

Etude et Optimisation des Facteurs de Dégradation des Polluants Pharmaceutiques

Djillali Tassalit^{#1}, Nachida Kasbadji Merzouk^{#2}, Nadia Chekir^{*3}, Ouassila Benhabiles^{#4},

Manel Bradai^{4*}, Hakim Kissarli^{5*}

[#] *Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES/EPST, Centre de Développement des Energies Renouvelables, Route Nationale n°11, BP386, Bou Ismaïl, 42400, Tipaza, Algeria.*

¹tassalit2003@gmail.com

²nkmerzouk@gmail.com

⁴benhabiles.ouassila@gmail.com

^{*} *Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Laboratoire des Phénomènes de Transfert,*

Bab-Ezzouar, 16111 Algiers, Algeria

³nchekir@yahoo.fr

⁴bradai-manel@hotmail.com

⁵kissarli.hakim@outlook.fr

Abstract—La présente étude porte sur l'étude et l'optimisation des facteurs de dégradation des polluants récalcitrants dans les eaux usées. La méthode des plans d'expérience est utilisée pour l'analyse de trois facteurs dominants sur le rendement de la dégradation à savoir : la concentration en polluant (mgL^{-1}), la concentration en catalyseur (gL^{-1}) et le pH. L'influence de ces facteurs a permis de conclure que la concentration du catalyseur affecte d'une manière prépondérante la dégradation et que l'augmentation du pH de la solution favorise sa dégradation. En effet, ce dernier, combiné avec le procédé photocatalytique influe positivement sur l'efficacité de dégradation du produit pharmaceutique Ibuprofène.

Keywords— Photocatalyse, Polluants, Plans d'expérience

I. INTRODUCTION

La pollution des eaux et le coût de son traitement, sont des problèmes auxquels les scientifiques consacrent le plus de temps et d'efforts, [1]. Ils se doivent de trouver des méthodes peu coûteuses, bénignes et efficaces, pour faire face à ces défis, [2,3]. Parmi les stratégies de dépollution, la photocatalyse semble être une solution intéressante pour le traitement des eaux usées, [4]. En effet, depuis la découverte du pouvoir photocatalyseur du TiO_2 par Honda et Fujishima, un énorme intérêt est porté à la photocatalyse pour le traitement des eaux usées [5,6].

Le but du présent papier est d'optimiser les facteurs de dégradation du produit Ibuprofène, dont les résidus sont récalcitrants dans les eaux de rejet. Pour cela une série de tests ont été menés, à l'aide d'un photoréacteur monté localement pour déterminer les facteurs prépondérants sur la dégradation. Les résultats ont été analysés par la méthode des plans d'expérience, [7,8].

II. METHODOLOGIE

A. Dispositif expérimental et conditions de test

La photodégradation du polluant organique (Ibuprofène pour ce cas-là) est effectuée dans un système à circulation fermée utilisant une nouvelle conception à géométrie particulière, composée d'un ensemble de sphères en verre superposées les unes sur les autres, [9]. Le photoréacteur est rotatif et favorise ainsi le contact du polluant avec le catalyseur appliqué sur la paroi interne des sphères. Le tout repose sur un bassin récoltant la solution déversée sur le support catalytique. L'eau est récupérée dans un réservoir d'une capacité volumique de 5 litres. La circulation du fluide se fait à l'aide d'une pompe alimentée par des panneaux solaires photovoltaïques. La photocatalyse est renforcée par l'existence d'une lampe à UV installée au centre des sphères.

Le photoréacteur est représenté sur la figure 1.



Fig. 1 Photoreacteur expérimental

B. Les Plans d'Expérience

L'analyse des résultats et l'expérimentation peuvent être fortement simplifiées par l'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience. Cette dernière permet de créer un modèle statistiquement significatif d'un phénomène qui intègre les interactions entre les variables tout en optimisant le nombre d'essais. La méthodologie de la recherche expérimentale est particulièrement adaptée lorsque les objectifs sont les suivants, [10] :

- isoler les facteurs qui pourraient avoir de l'influence sur le phénomène étudié (poids des facteurs) parmi un très grand nombre de facteurs,
- étudier l'influence de différents facteurs en tenant compte de l'existence éventuelle d'effets d'interaction entre ces facteurs ;
- élaborer un modèle descriptif ou prévisionnel, relatif au phénomène étudié (modélisation) ;
- et rechercher l'optimum d'une ou de plusieurs réponses.

Cette méthodologie repose sur la mise en place d'une situation particulière qui comporte autant de lignes que d'expériences et autant de colonnes que de variables. On obtient ainsi une matrice représentant un tableau où chaque point de la matrice d'expérience correspond à un point du plan d'expérimentation.

Le processus est alors représenté par un modèle empirique polynomial de second ordre, tel que :

$$Y = A_0 - A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 - A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 - A_{11}X_1^2 - A_{22}X_2^2 + A_{33}X_3^2 \quad (1)$$

où le A_0 est le coefficient d'interception ; les A_{11} , A_{22} et A_{33} sont les termes quadratiques, les A_{12} , A_{13} et A_{23} sont les coefficients d'interaction et les X_1 , X_2 et X_3 sont les variables indépendantes étudiées, [10].

Un total de n expériences est jugé suffisant pour calculer les coefficients du modèle de régression polynomiale de second ordre pour trois variables. Chaque variable peut être étudiée à trois niveaux: -1, 0, +1.

L'étude est complétée par l'analyse statistique d'ANOVA qui est une technique statistique qui subdivise la variation totale dans un ensemble de données en composants associés à des sources spécifiques de variation dans le but de tester des hypothèses sur les paramètres du modèle [9, 10].

L'effet des paramètres du modèle et de leurs interactions sont déterminés grâce au niveau de confiance (R) qui est utilisé pour déterminer la signification statistique de toutes les analyses. Les résultats sont évalués avec diverses statistiques descriptives telles que la valeur de p (la probabilité), F -valeur et le degré de liberté. Les carrés moyens sont obtenus en divisant la somme des carrés de chaque source de variation par leur degré de liberté

$$\text{Carrémoyen} = \frac{\text{Somme des carrés}}{\text{deg rés deliberté}} \quad (2)$$

Le facteur (R^2) de chaque paramètre de l'équation est déterminé à l'aide du test F et des valeurs de probabilité de Fisher, qui lorsqu'il augmente, la probabilité diminue. Pour une probabilité inférieure à 0.001 ($p < 0.001$), on peut déduire que le modèle prédit la réponse exacte.

Le coefficient de corrélation (R^2) qui évalue quantitativement la corrélation entre les données expérimentales et les réponses prédites, ainsi que l'adéquation du modèle est calculé et évalué par une représentation graphique des résidus qui représentent la différence entre la valeur observée et la valeur prédit.

$$\text{Résidus} = \text{valeur}_{\text{prédites}} - \text{valeur}_{\text{observée}} \quad (3)$$

Pour connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse on effectue l'analyse de Pareto. Elle détermine les effets en pourcentage de chaque facteur sur la réponse et fournit une information plus significative pour l'interprétation des résultats [9]. Pareto se calcule comme suit:

$$P_i = \left(\frac{A_i^2}{\sum A_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0) \quad (4)$$

C. Paramètres Étudiés et Domaine Expérimental

La performance de la photocatalyse dépend de diverses variables telles que, la concentration en polluant, la concentration en catalyseur et le pH de la solution. Pour simplifier l'analyse expérimentale, le rôle de ces variables sur la dégradation des polluants doit être analysé. Il a été démontré dans la littérature, que l'augmentation de la concentration en polluant entraîne l'augmentation de la réaction entre les molécules et les espèces oxydantes et l'amélioration de la vitesse de dégradation [12]. Par ailleurs, pour une concentration élevée en polluant, la vitesse de dégradation atteint un maximum qui peut être expliqué par l'occupation de tous les sites du catalyseur par le polluant. Mais ceci entraîne une stabilisation de la vitesse initiale de dégradation qui par conséquent diminue le rendement de la dégradation [12]. Sachant que les polluants pharmaceutiques se trouvent à l'échelle de trace dans l'environnement, les proportions de la concentration du polluant ont été fixées entre 5 et 15 mgL^{-1} .

La quantité de catalyseur est un autre paramètre qui influence le processus de photocatalyse. Il a été démontré que l'augmentation de la concentration du catalyseur augmente l'opacité de la surface photosensible empêche ainsi la lumière d'y pénétrer [14, 15]. Pour ces raisons, la quantité de catalyseur a été fixée à 0.1 et 0.5 gL^{-1} .

Le pH de fonctionnement affecte l'efficacité du procédé photocatalytique de dégradation et dépend de la nature des charges de surface, portées par le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$, de l'état ionique des molécules d'ibuprofène à l'adsorption et de la concentration en radicaux hydroxyles produits. Pour bien

analyser tous ces facteurs le Ph a été choisi entre 3 et 8 pour qu'il puisse couvrir tous les états ioniques du catalyseur et de la molécule étudiée, sachant que le pKa (ibuprofène)=4.9 et que le pH (catalyseur)=6.5.

D. Facteurs, Plan et Réponses Expérimentales Choisis

Le plan Box-Behnken a été choisi pour sa propriété de séquentialité et pour sa capacité à entreprendre une étude des premiers facteurs en se servant de la possibilité d'ajouter de nouveaux résultats sans perdre les essais déjà effectués. Ceci convient lorsque la réponse est unique.

La réponse attendu dans le cas présent est le rendement de la dégradation de l'ibuprofène (%), elle est donnée par :

$$Y(\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \quad (5)$$

avec C_o la concentration initiale en polluant et C_f la concentration finale en polluant

Le domaine d'étude et l'identification des variables indépendantes sont résumés au tableau 1.

TABLE I
GAMMES ET NIVEAUX EXPERIMENTAUX DES VARIABLES D'ESSAIS

Domaine d'étude			
Variable indépendante	-1	0	+1
X_1 , Concentration du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5	10	15
X_2 Concentration du catalyseur ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),	0,1	0,3	0,5
X_3 Valeur du pH.	3	5,5	8

III. RÉSULTAT ET DISCUSSION

Les résultats des expériences du plan de Box- Behnken représentés par la matrice d'expériences définissant les combinaisons statistiques des variables étudiés (la concentration en polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la concentration en catalyseur ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et le pH) avec les réponses sont affichés au tableau 2.

TABLE II
MATRICE DU PLAN EXPERIMENTAL

N° EXP	X_1 (Cpolluant)	X_2 (Ccat) talyseur r)	X_3 , (P H)	Rendement (%)	
				Obs.	Préd.
1	5	0,1	5,5	20,7	19,19
2	15	0,1	5,5	9,32	3,81
3	5	0,5	5,5	64,89	70,40
4	15	0,5	5,5	19,87	21,38
5	5	0,3	3	53,2	49,21
6	15	0,3	3	30,21	30,22
7	5	0,3	8	81,04	81,03
8	15	0,3	8	31,64	35,62
9	10	0,1	3	16	21,50
10	10	0,5	3	37,16	35,64
11	10	0,1	8	18,33	19,85
12	10	0,5	8	80	74,50
13	10	0,3	5,5	31,9	32,24
14	10	0,3	5,5	32,25	32,24
15	10	0,3	5,5	32,58	32,24

Le tableau indique que 15 expériences ont été effectuées. Toutes les combinaison possibles entre les trois facteurs de dégradation ont été considérées. Afin d'éliminer l'influence du

temps de traitement sur la dégradation, les test se sont tous déroulés pour un temps similaire égale à 210 mns.

L'équation polynomiale de second ordre décrivant la photodégradation de l'ibuprofène est donnée par l'équation suivante:

$$Y = 32.25 - 16.1X_1 + 17.2X_2 + 9.3X_3 + 3.8X_1X_2 - 7.3X_1X_3 + 12.9X_2X_3 - 8.4X_1^2 - 6.6X_2^2 + 10.1X_3^2 \quad (6)$$

L'analyse des valeurs monômes des coefficients du modèle de régression de l'équation, indique que le coefficient de la concentration du catalyseur ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (X_2) est supérieur à la concentration du polluant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (X_1) et est supérieur à la valeur du pH (X_3).

Au tableau III, sont résumés les résultats de l'analyse de la variance (Anova) qui permettent le test de la solidité du modèle et pour examiner son adéquation

TABLE III
ANOVA POUR LA REPOSE DE SURFACE DU MODELE QUADRATIQUE.

Source	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport F	Prob >F	Rem.
Modele	6923.12	9	769.24	23.67	<0.001	Sign.
A_1	2073.45	1	2073.4	63.82	<0.001	Sign.
A_2	2365.7	1	2365.7	72.82	<0.001	Sign.
A_3	692.66	1	692.66	21.32	<0.001	Sign.
A_{12}	282.91	1	282.91	8.71	0.03	Sign.
A_{13}	174.37	1	174.37	5.37	0.07	Sign.
A_{23}	410.26	1	410.26	12.62	0.01	Sign.
A_{11}	53.34	1	53.34	1.64	0.025	-
A_{22}	199.42	1	199.42	6.14	0.05	-
A_{33}	621.92	1	621.92	19.14	<0.001	Sign.
Résidus	162.42	5	32.48	-	-	-
Err. pure	0.23	2	0.115	-	-	-
Total	7085.54	14				
-			$R^2 = 0.977$		$R^2_{\text{adj}} = 0.935$	

Les résultats du Tableau III, permet de conclure que les variables indépendantes du modèle quadratique, à savoir la concentration du polluant (X_1), la concentration du catalyseur (X_2), le pH (X_3), l'interaction entre la concentration du polluant et l'effet du second ordre du pH (X_3^2) ont un effet très significatif sur le rendement de la dégradation.

En outre, la valeur de l'interaction de la concentration du catalyseur à celle du pH (X_{23}) ainsi que celle de l'interaction entre la concentration du polluant et la concentration du catalyseur (X_{12}) sont moins significantes car p est inférieur à 0.05.

Sachant que lorsque p est supérieur à 0.05, les termes du modèle sont insignifiants, on déduit que les interactions entre la concentration du polluant et la valeur du pH (X_{13}), l'effet du second ordre de la concentration du polluant (X_1^2) ainsi que l'effet du second ordre de la concentration du catalyseur (X_2^2) et la valeur du pH (X_3) sont négligeables.

On remarque que l'analyse du résidu indique un très bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prédites car le coefficient de corrélation est de $R^2 = 0.977$. Cette valeur de R^2 signifie que le modèle est bon, indiquant ainsi une haute fiabilité du modèle dans la prévision du rendement de la

dégradation de l'ibuprofène. Ceci indique aussi que 97.7% des résultats prédit sont fiables et que le modèle décrit bien les résultats. La valeur de R^2 ajusté (0.935) consolide le résultat précédent et confirme que le modèle représentatif est bon.

En figure 2, sont tracé les valeurs des réponses prédites par le modèle en fonction des valeurs observées. On remarque que les points sont bien représentés autour de la droite de regression.

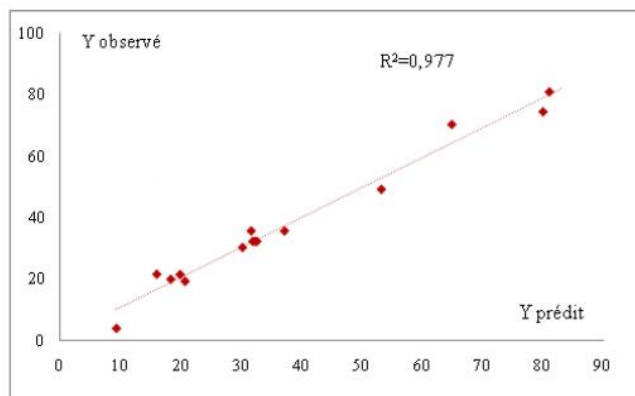


Fig. 2 Tracé des valeurs de réponse prédites par le modèle en fonction des valeurs observées

La figure 3 représente le tracé des résidus observés en fonction des valeurs prévues. Les valeurs des réponses prédites sont en abscisses et les résidus en ordonnées.

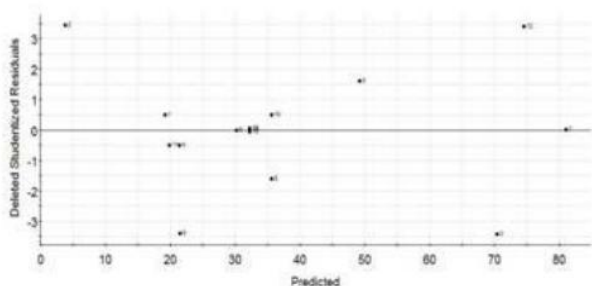


Fig. 3 Tracé des résidus observés en fonction des valeurs prévues.

Les points regroupés autour de la ligne indiquent que la prévision est exacte alors que les points au-dessus de la ligne (les valeurs positives des résidus) révèlent une surestimation tandis que les points en dessous de la ligne (les valeurs négatives) révèlent une sous-estimation.

On remarque aussi que les points expérimentaux observés sont dispersés de façon aléatoire autour de la ligne. Ceci indique que le diagramme des résidus laisse apparaître une relation certaine entre les valeurs prédites et les résidus et que la différence entre les valeurs prédites et les valeurs observées est négligeable.

L'analyse graphique des effets et des interactions des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés dans la figure 4. On en déduit que la concentration du polluant a un effet important mais négatif sur le rendement de

dégradation. Plus la concentration du polluant est moindre plus le rendement est meilleur.

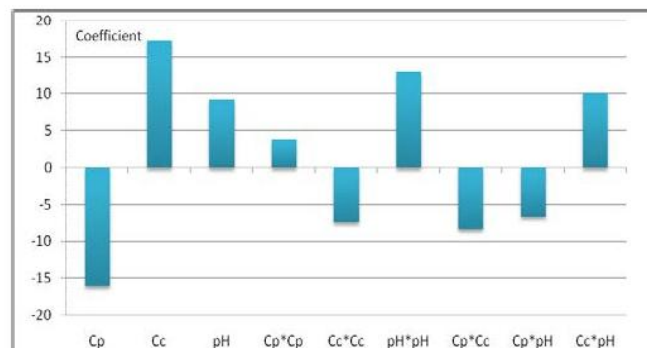


Fig. 4 Analyse des effets de différents facteurs sur la photodégradation de l'ibuprofène.

Par ailleurs, la concentration du catalyseur a un effet important positif, ce qui indique que l'augmentation de la concentration du catalyseur entraîne l'amélioration du rendement.

Le pH de la solution ainsi que l'effet du second ordre de la valeur du pH ont un effet significatif sur le rendement de la dégradation. Cet effet influe positivement sur l'efficacité du processus photocatalytique de dégradation. En effet, son augmentation favorise la dégradation de la molécule.

L'interaction entre la concentration du polluant et la concentration du catalyseur présente un effet positif sur le rendement de la dégradation mais il reste toujours inférieur à celui enregistré dans le cas de l'influence de la concentration du catalyseur et le pH de la solution.

Enfin, l'interaction entre la concentration du catalyseur et le pH présente un effet positif considérable sur la réponse alors que l'interaction entre la concentration du polluant et le pH présente un effet négatif négligeable sur le rendement de la dégradation.

L'analyse graphique de Pareto concernant l'estimation en pourcentage des différents effets sur le rendement de la photodégradation de l'ibuprofène est représentée sur la Figure 5.

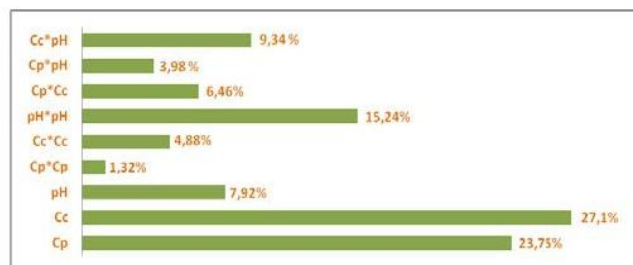


Fig.5 Analyse graphique de Pareto

La figure indique que :

- la concentration du catalyseur ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) a une influence de plus de 27% ;

- la concentration initiale du polluant (mgL^{-1}) à une influence de plus de 23% sur le rendement de la réaction de disparition du polluant ;
- l'effet du second ordre de la valeur du pH influe sur la dégradation avec un taux supérieur à 15%.

Avec une influence moindre on note que :

- la valeur de l'interaction de la concentration du catalyseur (gL^{-1}) avec la valeur du pH sur la dégradation est de l'ordre de 9% ;
- le pH a une influence de plus de 8% ;

Enfin avec une influence négligeable, on note :

- l'effet du second ordre de la concentration du polluant (mgL^{-1}) avec 1.32%
- l'effet du second ordre de la concentration du catalyseur (gL^{-1}) avec 4.88%
- et l'effet de l'interaction de la concentration du catalyseur avec le pH qui ne dépasse pas 3.98%.

IV. CONCLUSIONS

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres ainsi que leurs interactions sur la dégradation de l'ibuprofène, nous avons procédé à une étude par plan d'expérience en utilisant le modèle de box-behnken.

L'influence des principaux facteurs à savoir, la concentration du catalyseur, la concentration du polluant et le pH de la solution sur la dégradation de l'ibuprofène a été étudiée.

Les résultats ont montré que la concentration du catalyseur est celle qui influe le plus sur la dégradation du polluant suivi du pH de la solution. En effet, l'augmentation de ce dernier favorise la dégradation du polluant et influe positivement sur l'efficacité du procédé photocatalytique de dégradation de l'ibuprofène.

Par ailleurs, l'interaction entre la concentration du catalyseur et le pH ainsi que celle de la concentration du polluant et du catalyseur ont un effet positif sur la dégradation.

Le modèle choisi pour ce travail a prouvé son efficacité en indiquant un très bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus et celles prédites par le modèle avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.977$.

A l'instar de ces résultats, nous avons pu déterminer les conditions optimales pour le traitement avec une dégradation complète de l'ibuprofène, à savoir :

$$C_p = 5 \text{ mgL}^{-1}$$

$$C_c = 0.5 \text{ gL}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.$$

REFERENCES

- [1] FAO, Nations unies, World Resources Institute (WRI), United Nations Environment Programme, Le Monde diplomatique, 2012.
- [2] S. Richards, E. Cole. "A toxicity and hazard assessment of fourteen pharmaceuticals to *Xenopus laevis* larvae". *Ecotoxicology*. 15(8),647-656, 2006.
- [3] M. Gomez, M. Martinez, S. Lacorte, A. Fernandez-Alba, A. Aguera, Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*. 66, 993-1002, 2007.
- [4] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, "Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates", *Chemical Engineering Journal*. 127, 167-176, 2010.
- [5] Tassalit D., N. Chekir, O. Benhabiles, O. Mouzaoui, S. Mahidine, N. Kasbadji Merzouk, F. Bentahar, A. Khalil, "Effect and interaction study of acetamiprid photodegradation using experimental design", *Journal Water Science and Technology* Volume 74 Issue 8 Pages 1953-1963, 2016.
- [6] Tassalit D., N. Chekir, O. Benhabiles, S. Dechir, S. Lebouachera, N. Kasbadji Merzouk, 310 F Bentahar, "Use of Packed Bed Photocatalyst and Sun Light Radiation for the Removal of Emerging Contaminant Dyes from", *Water International Journal of ChemTech Research* volume 9/08, 366-373. (2016).
- [7] J. Goupy. Introduction aux Plans d'expériences. Dunod. Paris. 303. 2001
- [8] G.E. P. Box, W.G.Hunter, J. S Hunter. Statistics for Experimenters. deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633. 2005.
- [9] M. Bradai, H. Kissarli, "Conception, réalisation et mise au point d'un nouveau photoréacteur solaire pour le traitement de polluants bio-récalcitrants", Mémoire de Master, USTHB/UEDES, 2016
- [10] A. Lamure, Methodologie des plans d'expérience, Edition impensiacet 2006
- [11] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry" *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84. 2006
- [12] A. K. Sinha, M. Basu, S. Sarkar, M. Pradhan, T. Pal, "Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications". *Journal of Colloid and Interface Science*, 398,13-21, 2013.
- [13] M. S. Alim, S. Ait Saada. "Dégradation d'un colorant textile par photocatalyse hétérogène" thèse master, Ecole Nationale Polytechnique, 2013.
- [14] R. Djellabi. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels, Doctorat-LMD en Chimie, Université Badji Mokhtar – Annaba. 2015
- [15] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, L. Lou. "Role of primary active species and TiO_2 surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 47-54, 2005.