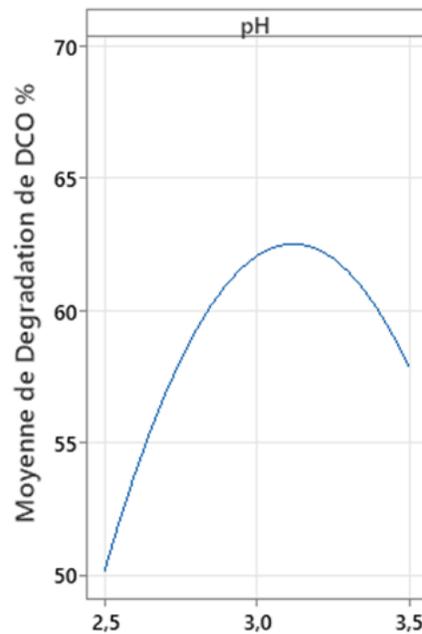


Figure V.1 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du pH

A pH acide, le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre (hydraté), et la réduction du peroxyde d'hydrogène par Fe^{2+} génère des radicaux hydroxyles.



En effet, un milieu acide favoriserait la génération d'une quantité maximale des radicaux hydroxyles pour oxyder les composés organiques (V.Flotron, 2004).

La figure V.1 représentant l'élimination du paracétamol en fonction du pH montre une tendance intéressante. Initialement, lorsque le pH augmente de 2.5 à 3.2, on observe une croissance progressive de la dégradation du PCT

Au point où le pH atteint 3.2, on peut observer un sommet, indiquant le pH optimal pour la dégradation maximale du PCT. Cela implique que le pH=3 offre les conditions les plus favorables pour la production de radicaux hydroxyles réactifs et donc pour l'oxydation des contaminants.

Cependant, à mesure que le pH continue d'augmenter au-delà de 3.2 jusqu'à 3.5, on observe une décroissance de la dégradation du PCT. Cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs possibles. à des pH plus élevés, la réactivité des espèces ferreux peut diminuer, réduisant ainsi la production de radicaux hydroxyles. De plus, une dégradation excessive du peroxyde d'hydrogène peut se produire à des pH plus élevés, limitant la disponibilité de H_2O_2 nécessaire aux réactions d'oxydation.

Il est important de noter que ces observations sont spécifiques au contexte expérimental étudié et aux contaminants particuliers présents dans l'échantillon (paracétamol). Les résultats peuvent varier en fonction de la nature des contaminants et des conditions expérimentales.

V.4. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$:

L'efficacité de l'oxydation Fenton dépend fortement du rapport de la concentration des réactifs $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$. L'augmentation de la concentration de fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement et l'augmentation de la concentration de H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique

Une augmentation de la concentration des deux réactifs peut favoriser une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Toutefois, un excès de réactifs peut se comporter comme un facteur limitant, car les ions Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent piéger les radicaux hydroxyles, entraînant ainsi une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton. (Chergui, 2010)

Le catalyseur $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ augmente la vitesse de la réaction d'oxydation, ce qui signifie que plus sa concentration est élevée, plus il y a un excès de concentration de Fe^{2+} . Cela conduit à une consommation accrue de H_2O_2 , réduisant ainsi son taux d'utilisation.(Kaichouhet al, 2004)

Pour examiner l'effet de ce paramètre, le rapport $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ de la suspension du PCT a été étudié. Les moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du rapport $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ calculées par Minitab, sur la base des valeurs du plan factoriel, sont représentées sur la Figure V.2.

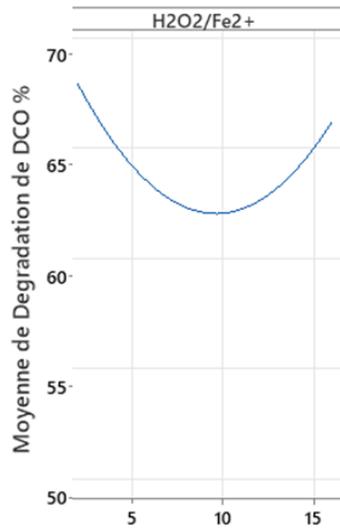


Figure V.2 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du [H₂O₂]/ [Fe²⁺]

V.5. Effet du rapport [H₂O₂]/ [PCT] :

Les résultats de l'influence du rapport molaire [H₂O₂] / [PCT] sur l'efficacité du procédé Fenton sont présentés dans La figure V.3

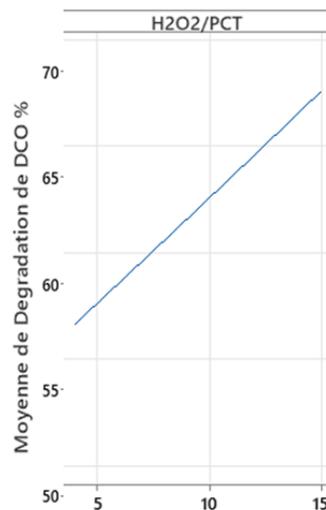


Figure V.3 :Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du [H₂O₂]/ [PCT]

D'après la figure V.3 on remarque qu'en augmentant le rapport [H₂O₂]/ [PCT] de 5 à 15 l'efficacité du procédés Fenton s'améliore. . L'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique. Toutefois, l'augmentation excessive de la dose

de H_2O_2 a un effet négatif sur l'abattement de la DCO. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accélération des réactions parasites qui consomment les radicaux Hydroxyles. (N. Ouazene, F Boumechhour, N. Nasri, N. Khelouiati,2016).

V.6 Diagramme de Pareto obtenu par le Box-Behnken :

La Figure V.4 correspond au diagramme de Pareto qui indique l'ampleur et la signification de l'effet de chaque facteur et interaction sur la variable de réponse. Ainsi, un effet positif (+) signifie que l'élimination du polluant organique augmente avec la présence de des niveaux élevés du paramètre respectif ; tandis qu'un effet négatif (-) signifie que la dégradation augmente sous de faibles niveaux de facteur respectif. (JMP StatisticalDiscovery LLC, 2023)

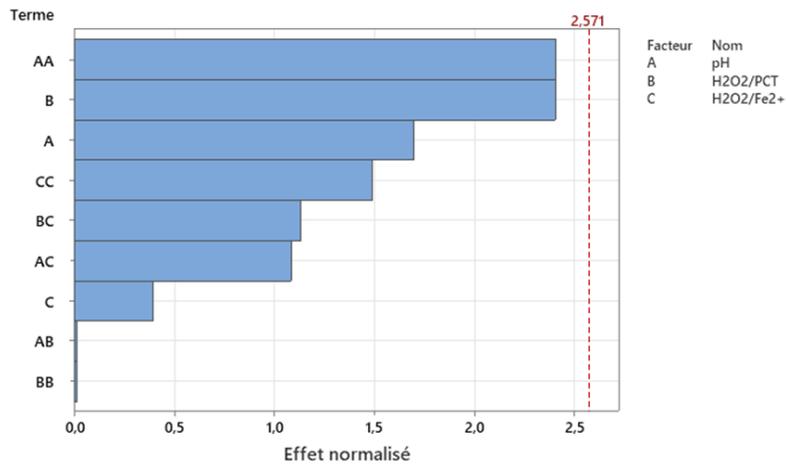


Figure V.4 : diagramme de Pareto des effets normalisés

V.7 Diagramme des interactions pour dégradation de DCO :

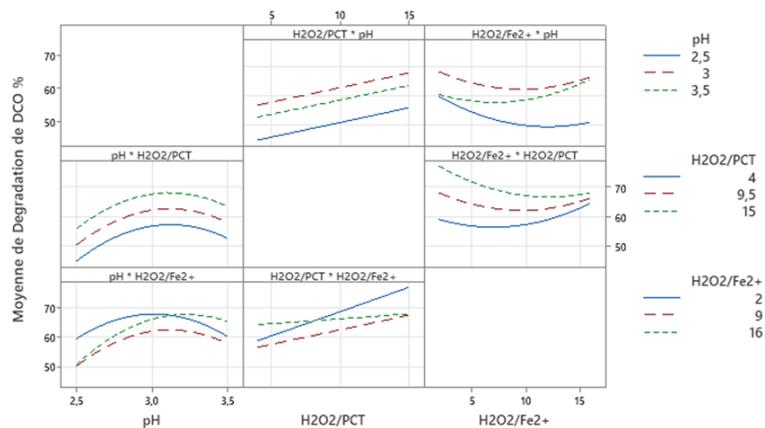


Figure V.5 : Diagramme des interactions pour dégradation de DCO

V.8 Plan de surface :

Les différents diagrammes de surface de dégradation de DCO sont représentés dans les figure V.6, figure V.7, figure V.8

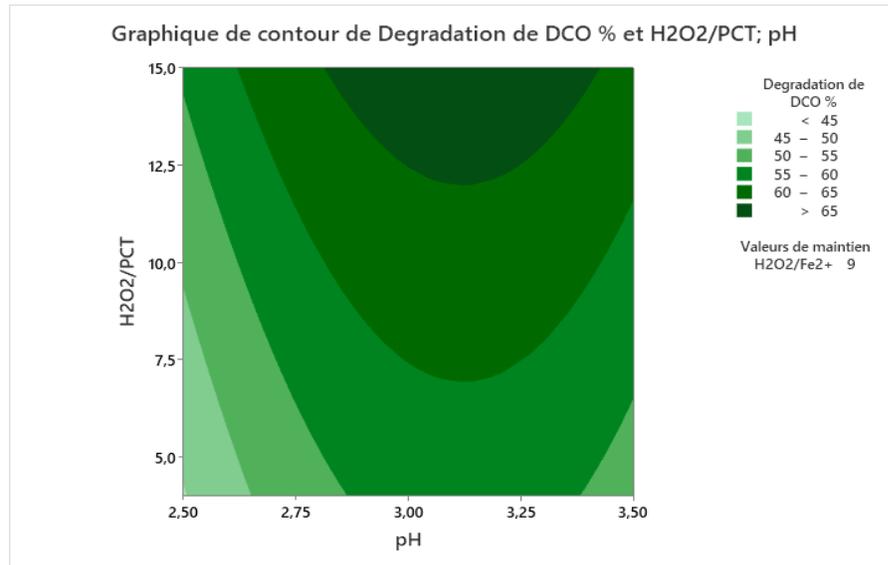


Figure V.6 : Graphique de dégradation DCO% et $[H_2O_2]/[PCT]$;pH.

La figure V.6 représente diagramme de surface de dégradation DCO% et $[H_2O_2]/[PCT]$ en fonction du pH, on remarque que le taux d'élimination le plus élevé est entre $[H_2O_2]/[PCT]=12.5-15$ et $pH=2.9-3.3$

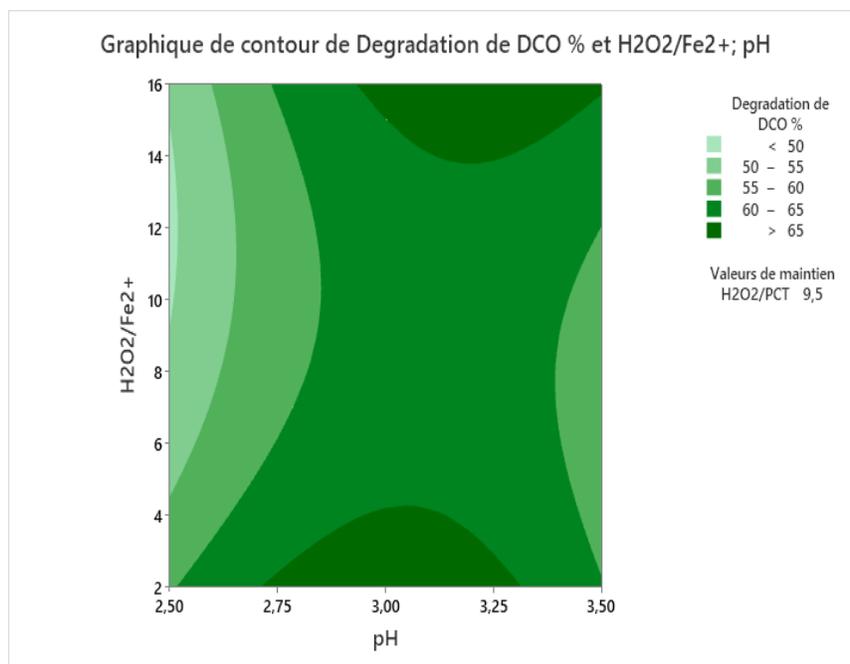


Figure V.7 : Graphique de dégradation DCO% et [H₂O₂]/[Fe²⁺] ;pH.

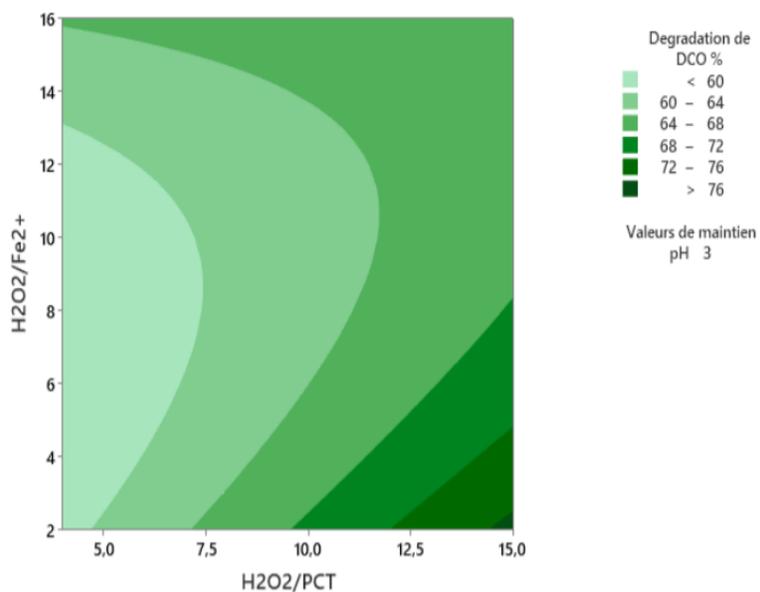


Figure V.8 : Graphique de dégradation DCO% et [H₂O₂]/[Fe²⁺] ; [H₂O₂]/[PCT]

V.9 Equation de régression en unités non codes :

Le traitement des résultats a abouti à une modélisation donnant une équation qui définit l'abattement de la DCO en fonction des différents paramètres et leurs interactions.

$$\begin{aligned} \text{Dégradation de DCO \%} = & -232 + 192,1 \text{ pH} + 1,87 [\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}] - 4,05 [\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] - 32,2 \text{ pH} * \text{pH} + \\ & 0,002 [\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}] * [\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}] + 0.1017 [\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] * [\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] - 0,02 \text{ pH} * [\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}] + 0,996 \text{ pH} \\ & * [\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] - 0,0945 [\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}] * [\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}] \end{aligned}$$

V.10 Conclusion :

Après le traitement des résultats expérimentaux par MINITAB, le diagramme de Pareto montre que tous les coefficients principaux (pH, $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$) et d'interaction sont insignifiants car ils sont tous inférieurs à la barre. Cela, peut-être dû aux valeurs choisies des variables ou bien l'intervalle de variation qui ne permet pas de visualiser l'influence de variation des paramètres sur la réponse (dégradation de DCO).

Mais quand même sur le diagramme des effets principaux, on constate que le pH et le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$ sont des paramètres influençant sur le modèle.

Dans le diagramme d'interaction on aperçoit que la dégradation de DCO% est plus élevée à pH 3 et à des valeurs maximales de $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$, donc l'interaction pH / $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$ augmente la dégradation de DCO.

- La dégradation est élevée quand $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$ est à 2 et $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$ est à 15.

- par contre la dégradation est élevée à des pH optimum de 3 et des valeurs minimales de $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$.

Cela est observé aussi dans les diagrammes des contours.

L'optimisation a mené à une dégradation maximale de 77,08% à un pH 3; $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{PCT}]$ de 15 et $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$ de 2 avec un coefficient de désirabilité globale $D = 1$, ce qui signifie que toutes les réponses sont dans le domaine de désirabilité. Un R^2 de 79.92% a été obtenu, nous devons donc s'il y a lieu de changer les valeurs des paramètres et répéter les expériences au moins deux fois pour chaque paramètre afin de montrer qu'ils influencent le processus de dégradation est avoir un R^2 significatif.

Etude cinétique :

V.11 Optimisation des réponses : Dégradation de DCO %

Dans cette présentation, nous avons utilisé le logiciel Minitab pour analyser les résultats cinétiques de la dégradation du paracétamol par oxydation Fenton. Les résultats optimaux obtenus nous ont fourni des informations précieuses sur les conditions de réaction qui maximisent l'efficacité de la dégradation. (Voir tableau V.6 et figure V.9)

Tableau V.6 : prévisions des réponses multiples

Variable	Configuration
pH	3
H ₂ O ₂ /PCT	15
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	2

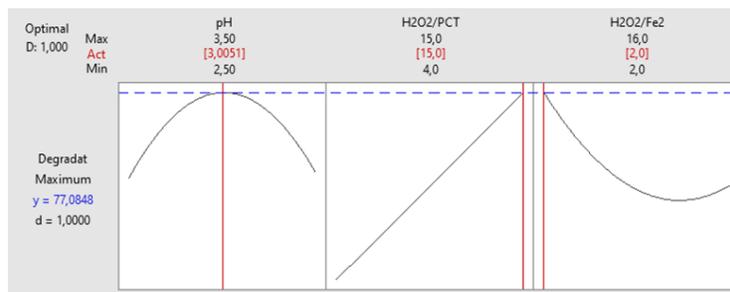


Figure V.9 : prévisions des réponses multiples

Pour étudier l'influence de la concentration initiale et le temps d'agitation sur la dégradation du paracétamol, deux concentrations initiales de ce polluant (100et 150mg/L) ont été retenues, ainsi nous avons varié le temps d'agitation de 4 à 75min. Les résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux V.7 et V8 et la figure V.10

Tableau V. : résultats d'élimination à PCT=100mg/l

DCO_i= 269mg/l

Expérience	temps	DCO mg/l	Elimination %
1	4min	126	53.15
2	7min	116.8	56.57
3	10min	94.4	64.9
4	15min	54,6	79,36
5	30min	45,5	83,19
6	45min	46,7	81,33
7	60min	39,1	85,57
8	75min	47,7	83,12

Tableau V.8 : résultats d'élimination à PCT=150mg/l

DCOi = 328 mg/l

Experiance	temps	DCO mg/l	Elimination%
1	4min	126	54.2
2	7min	116.8	56.15
3	10min	94.4	60.6
4	15min	54,6	70,60
5	30min	45,5	70,06
6	45min	46,7	69,20
7	60min	39,1	69,26
8	75min	47,7	44,81

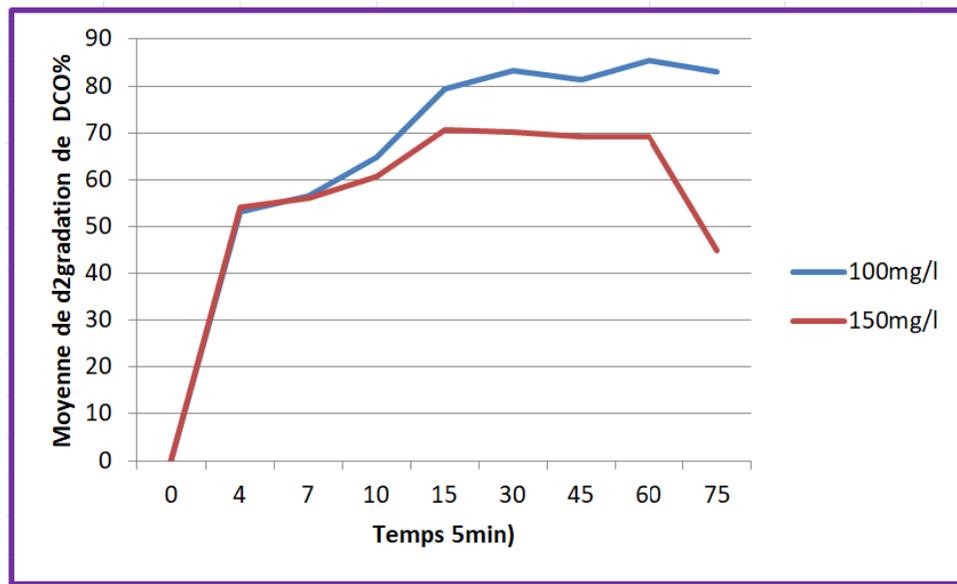


Figure V.10 : Graphe représentant les résultats de l'étude cinétique pour les deux concentrations de paracétamol 100mg/l et 150mg/l

La figure V.10 représente l'élimination du paracétamol à deux concentrations différentes 100mg/l et 150mg/l. On constate que lorsque la concentration PCT=100mg/l le taux d'élimination augmente en fonction du temps et à partir de t=30min il y a une stabilité légère.

Et lorsque la concentration PCT=150mg /l de 0 à 10min on remarque une croissance du taux d'élimination. De t=15min jusqu'à t=60min une stabilité et à t=75min on remarque une décroissance du taux de dégradation.

V.12 Evolution de la biodégradabilité :

Pour étudier l'évolution de la biodégradabilité des sous-produits issus de l'oxydation Fenton du paracétamol, on a mesuré la demande biologique en oxygène DBO₅. Les résultats sont présentés dans le tableau V.9.

On a mesuré le rapport DBO₅/DCO pour l'échantillon avant traitement et après traitement avec les conditions optimales (pH, [H₂O₂/Fe²⁺] et [H₂O₂/PCT]) et un temps d'agitation de 60 min.

Tableau V.9 : Résultats de l'étude de l'évolution de la biodégradabilité pour l'échantillon PCT=100mg/l avant et après traitement

Echantillon	Avant traitement		Après traitement	
	Ech 1	Ech 2	Ech 1	Ech 2
DBO ₅ mg/l	24	19.7	77.5	123
DBO ₅ /DCO mg/l	0.089	0.073	1.98	3.14

Avant traitement : $DBO_5/DCO = \frac{DBO_5}{269}$

Après traitement (voir tableau V.7) : $DBO_5/DCO = \frac{DBO_5}{39.1}$

Les résultats indiquent les mesures du rapport DBO₅/DCO avant et après le traitement de deux échantillons de paracétamol pour évaluer leur biodégradabilité.

Avant le traitement : Les valeurs indiquent la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation biologique (DBO₅) par rapport à la quantité d'oxygène consommée par la réaction chimique (DCO). Des valeurs plus élevées de DBO₅/DCO indiquent une meilleure biodégradabilité, c'est-à-dire que la substance est plus facilement dégradée par des micro-organismes présents dans l'environnement.

Après le traitement : Les valeurs plus élevées après le traitement indiquent une amélioration significative de la biodégradabilité du paracétamol dans les deux échantillons. Cela suggère que le traitement a été efficace pour favoriser la dégradation du paracétamol par des processus biologiques.

Références bibliographique :

F.Boumechhour, (2023), UMBB

JMP StatisticalDiscovery LLC, (2023), *Diagramme de Pareto.*

KAICHOUH, et al. (2004), *Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions. Environmental Chemistry Letters,*

N. Ouazene, F Boumechhour, N. Nasri, N. Khelouiati, (2016), *ETUDE DE L'OXYDATION FENTON (Fe^{2+}/H_2O_2) DU PARACETAMOL, LRTA- UMBB.*

S.CHERGUI, (2010), *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels.. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.*

V. FLOTRON, (2004) *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires.*

Conclusion générale

Conclusion générale :

La présence croissante de produits pharmaceutiques et autres polluants émergents dans les milieux aquatiques soulève des préoccupations en matière de santé humaine et d'environnement.

Différentes techniques de traitement des eaux ont été explorées pour remédier à ce problème, notamment l'extraction, l'adsorption sur charbon actif et les procédés d'oxydation avancée. Parmi ces procédés, l'oxydation Fenton s'est révélée efficace pour dégrader les polluants pharmaceutiques. Cependant, une optimisation des conditions de réaction est nécessaire.

Ce mémoire a abordé l'étude de la dégradation du paracétamol en utilisant le procédé d'oxydation Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), dans le but de déterminer les paramètres optimaux du système réactionnel. Les paramètres examinés comprenaient la concentration de H_2O_2 , de Fe^{2+} et le pH. Les résultats expérimentaux ont été analysés et modélisés à l'aide du logiciel Minitab, en utilisant des plans d'expérience : le plan de Box-Behnken. Cette approche a permis de minimiser le nombre d'essais et de produits utilisés dans l'étude.

Les points essentiels relevés sont présentés ci-dessous :

- L'efficacité du procédé Fenton dans le traitement du paracétamol a été démontrée.
- L'utilisation du logiciel Minitab comme outil de calcul pour l'analyse des résultats de laboratoire offre de nombreuses informations et possibilités de calcul sur les facteurs d'influence et leurs interactions de manière rapide.
- l'étude de l'évolution de la biodégradabilité révèle que le traitement a conduit à une augmentation notable du rapport DBO_5/DCO , ce qui indique une amélioration de la biodégradabilité du paracétamol. Cela suggère que le traitement a été efficace pour réduire la charge polluante de ce composé et favoriser sa dégradation biologique.

Annexes

Annexe 01 : lavage de la verrerie :

–On lave avec l'eau de robinet

–On rince avec l'acide nitrique diluée 50 fois

*Dilution de HNO_3 : On prend 2ml de HNO_3 on le met dans une fiole de 100 ml et on complète avec l'eau distillée jusqu'à trait de jauge et on agite

–On rince avec l'eau distillée

–On le met dans l'étuve pour sécher.

Annexe 02 : Titrage de la solution de peroxyde d'hydrogène par le permanganate de potassium :

❖ Préparation de KMnO_4 :

• Séchage :

On prend 4g de KMnO_4 pour sécher ($T=80^\circ\text{C}$)

On le met dans un dessiccateur pour refroidir, on laisse 5min et on pèse

Résultat : -4g

On le remet dans l'étuve et on refait le même protocole

Remarque : si le poids est le même le séchage est terminé

- Dans une fiole de 1 l on met un peu d'eau distillée + 3.19gr KMnO_4 et on complète jusqu'à trait de jauge
- On met le bouchon et on agite

❖ Préparation de H_2SO_4 :

- On prend un petit bécher on met H_2SO_4
- A l'aide d'une pipette graduée on prend 2,76ml et on le met dans une fiole de 100ml
- On complète avec l'ED jusqu'à trait de jauge

❖ Dilution H_2O_2 :

On prend 1ml de H_2O_2 on le met dans une fiole de 100 ml et on complète avec l'eau distillée jusqu'à trait de jauge

❖ Dosage H_2O_2 :

- Dans un erlenmeyer on met :
10 ml de H_2O_2 dilué
10 ml de H_2SO_4 1N
20ml d'eau distillée
On titre avec le KMnO_4

Observation : couleur violet —> couleur transparente —> couleur rose.

Annexe 03 : mesure de la DCO

- Régler la plaque agitatrice sur 100 Tpm , prélever des volumes de 50ml de solution de PCT, les placer dans une série de béchers
- Ajuster le pH a la valeur de travail avec du H_2SO_4 0.1 N et NaOH 0.1 N
- Ajouter la masse de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et juste après le volume de H_2O_2 selon le tableau
- Chaque manipulation est réalisée deux fois
- Laisser réagir 60 minutes
- Doser la DCO selon le protocole haut niveau 1
Dans un tube de DCO on met :
2.5ml de la solution
1.5ml de la solution de digestion
3.5ml de réactif acide
On le fait agiter dans un agitateur vortex et on le met dans le réacteur thermique à 148°C pendant 2h
On fait la lecture de labSORBance dans le spectrophotometre longueur d'onde =600nm

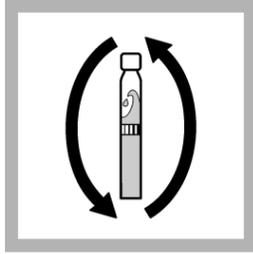
Protocole 2 : en utilisant le HT-DCO

En comparaison avec les Tests en Cuve DCO classiques (DCO classiques), le HT-DCO offre une température de désagrégation plus élevée, ainsi qu'un temps de désagrégation réduit.

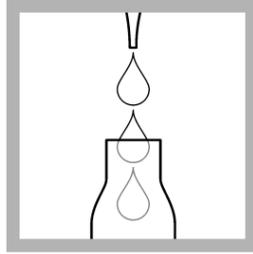
Le protocole est mentionné dans la figure 02.



Figure 01 : les cuves de DCO



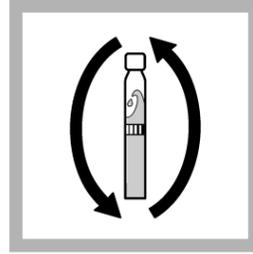
1. Mélanger le contenu pour avoir une solution homogène.



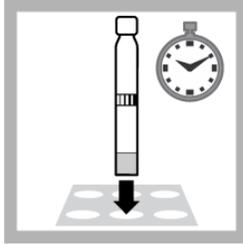
2. Pipetter soigneusement 2.0 mL d'échantillon.



3. Fermer la cuve, bien nettoyer l'extérieur de la cuve.



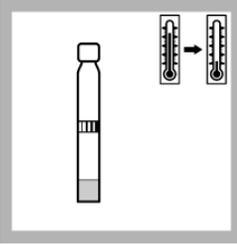
4. Retournez.



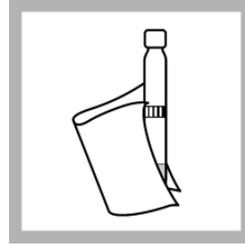
5. Chauffer dans le thermostat.
DCO classique: 2 heures à 148 °C (298.4 °F).
HT 200 S: 15 minutes avec le programme standard HT.



6. Sortir la cuve **chaude**.
DCO classique: Retourner deux fois soigneusement.
HT 200 S: Après le déverrouillage, retourner deux fois soigneusement.



7. Laisser **refroidir** à température ambiante.
COD classic: dans le support de cuve.
HT 200 S: dans le thermostat.



8. Bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.
Remarque : Les résidus doivent être **complètement éliminés** avant l'évaluation.



9. Insérer la cuve dans le compartiment pour cuves.
DR 1900: Accéder à méthodes LCK/TNTplus.
Sélectionner le test, appuyer sur **MESURER**.

Figure 02 : Protocole de mesure de DCO