

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Modélisation et optimisation de la photodégradation d'un polluant
émergent en présence de l'UV/hématite/H₂O₂**

Réalisé par :
MOUNIR Harazi

Encadré par :
M^{eme} S.DADOU

Année universitaire 2021/2022

Avant tout, je tiens à remercier Dieu, le tout puissant pour tout le courage et la force qu'il m'a donnés pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Transfert de Chaleur et de Matière de Université de Blida1. Je tiens en premier lieu à exprimer mes remerciements à ma promotrice Madame Salima DADOU, Maître de Conférences (B) à l'université Blida 1, J'ai l'impression d'avoir grandi, d'avoir acquis une certaine confiance grâce à vous et la confiance que vous m'avez accordée, j'ai trouvé une écoute et une franchise à toute épreuve. J'ai énormément apprécié le travail avec vous. Je vous remercie pour votre disponibilité, vous étiez toujours là pour moi, vos précieux conseils que vous m'avez prodigués au cours de ce stage et de m'avoir soutenu et encouragé dans les moments les plus difficiles. Merci pour tout.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier et de juger ce mémoire.

J'exprime mes remerciements à M^{me} IMESSAOUDENE Rachida ingénieur de laboratoire de Transfert de Chaleur et de Matière, d'avoir bien accueillie dans son laboratoire et sa disponibilité. Je remercie également Monsieur. LAHMOUCHE Rachide, l'ingénieur de laboratoire de chimie des solutions, qui m'a donné l'autorisation d'utiliser des nombreux instruments de laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également aux ingénieurs du laboratoire pharmacie et le laboratoire des matériaux et méthodes physiques d'analyses, M^{me} Ait Ali Yahia Karima et M^{me} Tiradi el Kebir Nafissa.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous mes enseignants qui ont fait preuve de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur. Merci de nous avoir guidé vers la réussite. Enfin, j'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel du Département de Génie des procédés de l'université Blida 1.

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Résumé	
Introduction générale	

Chapitre I Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	1
I.2. Mise en contexte et problématique sur les polluants émergents.....	3
I.2.1. Polluants émergent.....	3
I.2.2. Substances pharmaceutiques.....	5
I.2.3. Ciprofloxacine.....	6
I.2.4. Comportements acido-basiques de l'antibiotique Ciprofloxacine.....	6
I.3. Impact environnemental et sanitaire des polluants pharmaceutiques.....	7
I.4. Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux.....	8
I.5. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée et la photodégradation.....	10
I.5.1. Réactivité du radical hydroxyle.....	11
I.5.2. Photocatalyse hétérogène.....	11
I.5.3. Hématite α -Fe ₂ O ₃	12
I.5.4. Photo réactivité de l'hématite Fe ₂ O ₃ dans l'UV et le visible	14
I.6. Méthodologie des plans d'expérience.....	15
I.6.1. Définition.....	15
I.6.1.1. Facteur.....	15
I.6.1.2. Réponse.....	15
I.6.1.3. Erreur.....	15
I.6.1.4. Interaction	15
I.6.1.5. Domaine expérimental et domaine d'étude	16
I.6.1.6. Variables codées et variables naturelles	16
I.6.1.7. Matrice d'expérience	16
I.6.1.8. Courbes d'iso réponses	16
I.6.2. Types des plans d'expériences.....	16
I.6.2.1. Plans factoriels fractionnaires.....	16
I.6.2.2. Plans pour surfaces de réponses.....	17

I.6.2.3. Plan central composite.....	17
I.6.3. Analyse statistique des résultats.....	17
I.6.3.1. Décomposition en sommes des carrés.....	17
I.6.3. 2.Estimation de la variance des résidus.....	18
I.6.3. 3.Test de Fisher-Snedecor.....	18
I.7. Conclusion.....	19
Chapitre II Matériels et Méthodes	
II.1. Introduction.....	20
II.2. Polluant étudié	20
II.3. Hématite (α -Fe ₂ O ₃).....	21
II.4. Caractérisation du photo catalyseur.....	22
II.4.1. Diffraction des rayons X	22
II.4.2. Spectroscopie Infrarouge.....	22
II.4.3. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X	22
II.4.4. Zéro point de charge de l'hématite.....	23
II.5. Protocol Expérimental.....	23
II.6. Méthodes d'analyse utilisée.....	23
II.6.1. Analyses par spectrophotométrie UV-Visible.....	23
II.6.2. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	24
II.7. Étude du criblage des facteurs.....	24
II.8. Application du plan central composite (symbolisé par CCD en anglais).....	26
II.9. Conclusion.....	27
Chapitre III Résultats et discussion	
III.1. Introduction.....	28
III.2. Caractérisation de l'hématite brute.....	28
III.2.1. Diffraction des rayons X.....	28
III.2. 2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge.....	29
III.2.3. Analyse de la composition chimique de l'hématite brute.....	30
II.2.4. Zéro point de charge de l'hématite.....	30
III.3. Tests préliminaires.....	31
III.4. Analyse des résultats pour le plan de criblage.....	33
III.5. Optimisation du processus de dégradation.....	34
III.5.1. Estimation des coefficients de régression.....	35
III.5.2. Effet des principaux facteurs.....	37
III.5.3. Effet des interactions des facteurs opératoires.....	38
III.6. Détermination des conditions optimales.....	40
III.8. Conclusion.....	43
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques	

Chapitre I

Tableau I.1.	Classe de polluants émergents	4
Tableau I.2.	Exemple d'effets avérés des polluants émergents.....	7
Tableau I.3.	Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	10
Tableau I.4.	Propriétés générales de l'hématite	13

Chapitre II

Tableau II.1.	Propriétés physicochimiques de la ciprofloxacine.....	20
Tableau II.2.	Domaines expérimentaux des facteurs.....	25
Tableau II.3.	Matrice expérimentale du plan factoriel fractionnaire $2^{5-1} = 16$	25
Tableau II.4.	Valeurs réelles et niveaux codés des paramètres étudiés.....	26
Tableau II.5.	Matrice expérimentale du plan central composite (CCD).....	27

Chapitre III

Tableau III.1.	Caractéristiques physicochimiques de l'hématite brute.....	28
Tableau III.2.	Analyse chimique de l'hématite brute (% en poids).....	30
Tableau III.3.	Estimation des effets des paramètres principaux de la réponse Y.....	33
Tableau III.4.	Estimation des coefficients de régression pour le rendement d'abattement du DCO (Y (%)).....	35

Chapitre I

Figure I.1.	Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.....	05
Figure I.2.	Formes chimiques de ciprofloxacine à différentes valeurs de pH.....	06
Figure I.3.	Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usée	09
Figure I.4.	Structure de l'hématite et de la goéthite.....	12
Figure I.5.	Le processus de phot-excitation.....	13

Chapitre II

Figure II.1.	Structure du l'antibiotique Ciprofloxacine (CIP)	21
Figure II.2.	Photo sur le minerai Hématite brute.....	21
Figure II.3.	Schéma du dispositif expérimental.....	23

Chapitre III

Figure III.1.	Diffractogramme de rayons X de l'hématite brute.....	29
Figure III.2.	Spectre infrarouge de l'hématite brute.....	29
Figure III.3.	Détermination de pH_{PZC} pour l'hématite brute.....	31
Figure.III.4.	Rendement de dégradation du CIP pour les six cas, hématite seul, H_2O_2 seul, UV seul.....	32
Figure III.5.	Rendement d'abattement de la DCO pour les six cas étudiés.....	32
FigureIII.6.	Diagramme de Pareto des effets significatifs.....	33
Figure III.7.	Distribution des valeurs expérimentales et estimées.....	36
Figure III.8.	Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues.....	36
Figure III.9.	Effet des principaux facteurs sur la photodégradation du CIP.....	37
Figure III.10.	Effet des interactions des facteurs sur la dégradation de l'antibiotique CIP.....	39
Figures III.11.	Courbes de surfaces de réponse.....	42
Figure III. 12.	Courbes iso-réponse à $X_3 = 0$ et $X_4 = 0$	43

Abbreviations

ANOVA :	Analyse de la variance
CCD :	Plan central composite
CIP :	Ciprofloxacine
DCO :	Demande chimique en oxygène
DRX :	Diffraction des rayons x
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
F-valeur :	Valeur de test statistique de fisher
H ₀ :	Hypothèse nulle
H ₁ :	Hypothèse d'alternative
HAP :	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IEP :	Point isoélectrique
IR :	Spectroscopie infrarouge
ISDND :	Installations de stockage de déchets non dangereux
MNU :	Médicaments non utilisés
n-p :	Nombre de degré de liberté.
PE :	Polluants émergents
PH :	Potentiel hydrogène
pKa :	Constante d'acidité
POA :	Procédés d'oxydation avancée
p-valeur :	Valeur de probabilité de significativité
PZC :	Point de charge zéro
R ² :	Coefficient de régression
R ² _{adj} :	Coefficient ajusté
RSM :	Méthodologie des surfaces de réponse
SCE :	Somme des carrés due à l'erreur
STEP :	Stations d'épuration des eaux
STEU :	Station de traitement des eaux usées
T :	Température
UVC :	Ultraviolet-c
WD-XRF :	Spectrométrie de fluorescence x à dispersion de longueurs d'ondes

Atome, Ions Molécules

Al :	Aluminium
Al ₂ O ₃ :	Aluminum oxide
Br ⁻ :	Bromide ion
Br ₂ :	Dibrome
C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ :	Ciprofloxacine
CdS :	Cadmium sulfide
CeO ₂ :	Cerium dioxide
Cl ⁻ :	Chloride ion
Cl ₂ :	Dichlore
ClO ₂ :	Dioxyde de chlore
ClO ₂ ⁻ :	Chlorite ion
CO ₂ :	Dioxyde de carbone
e ⁻ :	Electron
EDTA :	Acide éthylènediaminetétraacétique
Fe ₃ ⁺ :	Ferric ion
G :	Goethite
Gr :	Greenalite
H :	Hématite
h ⁺ :	Trou positif
H ₂ :	Hydrogen
H ₂ O :	Monoxyde de dihydrogène
HCl :	Hydrochloric acid
HCLO :	Acide hypochloreux
HO [°] :	Radical hydroxyle
HO [•] :	Radical hydroxide
HO ₂ [•] :	Radical hydroperoxyde
HO–OH :	Peroxyde d'hydrogène
I ⁻ :	Iodide ion
I ₂ :	Diiodide
M :	Magnétite

Liste des symboles

MgO :	Magnesia
Mn :	Manganèse
Mn ₂ ⁺ :	Manganous ion
MnO	Manganese oxide
MnO ₄ ⁻ :	Permanganate
MTBE :	Méthyl tert-butyl éther
NaOH :	Sodium hydroxide
O ₂ :	Dioxygène
O ₂ ^{•-} :	Superoxide radical anion
O ₃ :	Ozone
P ₂ O ₅ :	Phosphorus pentoxide
R:	Radical
S ₂ O ₈ ²⁻ :	Peroxodisulfate
SiO ₂ :	Silicon dioxide
SnO ₂ :	Tin dioxide
SO ₄ ²⁻ :	Sulfate ion
Ti :	Titane
TiO ₂ :	Titanium dioxide
ZnO :	Zinc oxide
ZnS :	Zinc sulfide
ZrO ₂ :	Zirconium Dioxide
α-Fe ₂ O ₃ :	Hématite
α-FeOOH :	Goethite
γ-Fe ₂ O ₃ :	Maghémite

Unités

ng :	Nanogramme
°C :	Degré celsius
µg :	Microgramme
Cm :	Centimètre
E° :	Potentiel standard d'oxydo-réduction
ENH :	Electrode normal à hydrogène
eV :	Electron-volt
g:	Gramme
kJ :	Kilojoule
L :	Litre
m :	Mètre
mg :	Milligrams
min :	Minute
Mol :	Mole
nm :	Nanomètre
tr :	Tour
V :	Volt

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution de l'eau, elle a eu pour but d'examiner la dégradation photocatalytique de l'antibiotique ciprofloxacine en solution aqueuse, en présence d'un oxyde de fer naturel (hématite) et l'eau oxygénée (H_2O_2). L'hématite naturelle a été activée par irradiation artificielle ultraviolette (UVC). Dans le but d'optimiser les paramètres photocatalytiques, Une technique du screening, par le plan factoriel fractionnaire permet de planifier les essais. Les cinq paramètres sélectionnés sont la concentration du ciprofloxacine (CIP), la concentration de H_2O_2 , la dose de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), le pH et la température de la solution. La conception centrale composite (CCD) employée pour modéliser une surface de réponse de second ordre. Les effets de la [CIP], [H_2O_2], la concentration de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la température sur l'efficacité de dégradation a été évaluée. Le taux de dégradation augmente en fonction de [H_2O_2]. Le peroxyde d'hydrogène réduit la recombinaison des paires électron-trou en piégeant les électrons de la bande de conduction. Le taux d'abattement maximal de dégradation de CIP est de 91,9 %, et est obtenu dans l'essai N° 18, dans les conditions expérimentales de $[\text{CIP}]_0 = 125 \text{ (mg. L}^{-1}\text{)}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05 \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$; $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0 = 1,2 \text{ (g. L}^{-1}\text{)}$; $\text{pH} = 5,8$; $T = 30^\circ\text{C}$.

Mots-clés : Antibiotiques, Photocatalyse hétérogène, radicaux hydroxyles, centrale composite (CCD)

Abstract

This study is part of the depollution of water, it aimed to examine the photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin in aqueous solution, in the presence of a natural iron oxide (hematite) and the hydrogen peroxide (H_2O_2). Hematite has been activated by artificial ultraviolet (UVC) irradiation. In order to optimize the photocatalytic parameters, a screening technique, by the fractional factorial plan, makes it possible to plan the tests.

The five parameters selected are the concentration of ciprofloxacin (CIP), the concentration of H_2O_2 , the dose of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), the pH and the temperature of the solution.

The composite central design (CCD) employed to model a second-order response surface. The effects of [CIP], [H_2O_2], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ concentration and temperature on the degradation efficiency was evaluated. The rate of degradation increases as a function of [H_2O_2]. Hydrogen peroxide reduces the recombination of electron-hole pairs by trapping electrons from the conduction band.

The maximum CIP degradation reduction rate is 91.9%, is obtained in test N° 18, under the experimental conditions of $[CIP]_0 = 125$ (mg. L⁻¹); $[H_2O_2]_0=0.05$ (mol.L⁻¹); $[Fe_2O_3]_0 = 1.2$ (g.L⁻¹); pH=5.8; T = 30°C.

Keywords: Antibiotic, Heterogeneous Photocatalysis, Hydroxyl Radicals, central composite design.

ملخص

هذه الدراسة هي جزء من إزالة تلوث المياه ، وتهدف إلى فحص التحلل الضوئي للمضاد الحيوي سيبروفلوكساسين في محلول مائي ، في وجود أكسيد الحديد الطبيعي (الهيماتيت) وبيروكسيد الهيدروجين (H₂O₂). (UVC) من أجل تحسين معلمات التحفيز الضوئي ، تتيح تقنية الفرز ، من خلال خطة العوامل الجزئية ، التخطيط للاختبارات. المعلمات الخمسة المختارة هي تركيز سيبروفلوكساسين (CIP) ، تركيز H₂O₂ ، جرعة الهيماتيت (α-Fe₂O₃) ، ودرجة الحموضة ودرجة حرارة المحلول.

يستخدم التصميم المركزي المركب (CCD) لنمذجة سطح استجابة من الدرجة الثانية. تم تقييم تأثيرات [CIP] ، [H₂O₂] ، تركيز α-Fe₂O₃ ودرجة الحرارة على كفاءة التحلل. يزداد معدل التحلل كدالة ل [H₂O₂] . يقلل بيروكسيد الهيدروجين من إعادة تركيب أزواج ثقب الإلكترون عن طريق محاصرة الإلكترونات من نطاق التوصيل. الحد الأقصى لمعدل خفض التحلل CIP هو 91.8% ، ويتم الحصول عليه في الاختبار رقم 18 ، في ظل الظروف التجريبية لـ

$$T = 30^{\circ}C ; pH = 5,8 ; [H_2O_2]_0=0,05(mol. L^{-1});[Fe_2O_3] = 1,2 (g. L^{-1});[CIP]_0 = 125 (mg. L^{-1})$$

الكلمات الدالة مضاد حيوي، التحفيز الضوئي غير المتجانس، جذور الهيدروكسيل، تصميم مركب مركز.

Introduction générale

L'eau est un élément classé comme étant une source de vie et est depuis toujours une richesse irremplaçable. De plus, l'eau joue un rôle crucial dans le développement économique et social. Ainsi, sa gestion de manière durable est devenue aujourd'hui indispensable. La qualité de l'eau est par ailleurs affectée par des applications industrielles, agricoles et domestiques qui ont une immense influence sur la détérioration de cette ressource. En effet, des polluants émergents n'ont cessés d'être émises dans l'environnement et peuvent devenir une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine.

Les composés pharmaceutiques déversés dans l'environnement, sous la forme des principes actifs non modifiés, est connue depuis les premières études sur quelques composés dans les effluents des stations d'épuration ou les milieux aquatiques. Ces dernières années, de plus en plus d'antibiotiques ont été utilisés et leur présence dans le milieu aquatique est considéré comme un problème environnemental émergent. De nombreux antibiotiques prescrits ne sont que peu « absorbés » par l'organisme : 30 à 90 % de la dose de composé prescrite peut ainsi être rejetée dans les eaux usées via l'urine du patient [1]. Certains de ces antibiotiques sont peu biodégradables : par exemple la ciprofloxacine. D'autres se dégradent plus rapidement mais sont aussi considérés comme des polluants persistants car ils sont introduits en continu dans l'environnement, en raison de leur forte consommation. La présence de cette gamme de composés dans l'environnement rend la problématique de traitement des eaux plus complexe, car elle devient un enjeu multidimensionnel faisant intervenir divers acteurs des différents secteurs de l'état [2].

Les stations d'épuration des eaux (STEP) représentent la dernière barrière entre les eaux usées et les rivières. Une des solutions peut donc consister à mieux traiter les eaux usées dans ces usines afin d'éliminer les résidus de médicaments et ne plus les rejeter dans les milieux aquatiques. Une fois que les eaux ont été traitées de façon classique, un traitement supplémentaire peut être appliqué afin d'éliminer les micropolluants (= polluants susceptibles d'avoir une action toxique à des concentrations infimes) dont les résidus de médicaments. Ce traitement supplémentaire s'inspire des techniques de potabilisation, on peut citer : ozonation, l'ultrafiltration, l'adsorption dans ce cas, les polluants sont piégés par le matériau solide, l'adsorbant. C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques toxiques que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) ont vu le jour [3].

À cet effet, l'objectif et l'originalité principal de ce travail est de tester l'hématite naturelle comme photocatalyseur hétérogène pour la photodégradation d'un antibiotique en solution aqueuse.

L'antibiotique choisi comme modèle dans cette étude est la ciprofloxacine (CIP). En effet, La consommation excessive de l'CIP, sa faible dégradation métabolique, son activité pharmacologique, sa toxicité qui peut affecter le développement et la croissance des microorganismes sont toutes des caractéristiques qui font de cet antibiotique un micropolluant modèle. La planification d'expériences est choisie comme méthodologie expérimentale pour réaliser une bonne partie de ce travail. Le choix judicieux des paramètres à étudier et leur domaine, est une étape importante, car le nombre d'expériences peut être sensiblement réduit. La méthodologie des surfaces de réponse (en anglais : Response surface methodology : RSM) est un ensemble de méthodes statistiques et mathématiques utilisées pour développer une relation fonctionnelle entre une réponse d'intérêt et un certain nombre de variables d'entrée.

Ce travail de mémoire présente dans ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre comprend la synthèse bibliographique subdivisée en trois parties, la première partie de ce chapitre a pour objectif d'introduire la problématique des polluants émergents, en se focalisant sur les antibiotiques, la ciprofloxacine, en mettant en exergue les effets négatifs de leur présence dans l'environnement. La deuxième partie est consacré à la présentation des différents procédés d'élimination et dégradation des ces polluants. Le procédé d'oxydation avancé concerné par cette étude à été présenté à savoir la photodégradation. Un bref exposé sur l'hématite naturelle utilisé comme photocatalyseur dans cette étude. La troisième partie porte sur la présentation de la méthodologie expérimentale adoptée, qui est les plans d'expériences, plus précisément les plans de criblages, le plan factoriel fractionnaire, ainsi que les surfaces de réponses de type centrale composite et les utiles statistiques pour la validation des résultats.

Le deuxième chapitre est consacré aux « Matériels et méthodes ». Dans ce chapitre, les différentes techniques de caractérisation de l'hématite naturelle, le mode opératoire suivi dans cette étude, le matériel utilisé, ainsi que les protocoles expérimentaux employés pour le suivi des rendements d'élimination et de dégradation ont été présentés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats des travaux réalisés et de leur analyse et discussions. En exposant tout d'abord les résultats de caractérisation de l'hématite naturelle. Ensuite, les résultats des plans d'expériences appliqué, criblage les paramètres significatifs, modélisation et optimisation ont été présentés et discutés. Le mémoire s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives que nous jugeons intéressantes pour compléter cette étude.

Chapitre I : Synthèse bibliographie

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la problématique des polluants émergents. Les voies d'entrée de ces contaminants dans l'environnement, les niveaux de concentration rencontrés dans les milieux récepteurs, ainsi que les effets probables que ces composés peuvent avoir sur les êtres vivants sont présentés. Pour la plupart des polluants émergents, il existe peu de données relatives à l'évaluation des risques pour la faune et l'Homme. Il est aussi difficile de prédire leur devenir dans l'environnement aquatique. Le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement de ces molécules s'est donc récemment accru. Pour limiter le rejet des polluants émergents, une solution serait l'utilisation de traitement additionnel tel que la photo dégradation. Ce procédé est étudié dans ce travail de mémoire a pour objectif de développer des procédés photocatalytiques mettant en œuvre de l'hématite brute rendu actif sous irradiations artificielle UVC.

I.2. Mise en contexte et problématique sur les polluants émergents

La pollution des cours d'eau et de l'environnement en général est un sujet préoccupant depuis longtemps et qui ne cesse de prendre de plus en plus d'ampleur dans le monde actuel.

Les polluants émergents (PE) ont suscité de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des agences publiques par le potentiel de leurs effets éco toxicologiques à faibles concentrations.

Malgré les différentes mesures prises en vue de protéger la qualité de l'environnement aquatique, la plupart de ces substances tendent à persister et peuvent être relarguées pendant longtemps dans l'environnement. Aussi, la plupart de ces substances se retrouvent dans un éventail d'environnement aquatique (exemples : rivières, lacs, océans) dans lequel les processus physiques, chimiques et biologiques régissant leur transport et leur transformation restent encore mal connus. La nécessité et le besoin de surveiller les polluants émergents, dans les effluents et les boues d'épuration d'eaux usées, dans les lixiviats de sites d'enfouissement et dans les eaux réceptrices situées en aval des stations d'épuration des eaux usées (STEP) [1].

I.2.1. Polluants émergent

Le terme « polluants émergents » est aujourd'hui largement répandu et permet de désigner une partie du nombre grandissant de substances chimiques utilisées dans la vie courante et dans des applications industrielles, agricoles, sanitaires, etc.

Dans un sens plus large, les polluants émergents peuvent être classés selon les critères suivants : (i) pas nécessairement un nouveau composé, (ii) un composé qui existe depuis longtemps dans l'environnement mais dont la présence n'a été détectée que récemment et dont l'importance commence à être reconnue, et (iii) un composé connu de longue date dont les effets négatifs potentiels sur l'homme et l'environnement n'a été réalisé que récemment. De manière générale, la classification des polluants émergents se fait selon plusieurs catégories : les substances pharmaceutiques, les produits chimiques industriels et domestiques, les produits de dégradations (de produits pharmaceutiques, industriels, domestiques), tel qu'il est présenté dans le tableau (I.1) [4].

Tableau I.1. Classe de polluants émergents [4].

Groupe	Composés
Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques	Triméthoprime, érythromycine, lincomycine, Sulfaméthoxazole
Analgésiques, Anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène
Médicaments psychotiques	Diazépam
Régulateurs de lipide β - bloquants	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique Métoprolol, propanolol, timolol
Stéroïdes et hormones	Œstradiol, œstrone, œstriol, diéthylstilbestrol
Produits à usage ménager	
Parfums	Polycyclique, macrocyclique
Produits solaires	Benzophénone, méthylbenzylidène
Insecticides	N,N-diéthyltoluamide
Antiseptiques	Triclosan, chlorophène
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

I.2.2. Substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques font partie du groupe des contaminants émergents du fait de leur intérêt récent dans les études environnementales comparativement à des polluants étudiés depuis plus longtemps tels que les pesticides. Elles correspondent aux principes actifs des médicaments et, à ce titre, sont responsables des propriétés pharmacologiques des médicaments. Ce sont donc des molécules biologiquement actives qui peuvent agir sur les organismes vivants présents dans les écosystèmes impactés. L'origine des substances pharmaceutiques dans l'environnement est variable mais les principales sources sont liées à leur utilisation en médecine humaine ou vétérinaire. Une fois consommées, les substances pharmaceutiques sont excrétées dans les urines ou les fèces et se retrouvent dans les eaux usées (consommation humaine) ou dans les déchets d'élevage (consommation vétérinaire). Dans le premier cas, elles peuvent être rejetées directement dans le milieu, ou indirectement, avec les eaux usées traitées ou les boues résiduaire, après traitement dans les stations d'épuration (STEP). Dans le deuxième cas, elles atteignent directement le milieu lorsque les animaux sont élevés en prairie ou indirectement lorsque les déchets d'élevage sont épandus sur les sols agricoles pour les fertiliser.

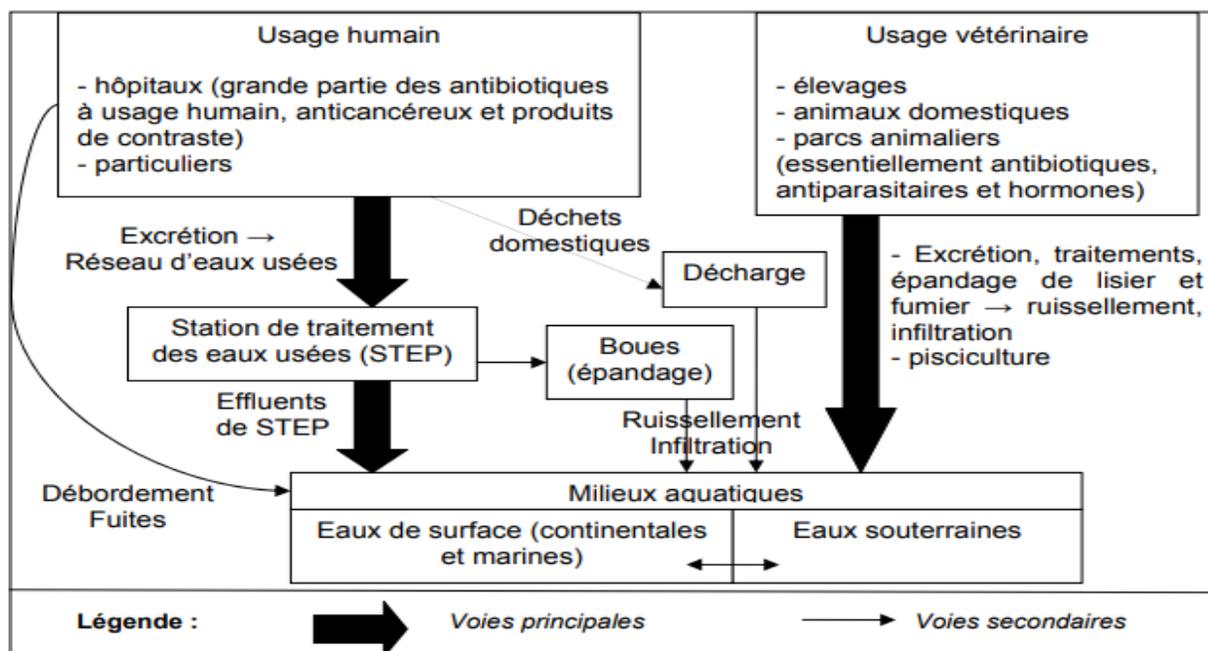


Figure I.1. Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.

I.2.3. Ciprofloxacine

D'après les données bibliographiques préexistantes, les médicaments ayant une présence avérée dans les écosystèmes présentent un problème croissant de résistance bactérienne en particulier avec les fluoroquinolones.

La ciprofloxacine, qui appartient à la famille des fluoroquinolones, représente une classe importante d'antibiotique utilisée largement pour de nombreuses affections bactériennes chez l'animal. En effet, la ciprofloxacine est par exemple utilisée pour lutter contre les infections urinaires et broncho-pulmonaires, les dysenteries sinusites et les otites.

I.2.4. Comportements acido-basiques de l'antibiotique Ciprofloxacine

L'étude de l'effet de pH sur la ciprofloxacine montre que ce médicament peut se présenter sous quatre formes distinctes : cationique, neutre, anionique et zwitterionique. La figure I.2 nous renseigne sur les différentes formes prédominantes de cet antibiotique en fonction du pH de la solution aqueuse [5].

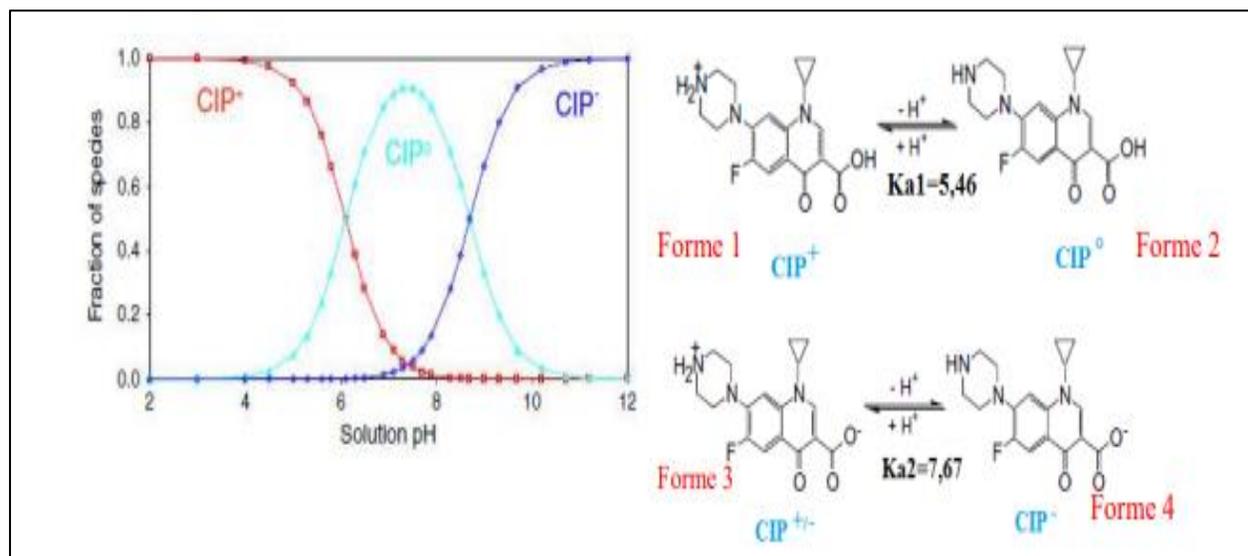


Figure I.2. Formes chimiques de ciprofloxacine à différentes valeurs de pH [5].

Cette figure nous permet de constater qu'à des valeurs de pH < pKa₁, la forme cationique de la ciprofloxacine (Forme 1) est prédominante, tandis que celles comprises entre pKa₁ et pKa₂ (pKa₁ < pH < pKa₂), les formes neutre et zwitterionique sont prédominantes (Formes 2 et 3). En fin pour des valeurs de pH supérieures à pKa₂, la forme anionique est prédominante (Forme 4).

I.3. Impact environnemental et sanitaire des polluants pharmaceutiques

Les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations variables allant de l'ordre du ng.L⁻¹ au µg.L⁻¹. Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux (médicaments), par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges.

La présence des contaminants pharmaceutiques dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. En conséquence, il en résulte des rejets dans les eaux de surface (effluents urbains, d'activité de soins, élevages industriels au travers des stations de traitement pour les rejets ponctuels, d'assainissements non collectifs pour les rejets diffus) et dans les sols (médicaments non utilisés [MNU], non collectés, ou résultant des installations de stockage de déchets non dangereux [ISDND], des déjections et épandage des boues d'épuration, des fumiers et lisiers). Les résidus de médicaments rejoignent ainsi les eaux de surface et souterraines, susceptibles d'être utilisées dans les usines de potabilisation et de devenir une eau destinée à la consommation humaine.

Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Les études de toxicité les plus rencontrées, citées par la littérature [6] [7] sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Elles sont réalisées in vivo, chez l'animal à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires. Le tableau I.2 représente quelques exemples d'effets avérés des polluants émergents.

Tableau I.2. Exemple d'effets avérés des pollutant émergents.

Produits	Effets	Organismes	Références
Anti-inflammatoires (ibuprofène,diclofenac)	Cytotoxicité inhibition de la bioluminescence	Truite arc en ciel Vibrio Fischeri	[7] [8]
Antibiotique(tétracycline)	Inhibition de la Croissance	Algues	[9]
Produits industriels (BspHénol A)	Perturbateur endocrinien : baisse de la qualité du sperme, développement du cancer de sein et de la prostate etc.	Rat, souris, cellules	[10][11]
Hormone stéroïde (17β-œstradiol)	Perturbateur endocrinien : Baisse de fécondité, effet sur la différenciation sexuelle.	Poissons	[12]

I.4. Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux

La présence des médicaments et de leurs résidus dans l'environnement provient de leur fabrication (rejet industriel), de leurs usages humains et vétérinaires (rejet du métabolisme) et les excréctions liées à leur métabolisation incomplète.

Malgré l'amélioration des techniques de quantification des résidus de médicaments, l'efficacité réelle de leur élimination par les STEU reste complexe à quantifier de manière rigoureuse. Cette efficacité est, d'une part, fonction des molécules, de la taille de la STEU et des procédés mis en œuvre, mais également des mécanismes (physiques, métaboliques) mis en jeu : oxydation, biodégradation, biotransformation, réduction, sorption, transformation de la molécule mère en molécules-filles (métabolites) ou de phénomène de déconjugaison des molécules au sein de la chaîne de traitement [13].

Les STEU sont en effet conçues pour abattre la matière organique principalement carbonée, puis azotée et phosphorée, à des concentrations de l'ordre de la dizaine à centaine de mg/L, tandis que les résidus de médicaments, représentent un large spectre de molécules dont les concentrations varient de 10^{-3} à 10^{-6} mg.L⁻¹ et revêtent des propriétés de solubilité, volatilité, sorption, biotransformation, polarité et stabilité très différentes [14].

Les efficacités des STEU ne sont pas systématiquement définies car régies par différents phénomènes (sorption, dégradation, volatilisation, etc.) dont les potentialités rapportées à un composé sont décrites par différents paramètres : la rétention de certaines molécules est donnée par certains auteurs comme importante (diclofénac, énalapril), ou variable (fluoroquinone, tétracycline, bêta-bloquants, antidiabétiques, hydrochlorothiazide, sulphonamide, analgésique, etc.).

Pour certaines, apparaît même une augmentation des concentrations de la molécule par déconjugaison (carbamazépine, benzodiazépine, thriméthoprime) [15].

La grande majorité des stations d'épuration sont constituées d'une suite d'opération unitaire dont le cœur est un procédé biologique fondé sur la transformation de la pollution soluble en pollution solide (les boues), séparée par décantation, déshydratée et évacuée, soit en valorisation agricole (retour au sol), soit en valorisation thermique (incinération).

Une chaîne de traitement classique de traitement des eaux usées est composée de prétraitements (dégrilleur, dessableur, dégraisseur), d'un traitement primaire (généralement décanteur), d'un traitement biologique à boue activée à l'oxygène, d'un traitement de séparation par clarification secondaire et plus spécifiquement rarement, de traitements tertiaires ou de finition qui peuvent être globalement classées dans les trois sous-catégories, à savoir : les traitements biologiques, les procédés d'oxydation avancés (POA) et les technologies à changement de phase. Les POA utilisent la réactivité élevée des radicaux HO° dans les réactions d'oxydation, qui sont capables de réaliser la minéralisation des polluants. Les technologies à changement de phase sont les processus où les contaminants sont transférés d'une phase à une autre, les principaux exemples comprennent les processus d'adsorption et les techniques membranaires. La figure (I.2) résume les technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usées [16].

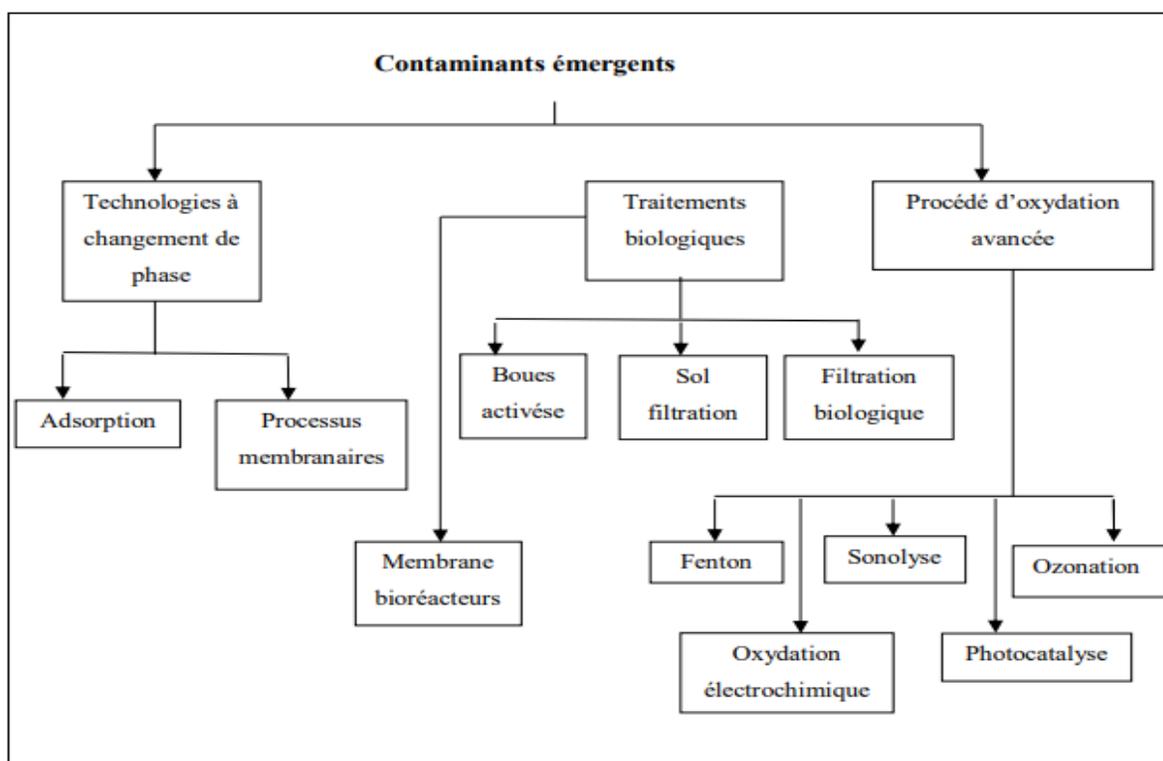


Figure I.3. Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usées [16].

I.5. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée et la photodégradation

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés d'oxydation physico chimique qui permettent la destruction des polluants cibles. Leur objectif est la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO₂, eau H₂O et éléments inorganiques (acides minéraux) [17]. Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POAs sont les HO•, HO₂• et O₂•-. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de ces radicaux reste le radical hydroxyle HO•, qui est un puissant oxydant non sélectif possédant une durée de vie très courte ($\approx 10^{-9}$ s) et un très fort potentiel standard ($E^{\circ}_{HO^{\bullet}/H_2O} = 2,81$ V/ENH) comme en atteste le tableau (I.3). Il est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants, et de désactiver les bactéries [18]. Ce radical libre à un potentiel d'oxydo-réduction élevé et une nature non sélective pour la plupart des contaminants organiques non toxiques [19], peut-être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, HO-OH, ou à partir de molécules d'eau irradiées.

Tableau I.3. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [20].

Couple redox	Réaction	Potentiel (V/ENH)
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2Cl ⁻	1,36
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2Br ⁻	1,06
I ₂ /I ⁻	I ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2I ⁻	0,53
HO• /H ₂ O	HO• + H+ e ⁻ → H ₂ O	2,81
O ₃ /O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,07
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
HClO/Cl ⁻	HClO + H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ⁻ + 2H ₂ O	1,49
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ + e ⁻ → ClO ₂ ⁻	0,95
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻	2,05

Le radical hydroxyle (HO•) est de nature instable, c'est pourquoi, pour les applications de traitement des eaux usées, le H₂O₂ disponible dans le commerce est utilisé comme source de production de HO•. C'est l'un des oxydants les plus propres et les plus idéaux pour la dégradation des colorants et des contaminants organiques présents dans les effluents [21].

I.5.1. Réactivité du radical hydroxyle

Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par trois mécanismes différents [22] :

- Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation).



- Transfert électronique. Ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule. Ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



En outre, l'oxydation des molécules organiques par des radicaux HO[•] se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R[•] qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.



- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.



I.5.2. Photocatalyse hétérogène

En photocatalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits. Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur appelé photocatalyseur. Ce dernier possédant une bande d'énergie interdite, qui se trouve entre deux

bandes d'énergies, une bande complètement remplie (gamme d'énergie inférieure), appelée « bande de conduction ».

Le semi-conducteur subit une excitation par rayonnement qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-). Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou "gap", bien souvent des oxydes ou des sulfites (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.)[1].

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite de critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation lumineuse.

I.5.3. Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L'hématite est l'un des principaux minerais de fer. Cette roche possède une dureté qui peut aller de 5,5 à 6,5 selon la famille à laquelle elle appartient. De couleur rouge, l'hématite est composée de fer III. La structure cristalline de l'hématite a été déterminée par Pauling et Hendricks en 1925. Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al_2O_3). La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe^{3+} occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O_2^- [23], (figure I.4). Les autres propriétés principales d'hématite sont résumées dans le tableau I.4.

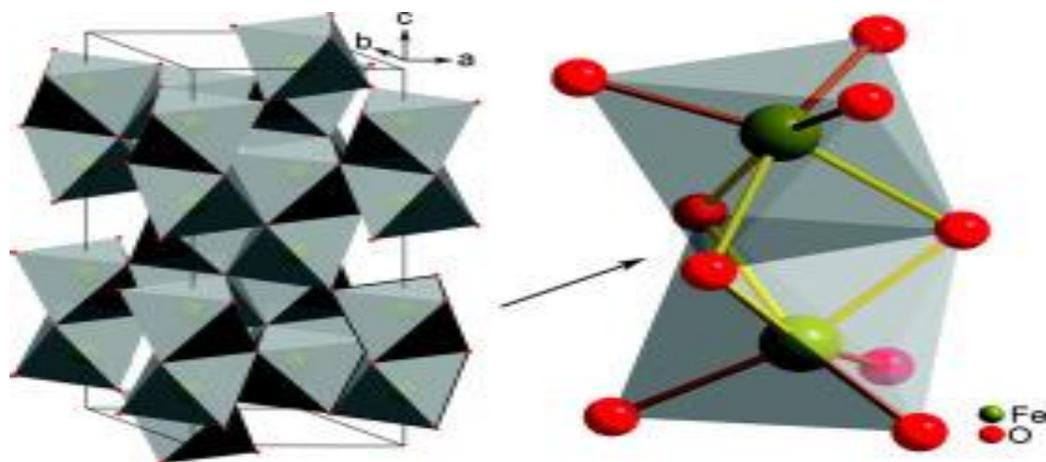


Figure I.4. Structure de l'hématite et de la goéthite [23].

Tableau I.4. Propriétés générales de l'hématite [23].

Nom du minérale	Hématite
Formule chimique	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Couleur	Rouge
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	10 - 90
Structure cristalline	Hexagonale (rhombohédrique)
Dimension de cellule unitaire (nm)	a= 0,50356, c= 1,37489
Unités de formule /maille	6
Occupation octaédrique	2/3
Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5,26
Dureté	6,5
Produit de solubilité ($\text{p Fe}^{+3} \text{ pOH}$)	42,2-43,3
Énergie libre standard de formation ΔG_f^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-742,7

L'hématite présente une propriété très intéressante est la photoréactivité, peut agir comme semiconducteur et en même temps elle contient une grande quantité de fer, qui est avérée être photosensible et peut produire des espèces oxydantes réactives sous irradiation (figure I.5).

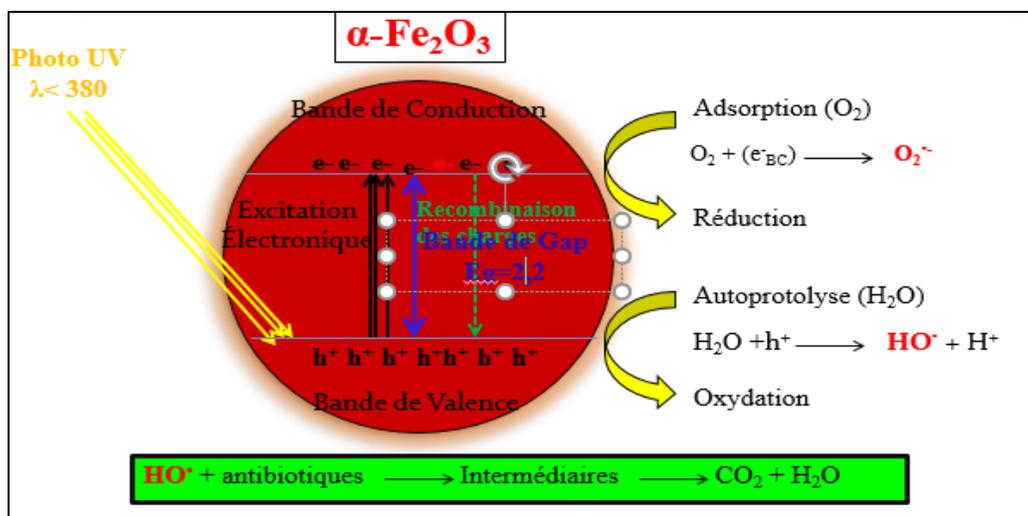


Figure I.5. Le processus de phot-excitation.

L'hématite est caractérisée par une bande gap de 2,2 eV. La génération des paires électron trou peut donc initiée par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 560 nm ce qui correspond à une illumination dans le visible.

Wang et al.[24] ont étudié la photodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par plusieurs oxydes de fer (α -FeOOH, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, γ -FeOOH). Les résultats ont montré que la photodégradation des HAP en utilisant ces oxydes de fer comme photocatalyseurs est due à l'oxydation par les radicaux hydroxyles formés. Cependant, aucune mise évidence n'a été établie pour le mécanisme initial de la dégradation du polluant. Il est nécessaire de mentionner que les mécanismes possibles impliqués dans la dégradation photocatalytique d'un polluant avec les oxydes de fer dépendent fortement de la structure chimique de ce polluant [25] [26].

I.5.4. Photo réactivité de l'hématite Fe₂O₃ dans l'UV et le visible

Les propriétés optiques d'absorption de l'hématite passent par celle de sa structure électronique. La structure électronique des cations Fe³⁺ composant l'hématite est [Ar] 3d⁵.

Dans l'atome isolé non lié, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés. Ces orbitales se trouvent donc toutes au même niveau d'énergie. Lorsque l'atome est placé dans un environnement octaédrique, les six ligands (O₂⁻ dans le cas de l'hématite) créent un champ électrostatique entraînant une levée de dégénérescence des orbitales 3d.

La structure électronique des ligands O₂⁻ est [He] 2s²2p⁶. Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe³⁺.

Il en découle que la bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur.

La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction serait de 2,2 eV à (564 nm). L'absorption à cette longueur d'onde serait faible car elle implique une transition localisée interne au fer de type d-d interdite. Des transitions plus intenses de type transfert de charge entre les orbitales non liantes de l'oxygène et les orbitales du fer ont également lieu. L'hématite est caractérisée par une bande gap de 2,2eV.

La génération des paires électron-trou peut donc être initiée par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 560 nm ce qui correspond à une illumination dans le visible.

Le radical hydroxyle est un oxydant agressif capable de dégrader différentes molécules organiques par destruction de liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène.

I.6.Méthodologie des plans d'expérience

La méthodologie des plans d'expériences correspond à une série d'essais définis à partir d'une stratégie optimale permettant la prédiction d'une réponse avec le minimum d'erreurs et un minimum d'essais sur la base d'un modèle postulé. La répartition des essais n'est pas une sélection au hasard ou à l'intuition ; elle respecte des critères statistiques.

Un plan d'expérience (PE) est un objet mathématique présenté sous forme de matrice comportant autant de colonnes que de facteurs (n), et autant de lignes que d'expériences (N), de niveaux ou de modalités retenus pour l'expérimentation. La réalisation d'un plan revient à déterminer la valeur de la fonction réponse (y) pour ces N configurations. Une relation de modélisation en est alors déduite.

Parmi les objectifs de l'application d'un PE :

- Détermination des conditions opérationnelles optimales pour un système donné ;
- Réduction du nombre d'essais, donc minimiser les dépenses ;
- Identifier les facteurs les plus influents, les interactions éventuelles entre les facteurs.

I.6.1. Définition

I.6.1.1. Facteur

En général, au lieu de variable, on utilise facteur. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, il peut avoir une relation directe avec le phénomène étudié.

I.6.1.2. Réponse

Une réponse expérimentale ou variable dépendante, est une manifestation mesurable que l'on observe lorsqu'on fait varier les facteurs étudiés. L'ensemble des réponses forme la surface de réponse [27].

I.6.1.3. Erreur

Variation non expliquée d'un ensemble d'observations [27].

I.6.1.4. Interaction

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre « m » une interaction entre m facteurs [27].

I.6.1.5. Domaine expérimental et domaine d'étude

Le domaine expérimental est l'espace défini par la variation des facteurs quantitatifs et/ ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Un domaine d'étude est défini comme l'ensemble de tous les points de la surface de réponse délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur ; c'est donc un espace m-dimensionnel.

I.6.1.6. Variables codées et variables naturelles

Les variables naturelles « xi » sont les valeurs qui correspondent à chaque niveau d'une variable explicative. Pour comparer les effets des variables naturelles sur la réponse, il est nécessaire de les remplacer par les variables codées « Xi » qui sont sans unité.

I.6.1.7. Matrice d'expérience

Matrice d'expérience est un tableau de n lignes et k colonnes, regroupant les conditions expérimentales d'un plan d'expériences. n et k correspondent, respectivement, au nombre d'expériences et au nombre des variables codées.

I.6.1.8. Courbes d'iso réponses

Après la détermination du modèle et la vérification de sa validité, les courbes d'iso réponses peuvent être tracées à l'intérieur du domaine expérimental.

Ces courbes représentent des plans pour surfaces de réponse, c'est à dire la représentation graphique des résultats (modèle estimé) pour pouvoir déterminer les optimums.

I.6.2. Types des plans d'expériences

L'utilisation d'un plan d'expérience donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation. Il existe différents types de plans d'expériences, on cite les plans utilisés dans notre étude :

I.6.2.1. Plans factoriels fractionnaires

Les plans factoriels fractionnaires sont conçus pour réduire le nombre d'essais demandés par la mise en place d'un plan complet. Cette catégorie de plans se caractérise par la superposition des effets et des interactions, du plan complet d'où le plan fractionnaire est extrait.

Cette superposition s'appelle contraste. Ainsi on parle de plan 2^{k-p} (p entier) pour illustrer un plan fractionnaire issu d'un plan complet 2^k .

L'interprétation des plans fractionnaires dépend essentiellement du choix de p. Plus ce paramètre est grand, plus le nombre d'essais diminue, mais plus le risque d'avoir des difficultés d'interprétation des résultats augmente.

Ainsi, il est nécessaire d'évaluer les risques et de choisir le plan fractionnaire le plus facile à interpréter. L'interprétation correcte des résultats d'un plan fractionnaire, nécessite l'usage de la théorie des aliasses [28].

I.6.2.2. Plans pour surfaces de réponses

Les plans pour surfaces de réponses sont utilisés pour optimiser un procédé. Ils découlent des plans factoriels à deux niveaux, dans lequel on ajoute des points supplémentaires, si on soupçonne des courbures dans la surface de réponse.

Il existe trois types de plans pour surfaces de réponses, plans de Box-Behnken, les plans de Doehlert, et les plans centraux composites, dans la présente étude, nous avons appliqué ce dernier.

I.6.2.3. Plan central composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental, car il est basé sur un plan factoriel (2^k) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine d'étude). Il permet ainsi, à partir d'un plan factoriel, d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse. La partie centrale constituée par n_0 expériences au centre du domaine. Le nombre total de N essais à réaliser pour « k » facteur est donné par la relation suivante [29].

$$N=2^k +2 f+n_0 \quad (\text{eq.I.9})$$

I.6.3. Analyse statistique des résultats

Afin de vérifier si le modèle mathématique obtenu ajuste convenablement les résultats expérimentaux, une analyse statistique est effectuée, elle permet une meilleure visibilité des résultats d'essais, cette analyse peut être réalisée à l'aide de logiciels spécialisés.

L'analyse de la variance dans la littérature anglo-saxonne (analysis of variance) souvent abrégé par le terme ANOVA, propose des indicateurs numériques permettant de quantifier la qualité d'ajustement d'un modèle.

Ces techniques reposent sur :

I.6.3.1. Décomposition en sommes des carrés

Dans ce cas, les réponses calculées ou estimées s'écrivent \hat{Y}_i ; les réponses observées Y_i , la réponse moyenne observée \bar{Y} [28].

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination R^2 (eq.I.10) tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{eq.I.10})$$

I.6.3. 2. Estimation de la variance des résidus

La variance des résidus est la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les prévisions et les observations, c'est la valeur à minimiser dans le cadre d'une régression simple ou multiple. Le calcul de la variance résiduelle (ou carrés moyens résiduels) s'écrit comme suit (eq.I.11)[28].

$$\sigma^2 = \frac{\text{SCE}}{n-p} \quad (\text{eq.I.11})$$

Où

(n-p) : le nombre de degré de liberté.

SCE : la somme des carrés due à l'erreur :

$$\text{SCE} = \sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{eq.I.12})$$

I.6.3. 3. Test de Fisher-Snedecor

Le test de Fisher, ou test F, est un test d'hypothèse statistique qui permet de comparer deux variances sous forme de rapport, la valeur de ce rapport est ensuite comparée à une valeur critique déterminée à partir de la table de Fisher Snedecor, pour un risque « α » fixé par l'utilisateur. On calcule alors le ratio suivant, pour le facteur considéré :

$$F_{\text{obs}} = \frac{\text{SCE}}{\sigma^2} \quad (\text{eq.I.13})$$

Si le rapport F_{obs} est inférieur à la valeur critique on accepte l'hypothèse H_0 (hypothèse nulle) où la régression n'est pas significative ; sinon on accepte l'hypothèse H_1 (hypothèse d'alternative) donc la régression est significative [28].

I.7. Conclusion

Il ressort de cet aperçu bibliographique que les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L. L'élimination de ce type de polluants par plusieurs méthodes proposées dans la littérature est souvent inopérante. Les traitements conventionnels réalisés dans les stations d'épuration ne les éliminent pas complètement et ces composés sont alors rejetés dans l'environnement. Une technique de traitement adaptée aux polluants émergents doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation totale et ce, afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux. Donc, les procédés d'oxydation avancée (PAOs) représentent un puissant moyen pour la réduction de polluants réfractaires et/ou toxiques dans les eaux usées. Notre étude a été consacrée au traitement des polluants émergents pharmaceutiques par photodégradation, nous avons présenté dans ce chapitre des généralités sur le processus de photodégradation, ainsi que le photocatalyseur l'hématite brute. À travers ce qui a été présenté dans ce chapitre, il sera judicieux de tester la photodégradation d'un polluant pharmaceutique, antibiotique ciprofloxacine par l'utilisation de l'hématite brute non pas utilisée au préalable et en présence d'une irradiation artificielle UVC.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, le matériel utilisé ainsi que les méthodes expérimentales adoptées et appliquées, dans cette étude, sont présentés.

La première partie est consacrée à la présentation de l'hématite brute. Ce photocatalyser est ensuite caractérisé par différentes techniques, qui seront décrites au fur et à mesure.

La deuxième partie est consacrée à la présentation du protocole expérimental utilisé, les méthodes d'analyse du polluant sont décrites. Une technique du screening, par le plan factoriel fractionnaire permet d'avancer dans la compréhension du processus parce qu'elle nous permet la détection des facteurs qui ont ou non, une influence significative pour le procédé étudié.

Le processus d'optimisation des paramètres est une étape importante dans l'étude de l'efficacité de la photodégradation. Pour ce faire, le plan central composite, considéré comme une méthode de surface de réponse, est appliquée.

II.2. Polluant étudié

Diverses substances organiques nocives sont rejetées au cours des activités humaines. Le choix du polluant organique étudié dans ce travail s'est basé sur leur abondance, leur structure chimique et leur toxicité. En effet, la présence avérée de l'antibiotique ciprofloxacine (CIP) depuis ces dernières années dans les rejets liquides et dans les eaux de surfaces doit susciter notre intérêt car les stations d'épuration n'ont pas été conçues à l'origine pour traiter ce type de polluants.

Le polluant étudié dans ce travail est la ciprofloxacine (CIP), l'un des antibiotiques de la classe des fluoroquinolones largement utilisés dans le traitement des systèmes urinaire, digestif et respiratoire avec de bons résultats. Les principales caractéristiques de ce polluant sont regroupées dans le tableau (II.1). La structure développée du "Ciprofloxacine" est donnée par la figure (II.1).

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques de la ciprofloxacine

Propriétés	Ciprofloxacine (CIP)
Nom chimique	Acide 1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-yl-quinoline-3-carboxylique
Formule chimique	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	331,34
λ_{max}	275nm
pKa	$pK_{a1} = 5,9$ $pK_{a2} = 8,9$

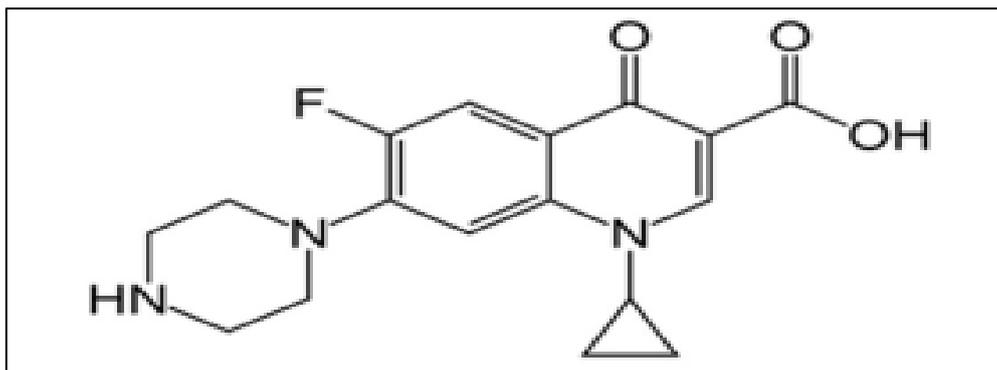


Figure II.1. Structure du l'antibiotique Ciprofloxacin (CIP).

II.3. Hématite (α - Fe_2O_3)

L'hématite est l'un des principaux minerais de fer le plus stable des oxydes de fer du point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et pression. C'est un photo corrosif résistant, abondant et non toxique. Les oxydes de fer sont utilisés dans le domaine cosmétique comme pigments dans divers produits. Il sont leurs propriétés optiques, dans le domaine de visible qui sont utilisées. Il est également utilisé pour décomposer l'eau en O_2 et H_2 par laser dont la longueur d'onde est de 355 nm. Le semi-conducteur Fe_2O_3 (figure II.2) est un matériau photocatalytique efficace car l'écart de la bande gap est de 1.9-2.2 eV. L'hématite est constituée uniquement d'ions oxygène O^{2-} et d'atomes de fer trivalent Fe^{3+} . Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} .



Figure II.2. Photo sur le minerais Hématite brute.

II.4. Caractérisation du photo catalyseur

Le minerai étudié est de couleur rouge, il provient du gîte de fer de de Béni Saf se trouve dans la région d'Oranaie, exactement située au Nord-Ouest de l'Algerie.

Pour pouvoir caractériser l'hématite nous avons utilisées plusieurs méthodes analytiques comme : diffraction des rayons X, fluorescence X, et par Spectroscopie Infrarouge (IR).

II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X ou radiocristallographie est une méthode non destructive largement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. L'analyse des hydrotalcites synthétiques est effectuées principalement par la méthode des poudres (Powder X-ray Diffraction PXRD). L'analyse DRX de l'échantillon hématite brute a été faite à température ambiante par l'utilisation d'un diffractomètre Bruker D8-500. La gamme de diffraction angulaire 2θ était entre 0 et 80° .

II.4.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives en chimie analytique.

Le minerai hématite utilisé comme semi-conducteur pour photodégradation de l'antibiotique ciprofloxacine a été caractérisés par spectroscopie infrarouge Shimadzu FTIR-8900.

Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante.

II.4.3. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g/g}$, car le spectre de fluorescence X obtenu dépend très peu de l'arrangement chimique des éléments. Son domaine d'investigation s'étend du Bore (N=5) à l'Uranium (N=92).

Les mesures sont effectuées avec un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'ondes « MAGIXpro », avec un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte également le logiciel d'analyse.

II.4.4. Zéro point de charge de l'hématite

Les dispersions de l'hématite brut sont d'abord agitées pour quelques minutes et leur pH est ajusté à partir de la valeur initiale (≈ 8) à une valeur désirée dans l'intervalle (2-11) par ajout de quantité bien déterminée de HCl ou de NaOH.

II.5. Protocol Expérimental

Les expériences de dégradation photocatalytique sont effectuées dans une chambre, constituée d'une feuille d'aluminium galvanisée de 35cm x 35cm x 30 cm, comprenant une lampe à mercure à basse pression TUV PL-L 16W/4P (UVC 15W) (Longueur : 410 mm), (Diamètre : 38 mm), installée dans la partie supérieure de la chambre. Le réacteur en verre, muni d'une double enveloppe dans laquelle circule l'eau de refroidissement, est placé sur un agitateur magnétique.

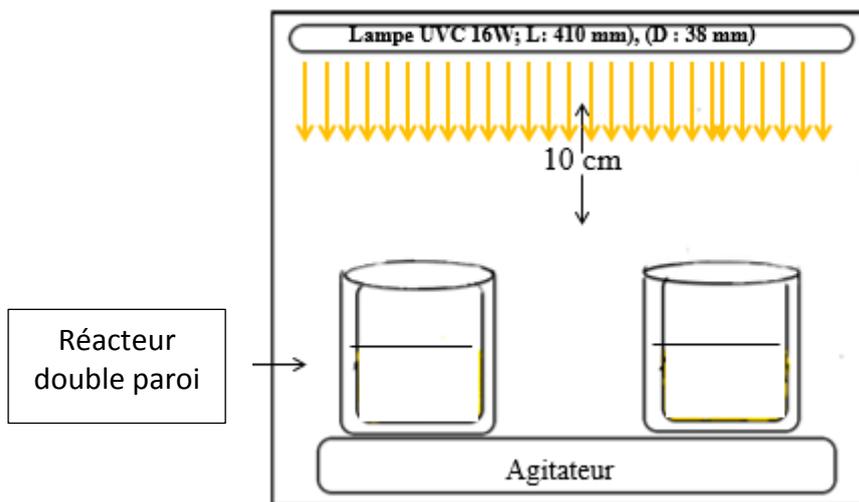


Figure II.3. Schéma du dispositif expérimental

II.6. Méthodes d'analyse utilisées

II.6.1. Analyses par spectrophotométrie UV-Visible

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration. Spectrophotométrie UV-visible pour le suivi de l'élimination de l'antibiotique, à un moment t donné, la concentration C_t est mesurée.

La valeur obtenue représente une concentration résiduelle par rapport à la concentration initiale C_0 . On symbolise par (%R) le taux de dégradation de l'antibiotique. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.6.2. Demande Chimique en Oxygène (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. Ce test est particulièrement utilisé pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique.

L'intérêt de la DCO réside dans la facilité de mise en œuvre de la méthode, dans sa normalisation (AFNOR T90-101).

Les échantillons sont prélevés au cours de l'irradiation à des intervalles de temps bien déterminés. Le sulfate d'argent est utilisé comme catalyseur d'oxydation quant au sulfate de mercure, il permet de complexer les ions chlorures. Le bichromate (solution de couleur orange) oxyde les composés organiques avec formation d'ions chromique (de couleur verte).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, la minéralisation des solutions est assurée par un bloc chauffant de modèle DR 2800 - Hach pendant 2h à 150°C. Mesurer la valeur de la DCO correspondante à chaque solution, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium 620 (nm).

La demande chimique en oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse du CIP. Afin de vérifier, si le polluant a subi une minéralisation partielle ou totale, la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels, contenant le polluant est suivie en fonction du temps. Elle est calculée à partir de la relation (eq II.1) :

$$\%DCO = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} * 100 \quad (\text{eq II.1})$$

II.7. Étude du criblage des facteurs

Pour planifier les essais, nous avons commencé par un plan de criblage, et ce afin d'identifier les effets principaux statistiquement significatifs, le rendement de dégradation $Y(\%)$ de l'antibiotique, est choisi comme réponse. Les cinq paramètres sélectionnés sont la concentration du ciprofloxacine (CIP) (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2), la dose de l'hématite (Fe_2O_3) (X_3), le pH (X_4) et la température de la solution (X_5).

Le domaine expérimental choisi pour chaque facteur étudié est donné dans le tableau (II.2).

Ces domaines de variation des variables sont fixés à la suite d'expériences préliminaires effectuées.

Tableau II.2. Domaines expérimentaux des facteurs.

Paramètres			Gammes	
			-1	+1
X ₁	[CIP] ₀	(mg.L ⁻¹)	25	125
X ₂	[H ₂ O ₂] ₀	(mol.L ⁻¹)	0	0,1
X ₃	[Fe ₂ O ₃]	(g.L ⁻¹)	0,4	2
X ₄	pH		2	11
X ₅	T	(°C)	20	40

En général, un plan de criblage met en évidence les paramètres pouvant influencer le système étudié, et permet de choisir ceux qui semblent le plus important pour une étude ultérieure.

Les résultats de cette étude permettent d'identifier les facteurs significatifs ayant des effets sur le rendement dans le champ expérimental choisi, et de ceux qui peuvent être négligés. Les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux sont fréquemment utilisés pour le criblage, une matrice factorielle fractionnaire à cinq paramètres $2^{5-1} = 16$ expériences est réalisée avec la résolution IV. La matrice définissant les conditions des expériences à cinq variables est présentée dans le tableau (II.3). L'analyse des résultats des plans factoriels fractionnaires réalisés est faite à l'aide du logiciel JMP.

Tableau II.3. Matrice expérimentale du plan factoriel fractionnaire $2^{5-1} = 16$

N° d'expérience	Variables codées					Variables réelles				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁ ([CIP] ₀) (mg. L ⁻¹)	X ₂ ([H ₂ O ₂] ₀) (mole. L ⁻¹)	X ₃ ([Fe ₂ O ₃]) (g.L ⁻¹)	X ₄ (pH)	X ₅ (T) (°C)
1	-	-	-	-	+	25	0	0,4	2	40
2	-	-	+	-	-	25	0	2	2	20
3	-	+	-	-	-	25	0,1	0,4	2	20
4	-	+	+	-	+	25	0,1	2	2	40
5	+	-	-	-	-	125	0	0,4	2	20
6	+	-	+	-	+	125	0	2	2	40
7	+	+	-	-	+	125	0,1	0,4	2	40
8	+	+	+	-	-	125	0,1	2	2	20
9	-	-	-	+	-	25	0	0,4	11	20
10	-	-	+	+	+	25	0	2	11	40
11	-	+	-	+	+	25	0,1	0,4	11	40
12	-	+	+	+	-	25	0,1	2	11	20
13	+	-	-	+	+	125	0	0,4	11	40
14	+	-	+	+	-	125	0	2	11	20
15	+	+	-	+	-	125	0,1	0,4	11	20
16	+	+	+	+	+	125	0,1	2	11	40

II.8. Application du plan central composite (symbolisé par CCD en anglais)

Lors de l'étude expérimentale, la variation des rendements de dégradation (% DCO) du CIP n'est pas toujours linéaire pour l'ensemble des facteurs étudiés, et il implique au minimum trois niveaux de variation des facteurs. Le plan central composite (CCD) est une matrice expérimentale très employée pour modéliser une surface de réponse de second ordre. Dans ce cas, chaque paramètre est étudié à trois niveaux différents (-1, 0, +1).

Dans le cas de ce plan, une équation polynomiale de second ordre (eq.II.2) est souvent utilisée dans les études d'optimisation des processus [30].

$$\hat{Y}_e = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (\text{eq. II.2})$$

Où Y_e est la réponse, b_0 est une constante (moyenne), b_i sont les coefficients linéaires, b_{ij} sont les coefficients d'interaction, b_{ii} sont les coefficients quadratiques, x_i et x_j sont les valeurs des variables codées.

Chaque paramètre peut être exprimé à la fois en valeur codée et en valeur réelle. Les plages et les niveaux des variables étudiées dans cette étude sont donnés dans le tableau (II.4). Il est à noter que le choix du nombre de niveaux de paramètres est lié aux informations disponibles sur les facteurs importants ou problématiques. Les paramètres choisis, dans le cadre de cette étude sont ceux issus de l'étude du criblage.

Les quatre paramètres sélectionnés sont la concentration de l'antibiotique [CIP] (X_1), la concentration [H_2O_2] (X_2), la dose de l'hématite (X_3) et la température (X_5). Dans le tableau (II.4), les niveaux bas (-1), les niveaux moyens (0) et hauts (+1) sont mentionnés pour les paramètres étudiés. Ces gammes de variation des variables sont fixées à la suite des expériences préliminaires effectuées.

Les gammes et les niveaux de ces paramètres sont représentés dans le tableau (II.4). Les intervalles de variables ont été obtenus à partir d'expériences préliminaires.

Tableau II.4. Valeurs réelles et niveaux codés des paramètres étudiés.

Paramètres	Niveaux			
	-1	0	+1	
[CIP] ₀ (mg.L ⁻¹)	X ₁	25	75	125
[H ₂ O ₂](mol.L ⁻¹)	X ₂	0	0,05	0,1
[Fe ₂ O ₃](g.L ⁻¹)	X ₃	0. 4	1,2	2
T(°C)	X ₅	20	30	40

Les conditions opératoires ainsi que les résultats des expériences, réalisées selon la matrice expérimentale, sont représentés dans le tableau (II.5) notons que chaque expérience a duré 60 min.

Tableau II.5. Matrice expérimentale du plan central composite (CCD).

N°exp.	Valeurs codées				Valeurs réelles			T(°C)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₅	X ₁ ([CIP] ₀) (mg.L ⁻¹)	X ₂ ([H ₂ O ₂] ₀) (mole. L ⁻¹)	X ₃ ([Fe ₂ O ₃]) (g.L ⁻¹)	
1	-	-	-	-	25	0	0.2	20
2	-	-	+	-	25	0	2	20
3	-	+	-	-	25	0,1	0.4	20
4	-	+	+	-	25	0,1	2	20
5	+	-	-	-	125	0	0.4	20
6	+	-	+	-	125	0	2	20
7	+	+	-	-	125	0,1	0.4	20
8	+	+	+	-	125	0,1	2	20
9	-	-	-	+	25	0	0.4	40
10	-	-	+	+	25	0	2	40
11	-	+	-	+	25	0,1	0.4	40
12	-	+	+	+	25	0,1	2	40
13	+	-	-	+	125	0	0.4	40
14	+	-	+	+	125	0	2	40
15	+	+	-	+	125	0,1	0.4	40
16	+	+	+	+	125	0,1	1.2	40
17	-	0	0	0	25	0,05	1.2	30
18	+	0	0	0	125	0,05	1.2	30
19	0	-	0	0	75	0	1.2	30
20	0	+	0	0	75	0,1	1.2	30
21	0	0	-	0	75	0,05	0.4	30
22	0	0	+	0	75	0,05	2	30
23	0	0	0	-	75	0,05	1.2	20
24	0	0	0	+	75	0,05	1.2	40
25	0	0	0	0	75	0,05	1.2	30
26	0	0	0	0	75	0,05	1.2	30

II.9. Conclusion

Le contenu de ce chapitre a permis de présenter les méthodes de caractérisations utilisées pour identifier le matériaux l'hématite brute.

Le protocole expérimental du procédé photodégradation est présenté. Plusieurs objectifs ont été fixés, ce qui généré une grande variété en terme méthodologie expérimentale ainsi qu'en terme d'analyse quantitative.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier, la dégradation par photocatalyse (UVC/Fe₂O₃/H₂O₂), du l'antibiotique ciprofloxacine (CIP) en présence du semi-conducteur, l'hématite brute (α -Fe₂O₃). Le procédé de photodégradation est influencé par plusieurs paramètres, tels que le pH, la concentration initiale du polluant, qui est le ciprofloxacine, la dose du photocatalyseur et la température du mélange réactionnel.

La méthodologie de la surface des réponses (RSM) est appliquée, il faut rappeler que cette méthodologie permet d'organiser les expériences, d'évaluer les effets des paramètres opérationnels individuels et de leurs effets d'interaction, et d'optimiser les paramètres, avec une réduction significative du nombre d'expériences.

III.2. Caractérisation de l'hématite brute

L'hématite est une espèce minérale composée d'oxyde de fer (III) de formule Fe₂O₃ avec des traces de titane Ti, d'aluminium Al, de manganèse Mn et d'eau H₂O. C'est le polymorphe α de Fe₂O₃, c'est un minéral très courant et abondant, de couleur brun à rouge.

Propriétés physiques : Dure, lourde, fragile, sans clivage. Opaque, à éclats métalliques, mais terreux pour les variétés compactes. Poussière rouge sang à brun rougeâtre. Infusible. Faiblement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

Tableau II.1. Caractéristiques physicochimiques de l'hématite brute.

La formule brute	α -Fe ₂ O ₃
Masse volumique	5,24 g.cm ⁻³
Température de fusion	1565° C
Solubilité	Insoluble dans l'eau Lentement soluble dans HCl

III.2.1. Diffraction des rayons X

L'analyse en diffraction des rayons X a permis l'identification des oxy-hydroxydes de fer dans l'échantillon. Ce diffractogramme X a été acquis sur les parties rouges des échantillons et préalablement triés de manière granulométrique afin de concentrer les oxy-hydroxydes de fer. La courbe (figure III.1) représente le résultat de la diffraction des rayons X sur la partie rouge de l'échantillon. Cette courbe indique la présence en grande majorité de l'hématite (H) et à l'états de trace de goethite (G), magnétite (M), greenalite (Gr).

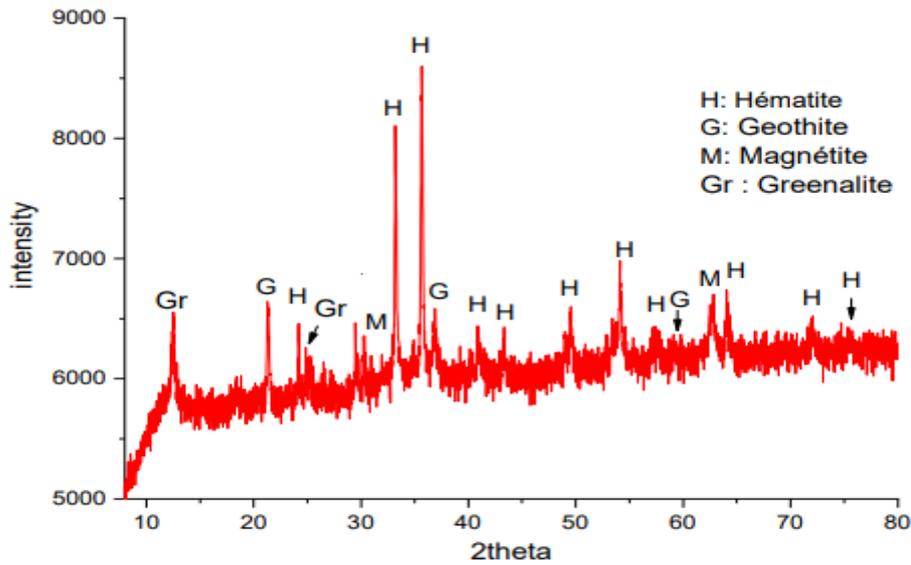


Figure III.1. Diffractogramme de rayons X de l'hématite brute.

III.2. 2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

La figure III.2 représente les spectres de la spectroscopie infrarouge (FT-IR) dans la gamme de nombres d'ondes ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) des deux échantillons ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

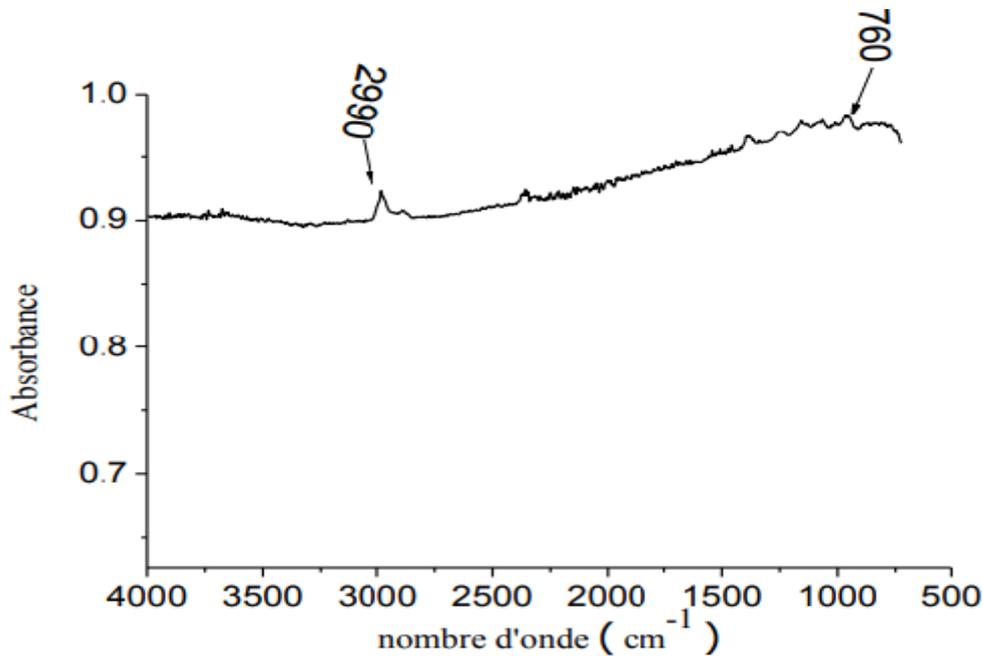


Figure III.2. Spectre infrarouge de l'hématite brute.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ montre l'apparition d'une bande située à 2990 cm^{-1} qui est caractéristique de vibration d'allongement et de flexion de la liaison O-H. Elle suggère la présence d'une très faible quantité d'eau libre et adsorbée sur la surface des échantillons. En outre, un pic à 760 cm^{-1} peut attribuer à l'étirement entre le fer et l'oxygène dans l'hématite brute ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

III.2.3. Analyse de la composition chimique de l'hématite brute

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau, de déterminer, les impuretés et les oxydes naturellement associés. Les résultats de l'analyse de l'argile sont représentés dans le tableau (III.2) :

Tableau III.2. Analyse chimique de l'hématite brute (% en poids).

Composant et le pourcentage % en poids							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Perte au feu
3,93	6,48	81,240	0,76	0,15	5,02	0,54	1,8

Les oxydes de Fer sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'hématite brute. Cela s'explique par la forte teneur en Fe₂O₃ (supérieure à 81%). D'après la littérature, le fer peut se trouver sous forme, d'oxydes tels que l'hématite (α -Fe₂O₃) et la maghémite (γ -Fe₂O₃) et/ou d'oxyhydroxydes, à savoir la goethite (FeOO α H).

Les teneurs en Al₂O₃ et TiO₂ sont, >6% et 5% respectivement, puis SiO₂ avec plus de 3%. L'analyse chimique de l'échantillon de l'hématite brute montre aussi une très faible teneur en monoxyde de magnésium MgO.

II.2.4. Zéro point de charge de l'hématite

Pour déterminer les propriétés de l'hématite brute, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface de l'hématite brute (figure III.3).

La présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut modifier ce potentiel de charges à la surface. Ici, il faut différencier entre le point zéro charge et le point isoélectrique, le point isoélectrique (PIE) représente les charges de la surface externe des particules, alors que le point zéro charge (PZC) varie selon la charge nette de la surface totale (interne et externe).

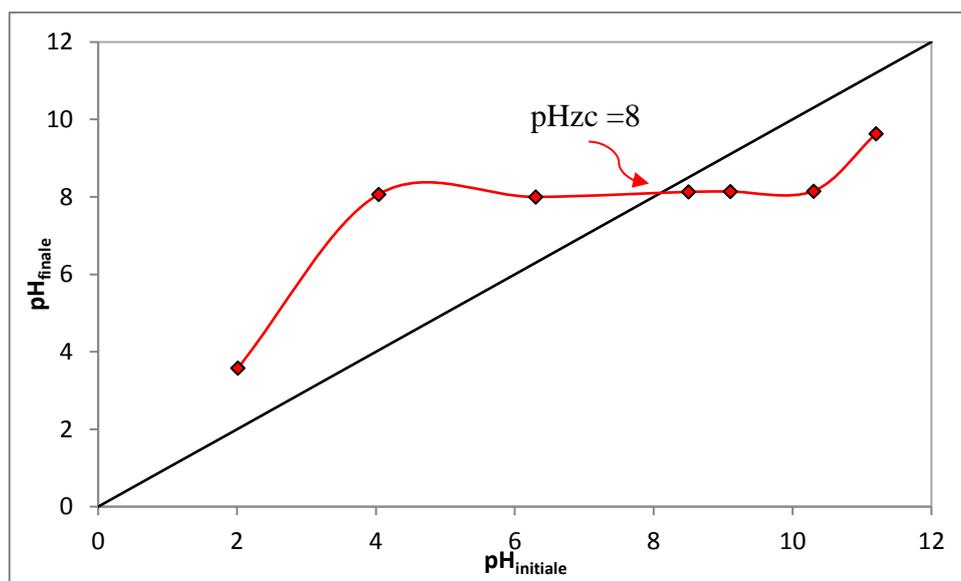


Figure III.3. Détermination de pH_{PZC} pour l'hématite brute.

III.3. Tests préliminaires

Six séries d'expériences ont été effectuées ; dans les trois premières, chacun des trois paramètres (Hématite, H_2O_2 , UV) est utilisé seul, puis dans la quatrième, hématite et H_2O_2 sont utilisés en même temps, dans la cinquième hématite et UV sont utilisés en même temps, la sixième expérience (Hématite, H_2O_2 , UV) sont utilisés en même temps. La concentration de ciprofloxacine est de $[CIP]_0=25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Fe_2O_3]=0,4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]=0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les essais sont effectués dans un réacteur en verre, le volume de la solution à traiter est de 100mL, le pH du milieu réactionnel est le pH libre de la solution est égale à $pH_{libre}=5,9$.

Les résultats obtenus sont tracés sous forme de rendement de dégradation en fonction du temps. On peut remarquer qu'aucune dégradation n'est observée en présence de l'hématite seul, et une légère dégradation en présence du H_2O_2 seul et une légère dégradation pour UV seul et la présence de l'hématite / H_2O_2 améliore la dégradation qui dépasse 12% après deux heures de contact (Figure III.4).

Cependant, la présence de l'hématite /UV améliore la dégradation qui dépasse 50% après deux heures de contact. La présence de hématite/ H_2O_2 /UV à beaucoup améliore la dégradation qui dépasse 80% après 90 min de contact.

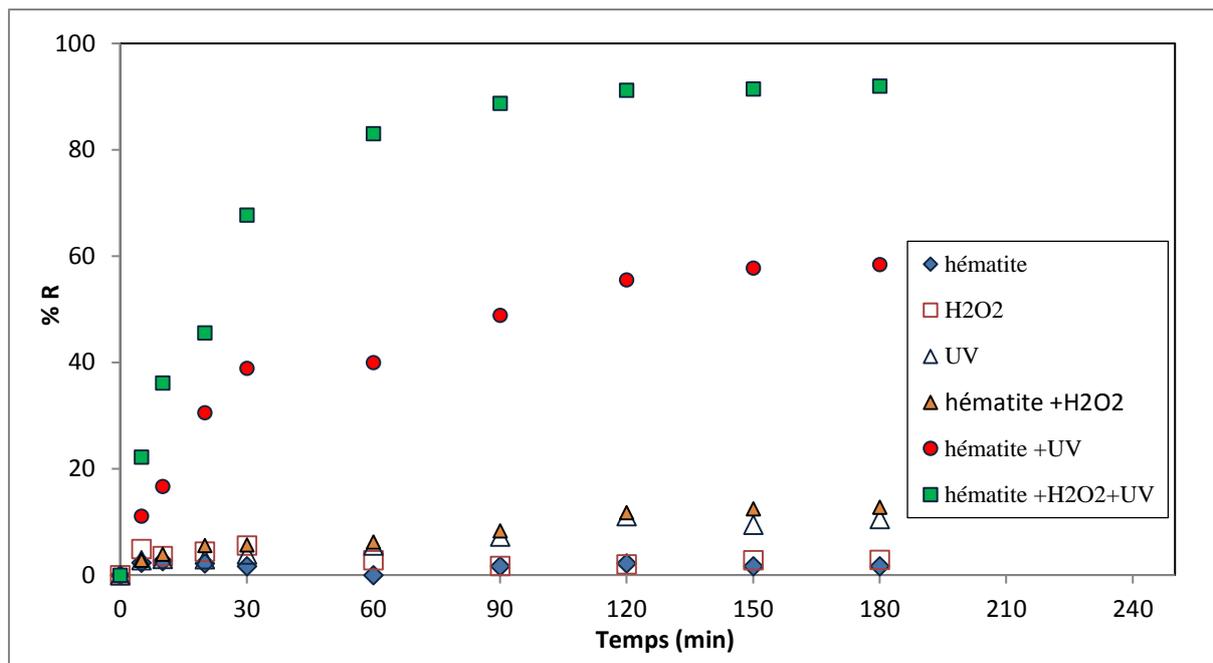


Figure.III.4. Rendement de dégradation du CIP pour les six cas, hémateite seul, H₂O₂ seul, UV seul, (hémateite /H₂O₂) ensemble, (hémateite / UV) ensemble et pour la sixième (Hémateite/H₂O₂/UV) .

([CIP]₀=25mg.L⁻¹, [H₂O₂]=0,1 mol.L⁻¹, [Fe₂O₃]=0,4 g.L⁻¹, pH_{libre}=5,8, T=19±2, v=300tr.min⁻¹)
 Ces résultats sont confirmés en analysant l'abattement de la DCO pour les six séries d'expériences précédentes. Ce paramètre qui est indicateur de la minéralisation du milieu, il est mesuré à la fin de chaque expérience (à l'équilibre). Les résultats sont montrés dans la figure (III.5).

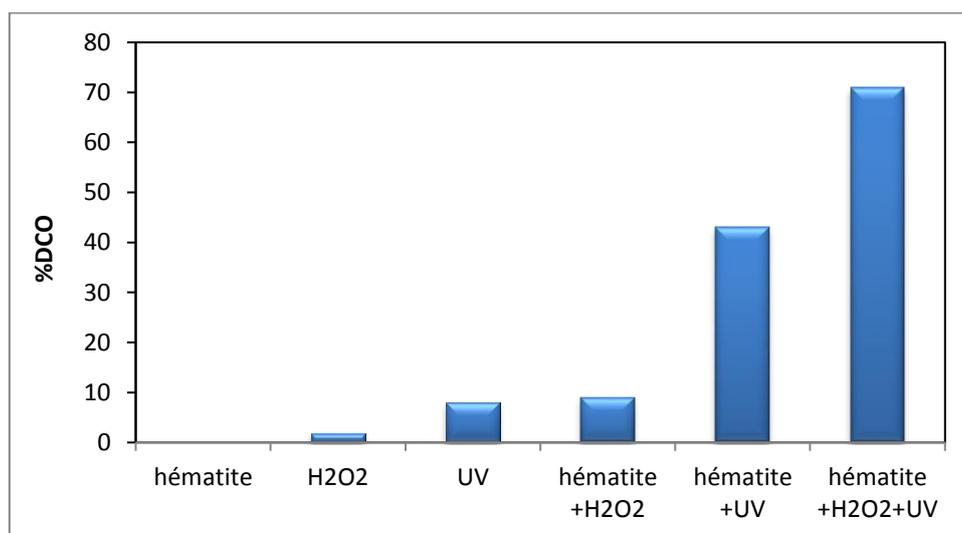


Figure III.5. Rendement d'abattement de la DCO pour les six cas étudiés
 ([CIP]₀=25mg.L⁻¹, [H₂O₂]=0,1 mol.L⁻¹, [Fe₂O₃]=0,4 g.L⁻¹, pH_{libre}=5,8, T=19±2, v=300tr.min⁻¹)

III.4. Analyse des résultats pour le plan de criblage

Le diagramme de Pareto permet de visualiser l'importance relative des effets et leurs interactions sur la réponse et donne des informations préliminaires aidant à interpréter les résultats. Un paramètre ou une interaction entre deux paramètres est considéré comme statistiquement significatif lorsque sa probabilité est inférieure ou égale à 0,05. L'effet de chaque paramètre étudié a été quantifié sous forme de coefficient qui peut être estimé à l'aide du logiciel JMP. Les valeurs estimées des effets des paramètres principaux et des interactions d'ordre deux, ainsi que leurs « p-values » sont rapportées dans le tableau (III.3). En vue de visualiser leurs effets sur la réponse considérée, nous les avons représentés dans la figure III.6 (diagramme de Pareto).

Tableau III.3. Estimation des effets des paramètres principaux de la réponse Y

Facteur	Coefficient estimé	t-test	p-value
Constante	58,40	109,67	<0,0001*
X ₁ ([CIP] ₀)	9,72	18,26	<0,0001*
X ₂ ([H ₂ O ₂] ₀)	18,07	33,94	<0,0001*
X ₃ ([Fe ₂ O ₃])	-1,35	-2,55	0,0631
X ₅ (T)	2,54	4,77	0,0088*
X ₁ *X ₂	-13,32	-25,01	<0,0001
X ₁ *X ₄	-4,17	-7,83	0,0014*
X ₁ *X ₅	-1,41	-2,66	0,0565
X ₂ *X ₄	-5,73	-10,77	0,0004*
X ₂ *X ₅	-2,12	-4,00	0,0162*
X ₃ *X ₄	-1,40	2,63	0,0582*
X ₄ *X ₅	3,83	7,21	0,0020*

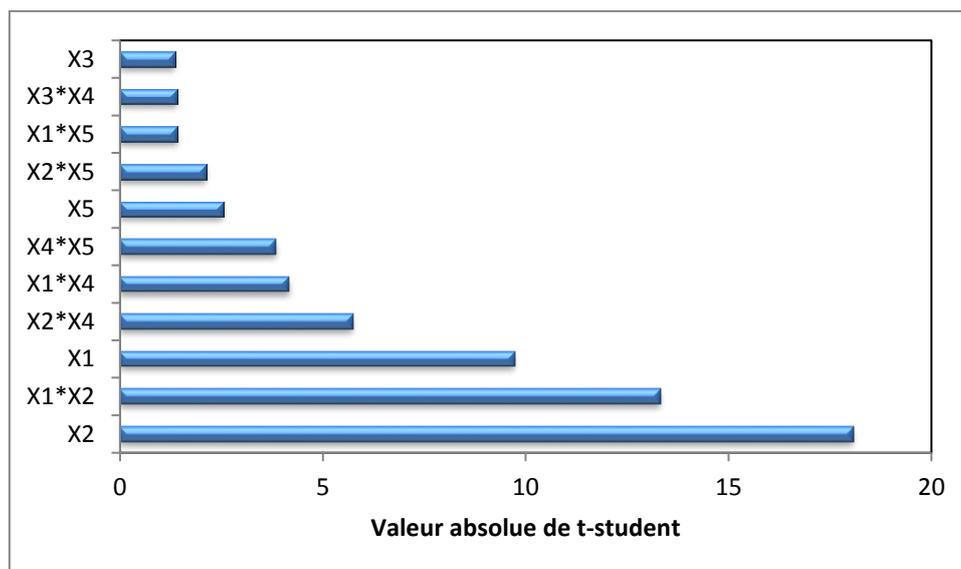


Figure III.6. Diagramme de Pareto des effets significatifs.

Afin de choisir les paramètres à prendre en considération dans la suite de l'étude, nous avons pris en considération l'analyse statistique basée sur l'analyse des différents coefficients des facteurs étudiés. Les résultats sont déjà présentés dans le tableau (III.3).

Le pH a un effet non significatif sur la réponse, donc c'est un paramètre que l'on peut négliger. L'influence du pH sur la réaction de la photocatalyse ne suscite pas beaucoup d'intérêt. En effet, ce système n'est pas influencé par la variation de pH de la solution, car il n'y a pas d'adsorption sur le photocatalyseur.

Notons aussi que le pH n'affecte pas la cinétique de dégradation, ce qui nous permet de travailler au pH libre de la solution. Certaines études ont montré que les minerais de fer étaient actifs dans une gamme plus étendue de pH qu'en procédé Fenton homogène [31].

Les quatre facteurs à prendre en considération sont la concentration initiale de l'antibiotique ([CIP]), la concentration en H_2O_2 , la dose du photocatalyseur [Fe_2O_3] et la température,

III.5. Optimisation du processus de dégradation

Le procédé de photodégradation est simple dans son principe, mais il fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Pour cette raison, la méthode RSM (Response Surface Methodology) a été adoptée dans ce travail afin de trouver les conditions optimales pour une meilleure dégradation. Plus précisément, la matrice CCD (Central Composite Design) a été choisie pour étudier les effets linéaires, quadratiques et d'interaction entre quatre variables indépendantes (tableau II.5). Pour déterminer le modèle final, une analyse statistique est effectuée, en appliquant le test t-Student et l'analyse de la variance (ANOVA). L'exploitation des résultats expérimentaux, dans le cadre de l'analyse statistique, est exécutée par le logiciel JMP 8.0. Les résultats de la matrice expérimentale sont analysés par le logiciel JMP pour estimer les différents coefficients des facteurs et élaborer des modèles de régression. Le modèle polynomial de second ordre (équation II.2) a été utilisé pour définir la relation mathématique entre les paramètres indépendants. La réponse est l'abattement de la DCO (Y (%)).

La première étape consiste à calculer les valeurs "t" des paramètres de Student (faites par le logiciel) pour chaque coefficient du modèle "bi", et à les comparer aux valeurs de probabilité (p) pour un niveau donné de significativité ($\alpha = 5\%$). Un coefficient "bi" est significatif, si sa valeur de probabilité (p) est inférieure à 5% (0,05), sinon, il est considéré comme non significatif. Dans la deuxième étape, l'ANOVA est effectuée, le logiciel donne la valeur du paramètre de Fischer (test F) et sa probabilité sera comparée à (α). Le modèle proposé est validé si la valeur de la probabilité est inférieure à (5 %).

III.5.1. Estimation des coefficients de régression

En appliquant une méthode itérative à l'aide du logiciel JMP, nous avons pu déterminer les coefficients du modèle statistiquement significatifs. Les résultats des différents calculs sont donnés dans le tableau (III.4).

Tableau III.4. Estimation des coefficients de régression pour le rendement d'abattement du DCO (Y (%)).

Paramètre	Estimation	"F Ratio"	"Prob>F"
Constante	78,10	0,00	<0,0001
X ₁ ([CIP] ₀)	8,07	17,47	0,0005*
X ₂ ([H ₂ O ₂] ₀)	18,50	91,75	<0,0001*
X ₁ *X ₂	-13,57	43,86	<0,0001*
X ₁ *X ₅	-4,42	4,65	0,0440*
X ₂ *X ₅	-5,98	8,53	0,0088*
X ₂ *X ₂	-19,72	32,07	<0,0001*

Analyse de la variance					
Source	Df ⁽¹⁾	SS ⁽²⁾	MS ⁽³⁾	F-value	Probab>F
Modèle	6	13328,52	2221,42	33,06	<0,0001*
Résiduel	19	1276,71	67,20	R ² = 0,91	
Totale	25	14605,22		R _{adj} ² =0,88	

Manque d'ajustement			
Manque			
D'ajustement	8	731,35	91,41
Erreur pure	11	545,35	49,57
Erreur Total	19	1276,70	

(1) Df : Degré de liberté. (2) SS : Somme des carrés. (3) MS : Moyenne de la somme des carrés.

Pour déterminer un point critique (maximum, minimum ou selle), il faut que la fonction polynomiale contenir des termes quadratiques selon l'équation (eq. II.2) [30].

En substituant les coefficients de l'équation (eq.II.2) avec les valeurs du tableau (III.4) on obtient l'équation (eq III.1), qui inclue seulement les coefficients statistiquement significatifs.

$$Y=78,10+8,07[CIP]_0+18,50[H_2O_2]_0-13,57[CIP]_0 [H_2O_2]_0 - 4,42 [CIP]_0.T-5,98[H_2O_2]_0. T-19,72 [H_2O_2]_0^2 \tag{eq III.1}$$

Cette première analyse montre que parmi les quatre effets principaux calculés, la température et la dose de l'hématite n'ont pas d'effet significatif sur l'abattement DCO % (Y).

Selon l'équation (eq III.1), La photodegradation du CIP est fortement influencée par la [H₂O₂]₀ (b₂ = 18,50), notamment aux fortes valeurs. On peut constater aussi, un effet important de la concentration initiale du CIP (b₃ = 8,07).

Cela peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la concentration initiale du CIP, les interactions entre les molécules du CIP augmentent, ce qui implique une meilleure dégradation de l'antibiotique.

Parmi les coefficients quadratiques, un est significatif, il s'agit du $[H_2O_2]_0$ avec la valeur de p de $<0,0001^*$. Pour ce qui est des interactions d'ordre deux, seuls $([CIP]_0, [H_2O_2]_0)$, $([CIP]_0, T)$ et $([H_2O_2]_0, T)$ sont significatives avec des p de 0,0001; 0,044 et 0,0088 respectivement.

Les valeurs prédictives, calculées à partir de (eq III.1), sont tracées et comparées avec les valeurs expérimentales de deux manières différentes (figures III.7 et III.8).

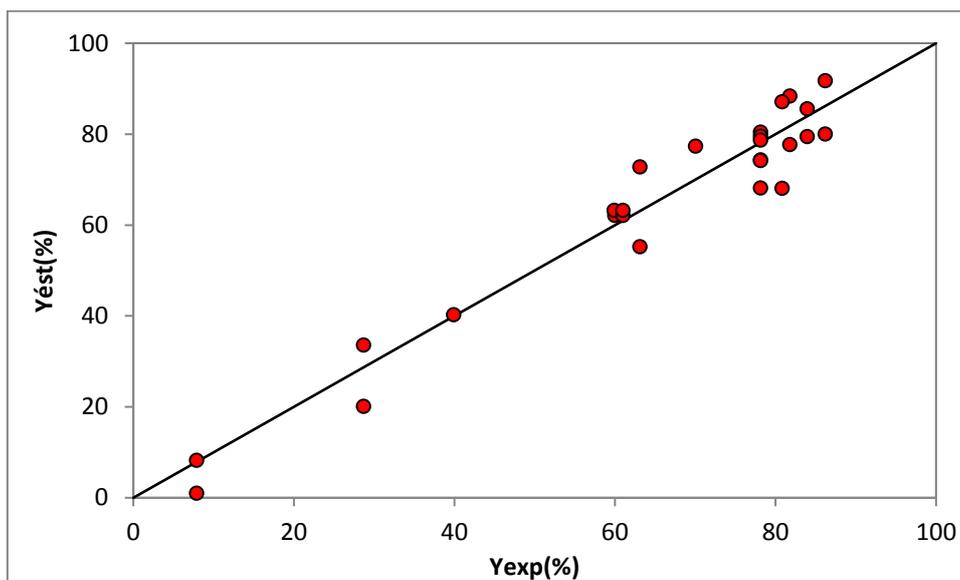


Figure III.7. Distribution des valeurs expérimentales et estimées.

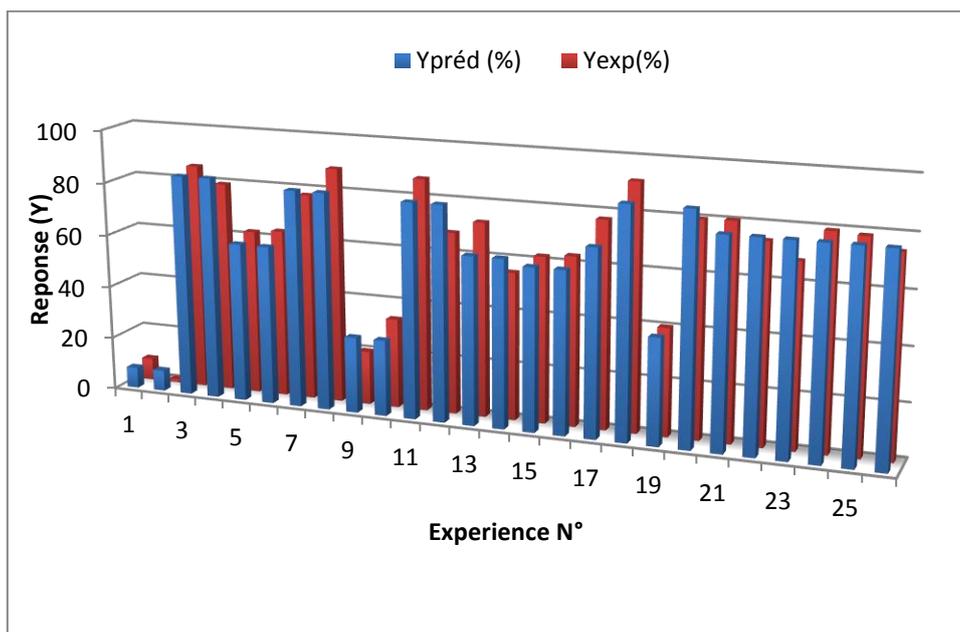


Figure III.8. Représentation graphique des réponses expérimentales et prévues.

La distribution des valeurs expérimentales et prédites près de la ligne bissectrice est bonne. En effet, les valeurs du coefficient de régression ($R^2 = 0,93$) et du coefficient ajusté ($R^2_{adj} = 0,90$) sont proches, alors le modèle quadratique suggéré est adéquat pour prédire la réponse des données expérimentales, ce qui confirme la qualité de l'ajustement.

Le modèle final (eq. III.1) présente un point critique du type selle de cheval, ce qui implique qu'aucun maximum ne peut exister dans les domaines d'étude. Dans le domaine de l'optimisation multi variable, lorsque la valeur optimale n'existe pas dans un domaine limité compact, le théorème des valeurs extrêmes (théorie de Weierstrass) est appliqué pour résoudre ce problème [34]. Dans ce contexte, il faut tenir compte des limites de domaines d'étude pour déterminer la valeur la plus élevée, qui est considéré comme l'optimum.

III.5.2. Effet des principaux facteurs

On parle d'effet principal, lorsque les différents niveaux d'un facteur ont une incidence sur la réponse. Un graphique des effets principaux permet d'examiner la moyenne de la réponse à chaque niveau de facteur, reliés (les niveaux) par une ligne.

La figure (III.9) représente l'effet principal de chaque paramètre quand les autres variables sont maintenues à un niveau constant. Ce niveau constant est le niveau central de chacun des variables.

Lorsque la ligne est horizontale (parallèle à l'axe des X), aucun effet principal n'est présent. La dose de catalyseur et la température semblent n'avoir aucune incidence sur l'abattement DCO%, car la ligne est horizontale.

Lorsque la ligne n'est pas horizontale, il existe un effet principal. Différents niveaux d'un facteur affectent différemment la réponse. Plus la pente de la ligne est élevée, plus la valeur de l'effet principal est importante.

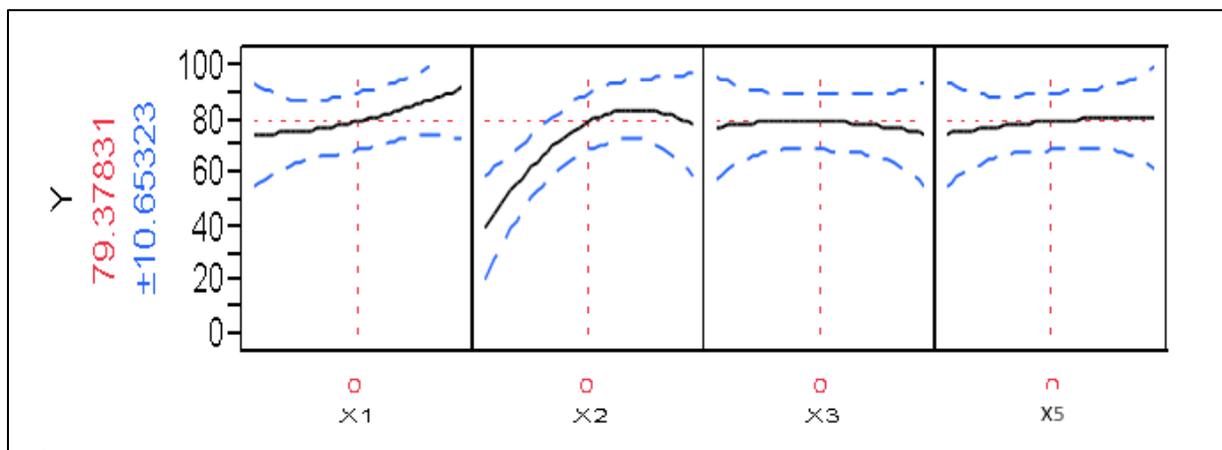
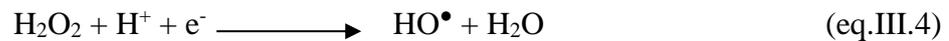
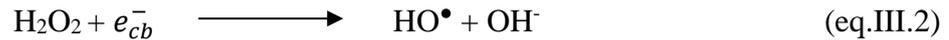


Figure III.9. Effet des principaux facteurs sur la photodégradation du CIP.

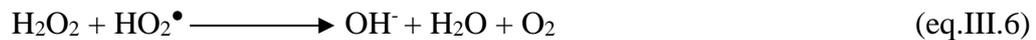
Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible.

Le peroxyde d'hydrogène réduit la recombinaison des paires électron-trou en piégeant les électrons de la bande de conduction. Les transformations de H₂O₂ engendrent la production des radicaux HO• [22]. Cette production efficace et rapide des radicaux HO• permet d'initier des mécanismes radicalaires et une concentration plus élevée en HO• est générée en solution.



Il ressort de ces équations que l'ajout du peroxyde d'hydrogène entraîne la production supplémentaire des radicaux HO•, et par conséquent une augmentation de l'oxydation. Les résultats obtenus ont confirmé ceux cités dans la littérature [22].

À partir des essais ultérieurs, nous avons observé que l'excès du H₂O₂ crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la dégradation, une diminution de la dégradation, celle-ci peut être attribuée à la consommation du radical hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène en excès [22], selon les réactions :



C'est donc un phénomène très semblable à celui observé en Fenton homogène.

III.5.3. Effet des interactions des facteurs opératoires

D'après la figure (III.10-A), un faible effet d'interaction peut exister entre [CIP]₀ et [H₂O₂]. Cependant, la meilleure dégradation est obtenue en présence de (H₂O₂). La dégradation photocatalytique de CIP à différentes concentrations par le matériau Fe₂O₃, montre l'efficacité de la présence de ce matériau sous l'irradiation artificielle UVC. La dose du Fe₂O₃ est un paramètre qui présente une très faible interaction avec [CIP]₀ (Figure III.10-B), lorsque [CIP]₀ = 125 mg.L⁻¹, il est possible de dégrader environ 86 % de la solution.

La figure (III.10-C) montre un certain effet d'interaction entre [CIP]₀ et la température. Le meilleur rendement de dégradation du CIP est obtenu à une forte concentration initiale en ciprofloxacine. La figure (III.10-D) montre un faible effet d'interaction entre [H₂O₂] et [Fe₂O₃]. La figure (III.10-E) montre un effet de synergie très important entre [H₂O₂] et la température. Un effet d'interaction très faible peut exister entre [Fe₂O₃] et la température (figure III. 10-F).

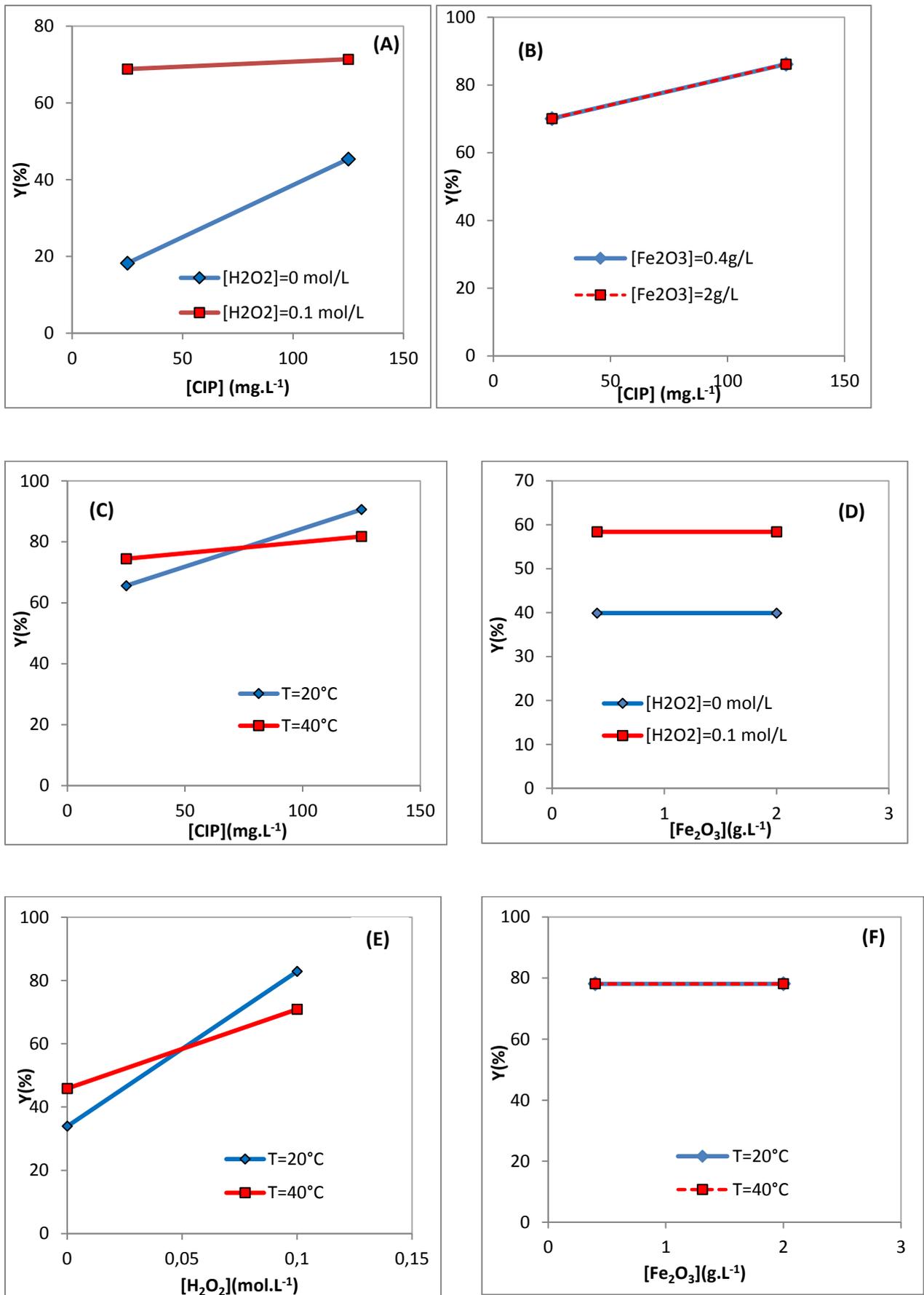
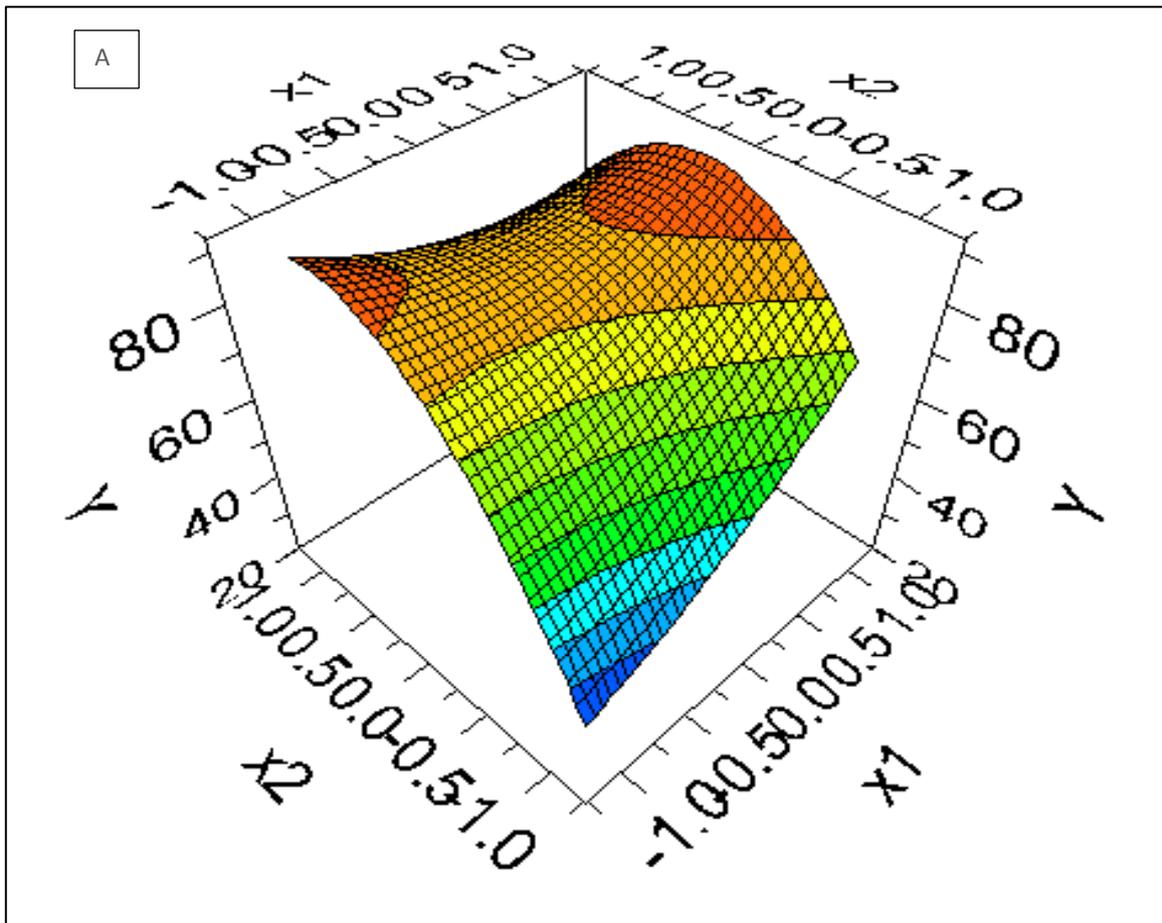


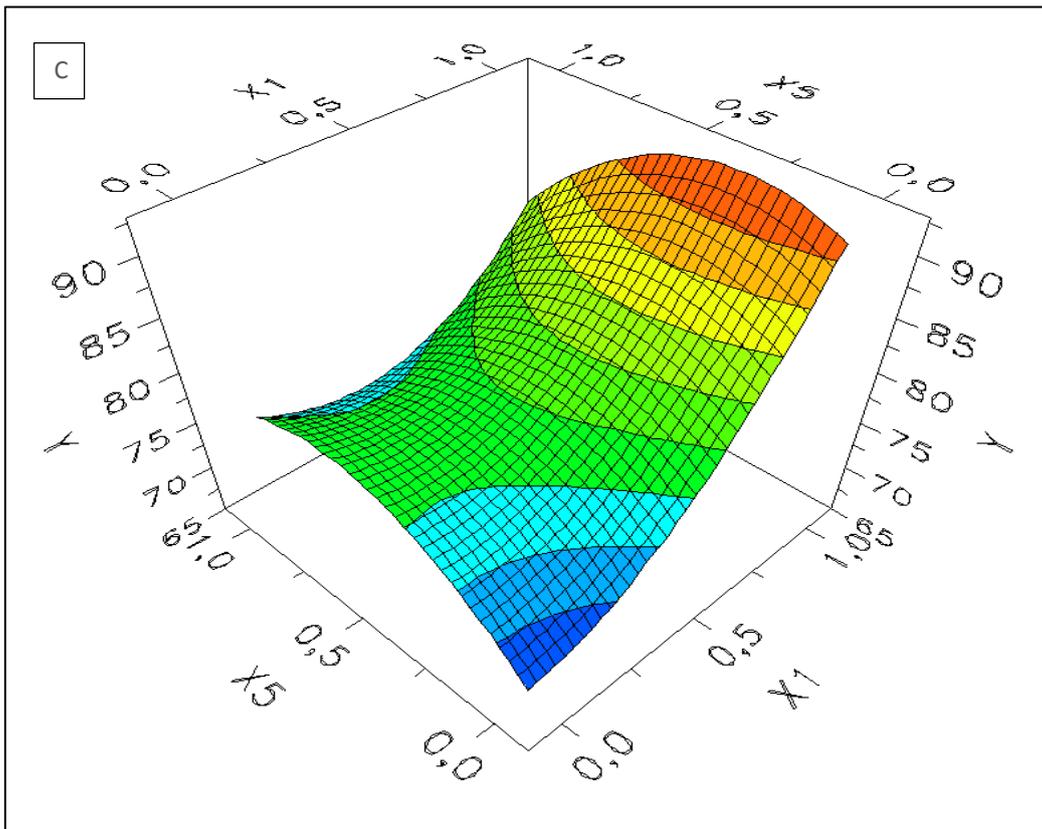
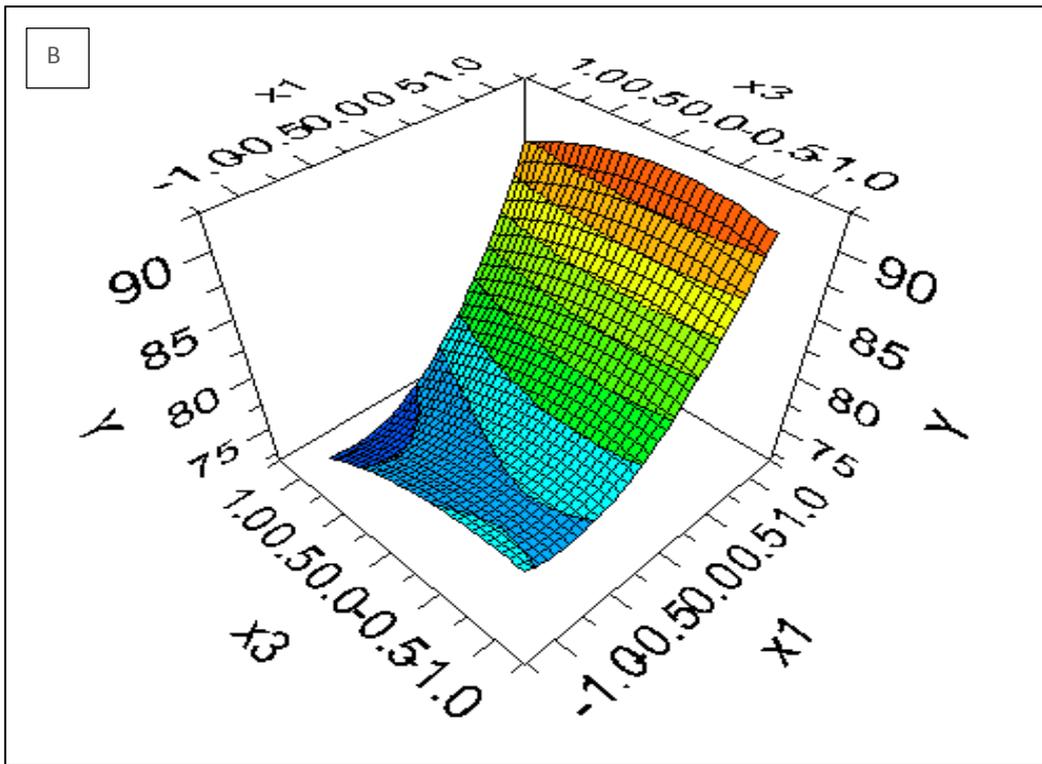
Figure III.10. Effet des interactions des facteurs sur la dégradation de l'antibiotique CIP

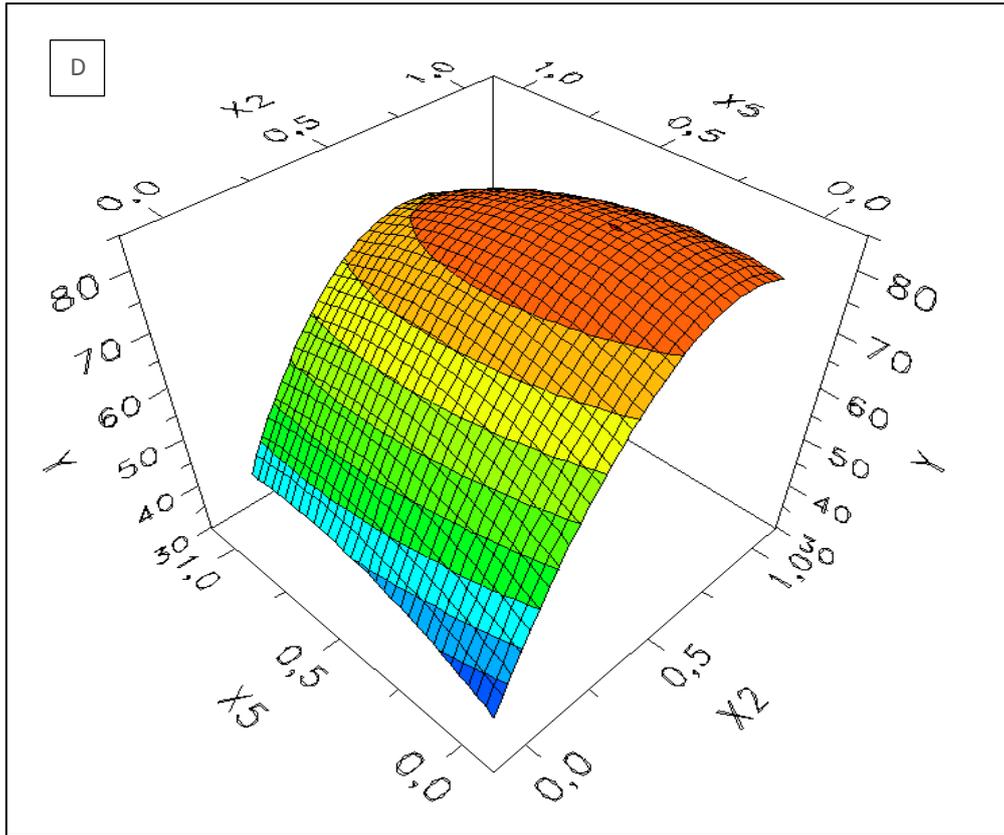
III.6. Détermination des conditions optimales

Pour déterminer les conditions optimales, plusieurs méthodes existent. La méthode analytique utilisée par le logiciel JMP 8 montre qu'il n'existe pas d'optimum dans le domaine de variation des différents facteurs. Afin de confirmer ce résultat, nous avons utilisé le logiciel Modde 6.

Les différentes surfaces de réponse possibles entre les facteurs principaux pris deux à deux sont tracées dans les figures III.11 A-D.







Figures III.11 A-D. Courbes de surfaces de réponse

(A : $(X_1([CIP]_0) - X_2([H_2O_2]))$) ; B : $(X_3(\text{Dose } Fe_2O_3) - X_1([CIP]_0))$; C : $(X_1([CIP]_0) - X_5(T))$; D : $(X_2[H_2O_2] - X_5(T))$

Il est clair qu'aucune surface ne présente un maximum, par conséquent le théorème des valeurs extrêmes [32] est appliqué. Dans ce cas, il est suggéré que l'optimum peut être déterminé sur la base des résultats expérimentaux, en tenant compte des rendements de dégradation les plus élevés. Le maximum d'élimination est recherché parmi les résultats expérimentaux (matrice d'expérience). La figure (III.8) montre que le taux d'abattement maximal de dégradation de CIP est de 91,9 %, et est obtenu dans l'essai N° 18, dans les conditions expérimentales de $[CIP]_0 = 125 \text{ (mg. L}^{-1}\text{)}$; $[H_2O_2]_0 = 0,05 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$; $[Fe_2O_3] = 1,2 \text{ (g. L}^{-1}\text{)}$; $pH = 5,8$; $T = 30^\circ C$.

Pour mieux visualiser ces conditions optimales, nous avons élaboré les courbes iso-réponse (figure III.12) à l'aide du logiciel Modde 6. Pour ce faire, nous avons maintenu X_3 et X_5 à leur niveau moyen, et on fait varier les deux autres paramètres X_1 et X_2 . Cette figure montre bien que les rendements de dégradation (%DCO) les plus élevés ($> 91 \%$) sont obtenus dans la région où le $[H_2O_2]$ et la $[CIP]$ sont à leur forte valeur.

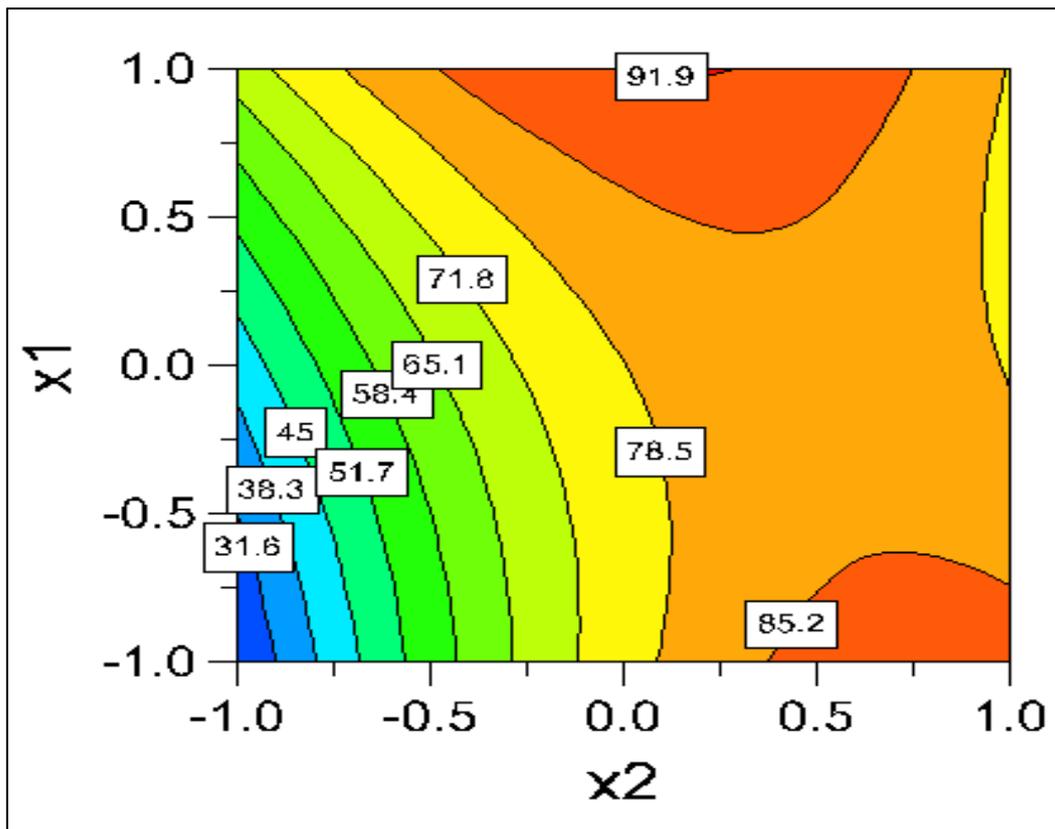


Figure III. 12. Courbes iso-réponse à $X_3 = 0$ et $X_5 = 0$ (au centre de domaine).

III.7. Conclusion

L'application du procédé photodégradation pour dégrader l'antibiotique ciprofloxacine en présence de l'hématite naturelle à montrer qu'il est possible d'atteindre un taux de dégradation presque totale.

Le plan factoriel fractionnaire est utilisé comme plan de criblage des cinq paramètres, la concentration de ciprofloxacine (CIP), la concentration de H_2O_2 , la dose d'hématite (Fe_2O_3), le pH et la température de la solution. Le plan central composite est appliqué pour modéliser et optimiser les paramètres significatifs de ce procédé. Dans les conditions optimales, environ 91,9% de dégradation est obtenu.

Conclusion générale

Les objectifs qui avaient initialement fixés lors du démarrage de ce mémoire sont atteints. Au niveau expérimental en laboratoire, les mises en place d'un procédé photocatalytique en suspension aqueuse réalisées en batch. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique sous rayonnement ultraviolet (UVC) de l'antibiotique CIP, en suspension aqueuse et en présence de l'hématite naturelle.

L'abondance du matériau hématite n'est pas le seul avantage, mais c'est vraiment un semi-conducteur naturel efficace et économique pour la dégradation des polluants émergents.

La caractérisation physico-chimique de l'hématite brute et de sa valorisation dans la dégradation des polluants pharmaceutiques à partir des solutions aqueuses. Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques de l'hématite et sur la nature des interactions qui s'établissent entre l'antibiotique à la surface de ce matériau, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. L'hématite naturelle est échantillonnée dans la région Nord-Ouest de l'Algérie. La détermination de la composition minéralogique de ce matériau par la diffraction des rayons X a montré la présence en grande majorité de l'hématite (H) et à l'état de trace de goéthite (G), magnétite (M), greenalite (Gr).

L'étude structurale de ce matériau par la spectroscopie infrarouge a révélé une cohérence avec les résultats révélés par l'analyse de DRX. La présence de l'hématite a été bien confirmée. L'analyse chimique indique que ce minerai contient des éléments chimiques et renferme majoritairement les oxydes, à savoir l'hématite (Fe_2O_3), le silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), (TiO_2) et (MgO).

Une dégradation efficace de l'antibiotique CIP est possible par photodégradation en présence de l'hématite naturelle. Divers paramètres opérationnels affectent l'activité du photocatalyseur ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Six séries d'expériences préliminaires ont été effectuées ; dans les trois premières, chacun des trois paramètres (Hématite, H_2O_2 , UV) est utilisé seul, puis dans la quatrième, hématite et H_2O_2 sont utilisés en même temps, dans la cinquième hématite et UV sont utilisés en même temps, la sixième expérience (Hématite, H_2O_2 , UV) sont utilisés en même temps. La concentration de ciprofloxacine est de $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La présence de hématite/ H_2O_2 /UV a beaucoup amélioré la dégradation qui dépasse 80% après 90 min de contact. Pour planifier les essais, nous avons commencé par un plan de criblage, et ce afin d'identifier les effets principaux statistiquement significatifs, le rendement de dégradation $Y(\%)$ de l'antibiotique.

Les cinq paramètres sélectionnés sont la concentration du ciprofloxacine (CIP) (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2), la dose de l'hématite (Fe_2O_3) (X_3), le pH (X_4) et la température (X_5).

Le pH a un effet non significatif sur la réponse. En effet, ce système n'est pas influencé par la variation de pH de la solution, car il n'y a pas d'adsorption sur le photocatalyseur.

L'utilisation de la méthodologie expérimentale, le plan central composite, a permis de déterminer les facteurs les plus influents sur la photodégradation de CIP et de définir les conditions optimales pour sa dégradation. L'exploitation des résultats expérimentaux, dans le cadre de l'analyse statistique, est exécutée par le logiciel JMP 8.0. Parmi les coefficients quadratiques, un est significatif, il s'agit du $[H_2O_2]_0$ avec la valeur de p de $<0,0001^*$. Pour ce qui est des interactions d'ordre deux, seuls ($[CIP]_0$, $[H_2O_2]_0$), ($[CIP]_0$, T) et ($[H_2O_2]_0$, T) sont significatives avec des p de 0,0001; 0,044 et 0,0088 respectivement. La distribution des valeurs expérimentales et prédites près de la ligne bissectrice est bonne. En effet, les valeurs du coefficient de régression ($R^2 = 0,93$) et du coefficient ajusté ($R^2_{adj} = 0,90$) sont proches, alors le modèle quadratique suggéré est adéquat pour prédire la réponse des données expérimentales, ce qui confirme la qualité de l'ajustement.

Le modèle final présente un point critique du type selle de cheval, ce qui implique qu'aucun maximum ne peut exister dans les domaines d'étude. Le maximum d'élimination est recherché parmi les résultats expérimentaux (matrice d'expérience). Le taux d'abattement maximal de dégradation de CIP est de 91,9 %, et est obtenu dans l'essai N° 18, dans les conditions expérimentales de $[CIP]_0 = 125$ (mg. L^{-1}); $[H_2O_2]_0 = 0,05$ (mol. L^{-1}) ; $[Fe_2O_3] = 1,2$ (g. L^{-1}) ; pH = 5,8 ; T = 30°C .

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

- Dégradation des composés organiques récalcitrants par photocatalyse engendre des intermédiaires pouvant être plus toxiques que la molécule initiale. Par conséquent, il serait intéressant d'identifier ces intermédiaires et de dégager les mécanismes de dégradation de la molécule étudiée.
- Faire une étude sur deux molécules en mélange c'est-à-dire un système binaire.
- Tester notre semi-conducteur pour le traitement d'un effluent réel.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Patel, M.; Kumar, R.; Kishor, K.; Mlsna, T.; Pittman, C.U., Jr.; Mohan, D., 2019. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chem. Rev.* 119(6):3510-3673.
- [2] Charuaud, L.; Jardé, E.; Jaffrézic, A.; Liotaud, M.; Goyat, Q.; Mercier, F.; Le Bot, B.; 2019. Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France. *Sci Total Environ.*
- [3] Velempini, T.; Prabakaran, E.; Pillay K.; 2021. Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review. *Materials Today Chemistry*, – Elsevier.
- [4] Salthammer, T.; 2020. Emerging indoor pollutants, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 224, 113423.
- [5] Vasudevan, D.; Bruland, G.L.; Torrance, B.S.; Upchurch, V.G.; MacKay A.A.; 2009. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption, *Geoderma*, 151, (3-4), 68-76.
- [6] Welshons, W V., Nagel, S C.; Saal, F S v.; 2006. Effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure, *J. Endocrinol*, 147(6 Suppl):S56-69.
- [7] Rogers, J.A.; Metz, L.; Yong, VW.; 2013. Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: a focus on Bisphenol-A and its potential mechanisms. *Mol. Immunol.* 53(4):421-30.
- [8] Farré, M L.; Ferrer, I. ; Ginebreda, A. ; Figueras, M. ; Olivella, L. ; Tirapu, L. ; Vilanova, M. ; Barceló, D.; 2001. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*, *Journal of Chromatography A*, 938, 187-197.
- [9] Ferreira, C.S.G.; Nunes, B.A.; Henriques-Almeida, J.M.d.M.; Guilhermino, L.; 2007. Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67(3):452-8.
- [10] Staples, C.A.; Dorn, P.B; Klecka, G.M.; O'Block, S.T.; Branson, D.R.; Harris, L.R.; 2000. Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities, *Chemosphere*, 40 (5):521-5.
- [11] Birkett, J.W.; Lester, J.N.; 2003. Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, edited by J.W. Birkett and J.N. Lester., London, 295p.

Références bibliographiques

- [12] Bjerselius, R.; Lundstedt-Enkel, K.; Olsén, H.; Mayer, I.; Dimberg, K.;2001. Male goldfish reproductive behaviour and physiology are severely affected by exogenous exposure to 17 β -estradiol, *Aquatic Toxicology*, 139-52.
- [13] Lindqvist, N.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L.;2005 Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Res*, 39(11):2219-28.
- [14] Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M. and Barcelo, D.; 2010. Hospital Effluents as a Source of Emerging Pollutants: An Overview of Micropollutants and Sustainable Treatment Options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428.
- [15] Gros, M.; Petrovic, M.; Barcel, O. ; 2006. Development of a multiresidue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry [LC-MS/MS] for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70, 78-90.
- [16] J.Bedia; al, 2018. A Review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water. *Journal of carbon research*, 4(4), 63.
- [17] Barakat, M.A.; 2011. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. *Journal of Hydro-environment Research*. 5, 137–142.
- [18] Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyle radicals (HO[•] /O^{•-}) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 17, 513-886, 1988.
- [19] Neyens,E.; Baeyens, J.;2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced 2 oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98, 33-50.
- [20] Krishnakumar, B.; Swaminathan, M.;2011. Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 81, 739-744.
- [21] Sheriff, T.S.; Cope, S.; Ekwegh, M.;2007. Calmagite dye oxidation using in situ generated hydrogen peroxide catalysed by manganese (ii) ions. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, (44): 5119-5122.

- [22] Gligorovski,S.; Strekowski, R.; Barbati, S.; Vione, D.; Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$). review. Chemical, Reviews, American Chemical Society. 115, 24, 13051-13092, 2015.
- [23] Sivula ,K.; Zboril, R.; Le Formal, F.; Robert, R.; Weidenkaff, A.; Tucek, J.; Frydrych, J.; Gra, M.; 2010.Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. J. Am. Chem. Soc, 132(21):7436-44.
- [24] Wang, Y.; Liu, C. S.; Li, F. B.; Liu, C. P.; Liang, J. B. ; 2009.Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase. J. Hazard, Mater, vol,162, no 2-3, p. 716-723.
- [25] Mishra, M.;Chun, D.M. ; 2015. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a photocatalytic material A review. Applied Catalysis A, General Volume 498, 5, P.126-141.
- [26] Hitam, C.N.C.; Jalil, A.A.; 2020.A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. Journal of Environmental Management Volume 258, 110050.
- [27] Tinsson, W. ; 2010.Plan d'expériences constructions et analyse statistique. Berlin Heidelberg London, Springer. 1st Edition, Collection : Mathématiques et applications (Paris), 67, Sujets : Analyse numérique, XV, 532 p, 38 ill,
- [28] Goupy, J. ; 2020.Plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur, Réf : P230 v2.
- [29] Ono, Y.; Shikata ,T.; 2005.Dielectric behavior of aqueous micellar solutions of betaine-type surfactants. Journal of Physical Chemistry B, 109, 7412-7419, 6.
- [30] Bezerra, M.A.; Santelli, R.E.; Oliveira, E.P.; Villar, L.S.; and Escala, L.A.E.; 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta. 15;76(5):965-77.
- [31] Dantas, T.L.P.; Mendonça, V.P.; Jose, H.J.; Rodrigues, A.E.; Moreira, R.F.P.M.; 2006. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe_2O_3 /carbon. Chemical Engineering Journal, Volume 118, Issues 1–2, P 77-82.
- [32] Martínez-Legaz,J.;2014.On Weierstrass extreme value theorem. Mathematics, Optimization Letters. 8, 391-393,
- [33] Labrag ,J.; El Bekkali, C.; Es-Saidi, I.; Bouyarmane, H.; Laghzizil, A.; Khamar, M.; Robert D.;2020. A comparative study of the photocatalytic efficiency of metal oxide/hydroxyapatite nanocomposites in the degradation kinetic of ciprofloxacin in water. [E3S Web of Conferences](#) 150:02006.

- [34] Zou, C.; al.; 2020. Flower-like $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_4\text{MoO}_9$ heterostructures for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin. To cite this article before publication, Nanotechnology in press .
- [35] Machín, A.; Fontáñez, K.; García, D.; Sampayo, P.; Colón-Cruz, C.; Claudio-Serrano, G. J.; Soto-Vázquez, L.; Resto, E.; Petrescu, F. I.; Morant, C. and Márque, F., 2022. Hydrogen Production and Degradation of Ciprofloxacin by $\text{Ag@TiO}_2\text{-MoS}_2$ Photocatalysts, Catalysts, 12, 267.