

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

KOURBALI Soumaya
AOUDIA Amina

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

**Application des plans d'expériences pour la
modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption
de la tétracycline par une hydroxyapatite valorisée à
partir des coquilles d'œufs**

Soutenu le 23/10 / 2018

Devant le jury composé de :

Mr H. LOUNICI	Professeur, UAMO, Bouira	Président
Mme S. AITALI	MCB, UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme A. ZAABAR	MCB, UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme S. ZIANI	MCB, UAMO, Bouira	Rapporteur

Année Universitaire : 2017/2018

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, le courage et la force pour mener à terme ce travail, qui a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université Akli Mouhend Oulhadj de Bouira.

Au terme de ce travail, nous exprimons :

Toutes nos reconnaissances à notre encadreur Mme S. Ziani, Maître de Conférences à l'université de Bouira ;

Nos respectueux remerciements aux membres du jury : Mr H. Lounici, Mme S. Ait Ali et Mme A. Zaabar, qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce modeste travail ;

Nos remerciements à Mr R. Kernani, Responsable du laboratoire de Génie des Procédés à l'université Akli Mouhend Oulhadj de Bouira.

Nous remercions également l'ensemble du personnel du laboratoire de Génie des Procédés, pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.

Une attention toute particulière va aux membres du Département de Génie des Procédés, pour l'aide technique, le travail administratif et le soutien moral qu'ils nous ont apportés.

Merci à tous

Dédicaces

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé pour
achever ce modeste travail que je dédie :

À mes chers parents, ma mère et mon père, pour
l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens
et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à
mon égard, pour leur patience, leur amour et leurs
encouragements.

Que ce travail leur apporte joie et fierté;

À mes chères soeurs Saloua, Kenza, Anissa, Yassmine,
Ikrame, Hana et à toute ma famille;

À tous mes enseignants, particulièrement mon
encadreur Dr S. Ziani que je ne remercierai jamais
assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole
de sagesse et de bravoure;

À ma collègue de travail, M^{elle} S.Kourbali, sans oublier
mes amies Tinhinane, Ahmanache et Massiva
Bouchnabe qui m'ont aidé, merci à elles, à leur soutien
et leur compréhension.

Amina

Dédicaces

À mes chers parents, ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leurs encouragements.

Que ce travail leur apporte joie et fierté;

À mes chers frères Hamada, Yakoub, Ayoub et ma soeur Keltoum et à toute ma famille;

À tous mes enseignants, particulièrement mon encadreur Dr S. Ziani que je ne remercierai jamais assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure;

À ma collègue de travail ;

À mes très chers amis pour leurs aides et soutiens.

Soumaya

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés.

-Louis Pasteur-

Liste des abréviations

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermique Gravimétrique

DRX : Analyse par Diffraction des rayons X

FTIR : Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

HAP: Hydroxyapatite

m_{ad} : La masse d'adsorbant

pH_f : Potentiel d'hydrogène final

pH_i : Potentiel d'hydrogène initial.

pH_{pzc}: pH de point de charge nulle.

q_{e th} : Quantité adsorbée calculée à partir du modèle

q_{e exp} : Quantité adsorbée déterminée expérimentalement

TC: Tétracycline

Liste des figures

Figure I.1 : Structure moléculaire des tétracyclines	7
Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	10
Figure I.3 : Classes des isothermes d'adsorption.....	12
Figure I.4 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite dans le plan de base (001).....	18
Figure I.5 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH....	20
Figure II.1 : Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expérience.....	29
Figure II.2 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	30
Figure II.3 : Schéma représentatif d'un plan composite pour l'étude de deux facteurs.....	32
Figure III.1 : Coquilles d'œufs séchées et broyées	40
Figure III.2 : Milieu réactionnel	41
Figure III.3 : Suspension récupérée après filtration : (a) : après séchage ; (b) : après broyage ...	42
Figure III.4 : Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption.....	47
Figure III.5 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la tétracycline (TC) à $\lambda = 352,5\text{nm}$	48
Figure IV.1 : Diagramme des résidus.....	56
Figure IV.2: Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales.....	63
Figure IV.3 : Influence de la concentration initiale de la TC sur son taux d'adsorption. Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales.....	64
Figure V.1 : Analyse thermique ATG/ATD de la poudre d'hydroxyapatite synthétique.....	68
Figure V.2 : Spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite non calcinée (HAP1) et calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAP2).....	69
Figure V.3 : Diffractogrammes des poudres HAP1 non calcinée et HAP2 calcinée à 900 °C pendant 3 h.....	70
Figure V.4 : Evolution de la quantité de TC adsorbée par HAP2 à différentes concentrations en fonction du temps à $T = 30\text{ °C}$, $[\text{HAP2}] = 1,15\text{g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$	74
Figure V.5 : Effet du pH de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAP2 à $T = 30\text{ °C}$, $[\text{HAP2}] = 1,15\text{ g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$	75

Figure V.6: Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH.....	75
Figure V.7 : Effet de la masse de HAP2 sur l'adsorption de la TC à $[TC]_0 = 152.5\text{ppm}$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $v_{agit} = 300\text{tr/min}$	76
Figure V.8 : Effet de la température de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAPn2 à $[TC]_0 = 152,5\text{mg/L}$, $[HAP2] = 1,15\text{g/L}$ et $v_{agit} = 300\text{tr/min}$	77
Figure V.9 : Représentation linéaire de la cinétique de second ordre de l'adsorption de la TC par HAP à différentes concentrations.....	78
Figure V.10 : Isothermes d'adsorption de la tétracycline sur l'hydroxyapatite.....	79
Figure V.11 : Isothermes linéaires de Freundlich relative à l'adsorption des ions de la tétracycline sur l'adsorbant HAP à différents pH de solution.....	80
Figure V.12 : Représentations linéaires des isothermes de : (a) : Freundlich et (b) : Langmuir relatives à l'adsorption de la TC sur HAP2.....	81

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Groupements attribués aux différents radicaux de la TC.....	8
Tableau I. 2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique de s hydroxyapatites.....	19
Tableau II.1 : Matrice d'expériences.....	31
Tableau II.2 : Valeur de ω et nombre de points au centre selon la propriété recherchée pour le plan composite.....	33
Tableau III.1 : Formules développées et caractéristiques physico- chimiques de la (TC).....	46
Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	50
Tableau IV.2 : Matrice des expériences.....	52
Tableau IV.3 : Matrice des expériences pour $k = 4$ et $N = 16$	52
Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.....	53
Tableau IV.5 : Valeurs de l'absorbance au centre des domaines d'études.....	53
Tableau IV.6 : Les valeurs de t_j	55
Tableau V.7 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérie.....	58
Tableau IV.8 : Matrice des expériences.....	59
Tableau IV.9 : Valeurs des coefficients du modèle.....	59
Tableau IV.10 : Valeurs des résidus et des erreurs relatives aux frontières et au centre du domaine d'étude.....	61
Tableau V.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAP2.....	72
Tableau V.2 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	78
Tableau. V.3. Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intra-particulaire.....	80
Tableau V.4 : Constante de Freundlich et de Langmuir relatives au processus d'adsorption de la TC sur HAP2.....	81

Table des matières

Sommaire

Liste des abreviations.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I : Contexte d'étude, analyse bibliographique

I. 1. Situation du problème : Alerte aux produits pharmaceutiques.....	6
I. 1. 1. Présence et impact des antibiotiques dans l'environnement	6
I. 1. 2. Tétracyclines : antibiotiques modèles	7
I. 1. 2. 1. Toxicité des tétracyclines.....	8
I.1. 2. 2 . Traitement des eaux contaminées par la tétracycline	8
I. 2. Adsorption : Aspects qualitatif et quantitatif.....	9
I. 2. 1. Définition de l'adsorption	9
I. 2. 1. 1. Adsorption physique ou physisorption	10
I. 2. 1. 2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	10
I. 2. 2. Description du mécanisme d'adsorption	10
I. 2. 3. Isothermes d'adsorption	11
I. 2. 3. 1. Classification des isothermes d'adsorption	11
I. 2. 3. 2. Modèles des isothermes	12
I. 2. 3. 2. 1. Modèle de Langmuir	12
I. 2. 3. 2. 2. Modèle de Freundlich.....	13
I. 2. 4. Cinétique d'adsorption	14
I. 2. 4. 1. Modèle de pseudo-premier ordre	14
I. 2. 4. 2. Modèle du pseudo-second ordre	14
I. 2. 4. 3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	15
I. 2. 5. Facteurs influents sur l'adsorption	15
I. 2. 5. 1. Conditions opératoires	15
I. 2. 5. 2. Nature de l'adsorbât.....	16
I. 2. 5. 3. Structure de l'adsorbant.....	16

I. 3. Phosphates de calcium apatitiques-hydroxyapatites.....	17
I. 3. 1. Hydroxyapatites.....	17
I. 3. 1. 1. Structure cristallographique	17
I. 3. 1. 2. Propriétés physico-chimiques caractéristiques des hydroxyapatites.....	18
I. 3. 1. 2. 1. Propriétés de substitution	18
I. 3. 1. 2. 2. Surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)	19
I. 3. 1. 2. 3. Stabilité thermique	20
I. 3. 1. 2. 4. Solubilité	20
I. 3. 1. 3. Voies de synthèse de l'hydroxyapatite	21
I. 3. 1. 3. 1. Synthèse par voie sèche.....	21
I. 3. 1. 3. 2. Synthèse par voie humide.....	21
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : Plans d'expériences

II. 1. Qu'est-ce qu'un plan d'expériences ?.....	28
II. 2. Principe des plans d'expériences	29
II. 3. Avantages des plans d'expériences	29
II. 4. Types des plans d'expériences	29
II. 4. 1. Plans factoriels complets à deux niveaux (2k).....	30
II. 4. 2. Plans composites centrés.....	31
II. 5. Modélisation par les plans d'expériences	33
II. 6. Analyse statistique	34
II. 6. 1. Vérification de la signification des coefficients.....	34
II. 6. 2. Validation du modèle.....	36
II. 6. 2. 1. Recherche de biais du modèle.....	36
II. 6. 2. 2. Test de signification de la régression.....	36
II. 6. 3. Coefficients de détermination (R^2 , \bar{R}^2).....	37
II. 6. 4. Analyse des résidus.....	37
Références bibliographiques.....	38

Chapitre III : Matériels et méthodes

III. 1. Elaboration de l'hydroxyapatite.....	40
III. 1. 1. Synthèse de l'adsorbant.....	40
III. 2. Techniques de caractérisation.....	42
III. 2. 1. Analyse thermique	42

III. 2. 2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	43
III. 2. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	43
III. 2. 4 Analyse texturale.....	44
III. 2. 4. 1. Masse volumique réelle	44
III. 2. 4. 2. Masse volumique apparente.....	44
III. 2. 4. 3. Volume poreux total et porosité	44
III. 2. 4. 4. Taux d'humidité.....	45
III. 2. 4. 5. Détermination du point de charge zéro (pHPZC)	45
III.3. Application de HAP2 dans l'adsorption de la tétracycline (TC)	45
III. 3. 1. Description du montage	46
III. 3. 2. Protocole expérimental.....	47
Références bibliographiques.....	49

Chapitre IV : Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption

IV. 1. Modélisation du processus de l'adsorption.....	50
IV. 1. 1. Plan d'expérimentation.....	50
IV. 1. 2. Elaboration du modèle de premier degré.....	51
IV. 1.2.1 Calcul des coefficients du modèle.....	52
IV. 1.2.2 Analyse statistique de l'Equation de régression	53
IV. 1.2.2.1 Vérification de la signification des coefficients	53
IV. 1. 2. 2. 2. Vérification de la validation du modèle	54
IV. 1. 2. 2. 3. Evaluation de la qualité des modèles.....	55
IV. 1. 3. Elaboration du modèle de second degré.....	57
IV. 1. 3. 1. Calcul des coefficients du modèle.....	57
IV. 1. 3. 2. Analyse statistique de l'équation de régression.....	59
IV. 1. 3. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients.....	59
IV. 1. 3. 2. 2. Vérification de la validation du modèle.....	60
IV. 2. Exploitation du modèle de premier degré.....	62
IV. 2. 1. Etude des effets principaux et d'interaction.....	62
IV. 2. 1. 1. Effet du pH de la solution à traiter.....	62
IV. 2. 1. 2. Effet de la concentration initiale en TC.....	64
IV. 2. 1. 3. Effet de la masse de HAP2.....	65
IV. 2. 1. 4. Effet de la température du milieu réactionnel.....	66
IV. 3. Optimisation du modèle de second degré.....	67

Chapitre V : Etudes paramétrique, cinétique et isotherme

V. 1. Caractérisations de poudres d'hydroxyapatite.....	68
V. 1.1. Analyse thermique (ATG).....	68
V. 1. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	69
V. 1. 3. Diffraction des rayons X (DRX)	70
V. 1.4. Analyse texturale	72
V. 2. Eude de l'adsorption de la tétracycline par HAP2	73
V. 2. 1. Traitement des données expérimentales.....	73
V. 2. 1. 1. Etude de l'influence des paramètres opératoires.....	73
V. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en TC	73
V. 2. 1. 1. 2. Effet du pH de la solution à traiter	74
V. 2. 1. 1.3. L'effet de la masse de l'adsorbant	76
V. 2. 1. 1.4. Effet de la température	77
V. 2. 2. Cinétique d'adsorption.....	77
V. 2. 2. 1. Cinétique de premier ordre.....	77
V. 2. 2. 2. Cinétique de second ordre	78
V. 2. 2. 3. Diffusion intra-particulière.....	79
V. 2. 3. Isothermes d'adsorption	80
V. 2. 3. 1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	81
Références bibliographiques.....	83
Conclusion générale et perspectives.....	85

Annexes

Introduction générale

Tout début dans le monde mène à une surprise ou à une méprise.

-Jean-Napoléon Vernier-

L'eau est un constituant fondamental de la vie, recouvrant 72% du globe terrestre. Ce pourcentage lui attribue l'aspect d'abondance sur terre, alors que 97,2% de la masse d'eau est formée par de l'eau salée (océan et mers) et seulement 2,8% d'eau douce (2,15% sont stockés sous forme de glaciers). Par conséquent, les réserves d'eau douce directement utilisables par les êtres humains ne constituent que 0,65% de la masse globale d'eau de notre planète. Ce patrimoine mondial de l'humanité n'est pas si abondant et est répartie inégalement, sa protection est donc une préoccupation majeure pour l'ensemble de la planète et une priorité pour les autorités publiques [1].

Dans ce contexte de protection, la communauté scientifique s'est largement intéressée aux pollutions des milieux aquatiques provenant des rejets de produits chimiques industriels et agricoles. Certains effets de ces pollutions ont été évalués et des réglementations ont pu être décidées et mises en œuvre. Cependant, les avancées technologiques sont de fait susceptible de nécessiter l'utilisation de composés récents et potentiellement toxiques, que ce soit pour l'environnement en général ou pour l'homme en particulier. Ces contaminants récents enregistrés durant ces dernières décennies, dans les milieux aquatiques, proviennent principalement de composés utilisés en grandes quantités dans la vie quotidienne à savoir les produits d'origine pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire [1-4].

Comme nous le savons tous, les produits pharmaceutiques (ou médicaments) sont des substances actives sur les organismes vivants, humains ou animaux. Leur présence dans l'environnement pose la question de leurs actions potentielles sur des organismes non ciblés. Ces molécules présentent une toxicité pour l'Homme à des doses plus ou moins fortes, elle est décrite lors de l'acceptation des dossiers d'autorisation de mise sur le marché. Elles sont classées en fonction de leurs actions curatives ou préventives : analgésiques, anti-épileptiques, hypolipémiants, anti-hypertenseurs, antibiotiques...etc. La dernière classe de médicaments fait plus particulièrement l'objet d'études de par leurs effets produits sur les souches bactériennes [1-3].

En effet, les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent, à cause de leur introduction continuelle et de leur persistance dans l'environnement. Des études ont montré qu'ils n'étaient pas complètement éliminés au niveau des stations d'épuration et que l'on pouvait les retrouver dans les effluents et les boues [5, 6]. Ainsi, l'accumulation de ces substances peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre

Introduction générale

(inhibe l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produit des microorganismes résistants) [1-4].

En guise de réponse à cette problématique, plusieurs procédés ont été étudiés afin d'éliminer ce type de polluants. Parmi ceux-ci, les procédés d'adsorption sur des matériaux adsorbants naturels et synthétiques connaissent un essor important vu les divers avantages qu'ils présentent à savoir : la possibilité de la régénération de la phase solide et la facilité de mise en œuvre. A cet effet, plusieurs matériaux ont été proposés dans la littérature, basés essentiellement sur le charbon actif, l'argile, la biomasse et les phosphates de calcium apatitiques [7-10].

Concentrés sur cette nouvelle gamme d'adsorbants apatitiques, de nombreux travaux de recherche ont vu le jour au cours de cette dernière décennie [8-11]. Au fait, ces adsorbants apatitiques sont des minéraux de formule chimique générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, capables d'accepter un grand nombre de substitution cationiques (Me_{10}) et/ou anioniques (XO_4 , Y_2). L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des molécules organiques.

Intéressées par cet axe de recherche, nous nous sommes focalisées, dans le présent travail, à l'étude des différents paramètres ayant une influence sur le procédé d'adsorption de la tétracycline par une apatite valorisée via un déchet agro-alimentaire (coquilles d'oeufs) dans un réacteur agité fermé. Pour cela, nous avons fait appel à la méthode de planification des expériences qui a pour avantage de trouver les conditions optimales de fonctionnement du réacteur pour une meilleure adsorption en un minimum d'essais.

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons, structuré l'ensemble de notre travail en cinq chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés à l'étude bibliographique. Ils regroupent quelques généralités sur l'adsorbât choisi (la tétracycline), les différents aspects qualitatifs et quantitatifs du processus d'adsorption, des rappels détaillés sur l'hydroxyapatite (HAP) et un aperçu général sur la méthodologie des plans d'expériences.

Le troisième chapitre décrit le protocole expérimental suivi pour l'élaboration de l'adsorbant (HAP) à partir des coquilles d'œufs, la procédure expérimentale de mise en œuvre du procédé d'adsorption étudié et les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

Quant au chapitre quatre, il présente la partie modélisation et optimisation du processus d'adsorption étudié. Il expose toutes les étapes suivies lors de l'élaboration des modèles de premier et de second degré et toutes les interprétations adaptées pour les valider et les exploiter.

Le cinquième chapitre illustre les résultats obtenus concernant la caractérisation de l'hydroxyapatite ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Enfin, notre mémoire, ainsi présenté, se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives.

Références bibliographiques

- [1] D. Mansour, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique, Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2015.
- [2] M. Q. T. Dinh, Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de Doctorat, Ecole Pratique Des Hautes Etudes, France, 2012.
- [3] T. Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 2015.
- [4] B. S. Khodja, Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la STEP de Tiaret, Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2015.
- [5] N.Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation, *Environmental Technology*, 27, pp 183–192, 2006.
- [6] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, pp 2304–2347, 2011.
- [7] L. Guoting, G. Yiping, Z. Weigao, Efficient adsorption removal of tetracycline by layered carbon particles prepared from seaweed biomass, 36, pp 59-65, 2017.
- [8] Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, R. Han, W. Wei, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation, *Journal of Molecular Liquids, Liquids*, 247, pp 171–181, 2017.
- [9] S. Meski, H. Khireddine, S. Ziani, S. Rengaraj, Mika Sillanpaa, Comparative study on the removal of zinc(II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, *Desalination and Water Treatment*, 16, pp 1–11, 2010.
- [10] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, F. Yataghane, N. Ferguene, Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead, *Water Science & Technology*, 63, pp 2087-2096, 2011.

[11] M. Harja, G. Ciobanu, Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, *Science of the Total Environment*, 628–629, pp 36–43, 2018.

Chapitre I

Contexte d'étude, analyse bibliographique

L'eau est source de vie, préservons la pour notre survie.

-Monique Moreau-

I. 1. Situation du problème : Alerte aux produits pharmaceutiques

Quel que soit l'origine de la pollution, cette dernière touche pratiquement tous les compartiments de notre environnement : l'eau, l'air et le sol. Par ailleurs, la pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées (réserve 0,65%) et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités humaines deviennent de plus en plus astronomiques [1, 2].

Du fait de la diversité des polluants (organiques, inorganiques et radioactifs), l'intérêt qu'apportent les scientifiques aux problèmes de pollution ne cesse d'accroître. Cependant, depuis quelques décennies, leur attention s'est portée sur la présence dans les eaux superficielles, les eaux souterraines, les eaux potables et les sols, de composés qualifiés de polluants émergents ou micropolluants, parmi lesquels figurent les produits pharmaceutiques. En effet, la mise en évidence de ces contaminants n'a été possible que grâce à l'amélioration significative des instruments et des procédures analytiques qui permettent d'atteindre, désormais des limites de quantification compatibles avec les concentrations environnementales relatives à ces micropolluants [2, 3].

La contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques présente un sujet très préoccupant car elle peut engendrer, même à de faibles quantités, divers dangers vis-à-vis de la santé humaine et des organismes aquatiques et terrestres. En effet, dans les environnements aquatiques, six catégories de résidus médicamenteux sont principalement retrouvées : les analgésiques et anti-inflammatoires, les régulateurs de lipides, les anti-épileptiques, les anti-cancéreux, les anti-dépresseurs, les stéroïdes et dérivés hormonaux, les β -bloquants et les antibiotiques. Ces derniers, considérés comme marqueurs de pollution largement utilisés dans la vie quotidienne et retrouvés régulièrement dans l'environnement, font plus particulièrement l'objet d'étude de par leurs effets produits sur les souches bactériennes [2-5].

I. 1. 1. Présence et impact des antibiotiques dans l'environnement

Les antibiotiques sont largement utilisés pour la prévention et le traitement de maladies provoquées par des micro-organismes dans la médecine humaine et vétérinaire (aquaculture incluse). Cependant, après leur administration, 5% à 90 % de ces antibiotiques peuvent être excrétés inchangés ou métabolisés, dans les fèces et/ou dans les urines. Les principaux antibiotiques utilisés en médecine humaine aboutissent aux stations d'épuration (STEP) où ils ne sont pas complètement dégradés et par conséquent rejetés dans les eaux de surface.

Certaines de ces substances peuvent être adsorbées dans les boues de STEP (les fluoroquinolones, les tétracyclines). Si ces boues sont épandues sur des sols agricoles, ces substances peuvent également être entraînées par ruissellement vers les eaux de surface. En pisciculture, les poissons traités éliminent directement les médicaments non métabolisés et les métabolites dans le milieu aqueux, tandis que les produits vétérinaires administrés aux autres animaux d'élevage sont rejetés dans l'environnement directement par les excréments des animaux ou indirectement par les effluents d'élevage [4-7].

Toutes ces voies de diffusion des antibiotiques dans l'environnement engendrent une pollution non visible qui s'accumule à long terme et qui constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres. Ainsi, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [4-7].

I. 1. 2. Tétracyclines : antibiotiques modèles

Les tétracyclines (TC)s sont des antibiotiques bactériostatiques à large spectre d'activité. En raison de leur plus faible coût et leur grande activité antimicrobienne, elles sont largement utilisées comme médicament dans la médecine humaine et vétérinaire [8, 9]. Leur structure générale est présentée sur la **Figure I.1**.

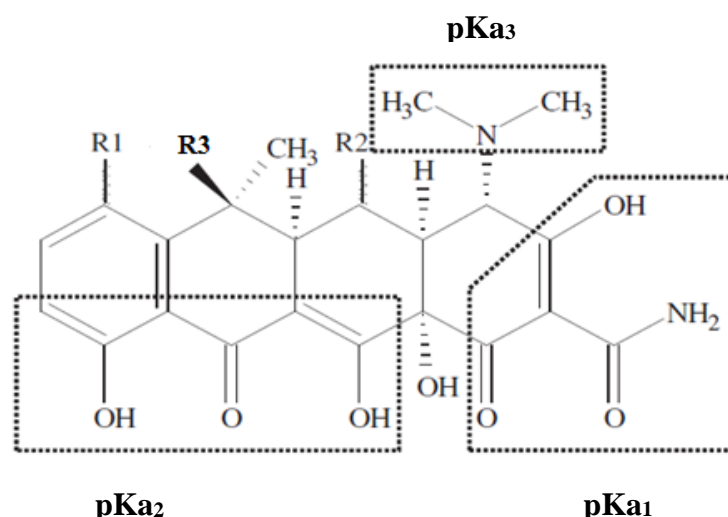


Figure I.1 : Structure moléculaire des tétracyclines [10, 11].

Les radicaux R₁, R₂, R₃ diffèrent d'une forme à une autre, les groupements qui leurs correspondent sont regroupés dans le Tableau I.1 [12].

Tableau I.1 : Groupements attribués aux différents radicaux de la TC [12].

	R ₁	R ₂	R ₃
Tétracycline (TC)	H	OH	H
Chlorotétracycline (CTC)	Cl	OH	H
Oxytétracycline (OTC)	H	OH	OH
Doxycycline	H	H	OH

Les tétracyclines sont des produits solubles qui, en milieu neutre ou basique, se présentent sous forme anionique avec différents pKa : pKa₁ ∈ [3,22 - 3,33], pKa₂ ∈ [7,46 - 7,78], pKa₃ ∈ [8,94 - 9,58] [10].

I. 1. 2. 1. Toxicité des tétracyclines

Les données concernant la létalité des antibiotiques tétracyclines sur les organismes aquatiques et terrestres sont plutôt rares. Cependant, il a été montré que les teneurs environnementales de ces substances constituent des dangers environnementaux pour certaines espèces aquatiques (lentille mineure) et des bactéries présentes dans des sols. De fait, leurs concentrations minimales avec effets observés (CMEO) pour les organismes susmentionnés varient entre 1 et 10 µg/l et sont ainsi très proches des concentrations environnementales moyennes de tétracyclines mesurées dans l'eau de surface (1 µg/l aux États-Unis). Une étude [13] a montré qu'une lagune de lisier de porc contenait 700 µg /l de tétracyclines. Lorsque ces déjections sont épandues sur un sol, un danger environnemental peut survenir pour les bactéries de ce sol exposées à ces dernières. De même, plusieurs études ont observé qu'une haute fréquence de bactéries et de microorganismes exposés à des sédiments marins contaminés aux tétracyclines induit une résistance à ces produits [14-16].

I.1. 2. 3. Traitement des eaux contaminées par la tétracycline

Plusieurs chercheurs se sont focalisés sur l'élimination de la TC dans les milieux aqueux via le procédé d'adsorption en utilisant différents adsorbants. Ainsi, les travaux de Khandaya et al. [17], réalisés sur l'adsorption de la tétracycline par des adsorbants composites à base de zéolite-hydroxyapatite activés par la cendre de l'huile de palme, ont montré que ces composites ainsi activés, présentent des surfaces spécifiques très importantes (388,15 m²/g à 732, 27 m²/g) et enregistrent des quantités d'adsorptions de polluant (TC) de 186,09 mg/g à 30 °C, 212,56 mg/g à 40 °C et 244,63 mg/g à 50 °C. Une autre étude réalisée par Utrilla et al. [10] sur l'adsorption de tétracyclines (tétracycline, oxytétracycline et chlortétracycline) sur un

charbon actif commercial et un adsorbant obtenu à partir des boues, en présence et en absence de micro-organisme, a révélé que les matériaux dérivés des boues ont une capacité très élevée pour adsorber les TC (512,1 – 672,0 mg/g) contrairement au charbon actif commercial (65 - 471 mg/g). Cette capacité d'adsorption élevée s'explique par la forte tendance des TCs à former des ions complexes avec certains des ions métalliques présents à la surface de ces matériaux. Cependant, la présence de micro-organismes dans les solutions à traiter engendre une diminution d'adsorption, chose qui est liée à la compétition créée entre les molécules de l'adsorbât et les micro-organismes pour occuper les sites actifs de l'adsorbant. Cependant, le pH de la solution et la force ionique du milieu à traiter influent fortement sur l'adsorption des TCs sur ces différents adsorbants.

Dans le même axe de recherche, Li et al. [18], ont étudiés l'adsorption de la tétracycline sur une hydroxyapatite incorporée par différents teneurs en fer (Fe-HAP). Les résultats obtenus ont indiqué que Fe-HAP a une plus grande capacité d'adsorption pour la TC comparé à HAP vierge. Ils ont constaté que l'adsorption de la TC augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation du pH. De plus, ils ont remarqué que la force ionique (Na^+ et Ca^{2+}) ne favorise en aucun cas l'adsorption, ce qui est due à l'effet compétitif. Par ailleurs, Harja et al. [19] ont étudié l'adsorption de l'oxytétracycline (OTC) sur des poudres nanométriques d'hydroxyapatites synthétiques. Leurs résultats ont enregistré une capacité d'adsorption maximale de 291,32 mg/g pour les poudres calcinées et de 278,27 mg/g pour celles non calcinées à pH =8 et à température ambiante.

Loin de l'hydroxyapatite et du charbon, Guoting et al. [20] ont préparé, à partir d'algues Sargassum, des particules de carbone en couches pour éliminer la tétracycline. Les expériences cinétiques ont montré qu'un taux d'élimination de 73,8% est atteint au bout de 60 minutes. À 25 °C, la capacité maximale d'adsorption de ce matériau est de 278,4 mg/g.

I. 2. Adsorption : Aspects qualitatif et quantitatif

I. 2. 1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface via lequel les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux (adsorbât), se fixent à la surface d'un solide (adsorbant) [21]. Selon la nature des forces d'interactions adsorbât/adsorbant, l'adsorption est subdivisée en deux types : physique et chimique [11, 22] :

I. 2. 1. 1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou physisorption se produit par la fixation de l'adsorbât dans une couche mono ou multimoléculaires à la surface de l'adsorbant par le biais de liaisons de Van Der Waals. La physisorption est favorisée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbât. Elle est réversible et généralement peu spécifique et s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption (inférieure à 40 kJ.mol^{-1}) [23].

I. 2. 1. 2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 kJ.mol^{-1} . Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [23].

I. 2. 2. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure I.2). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [24, 25] :

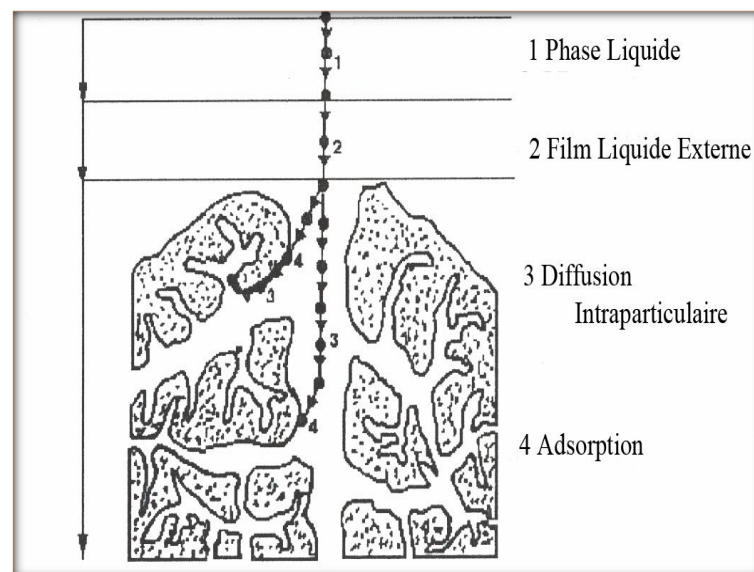


Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [26].

- diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- réaction d'adsorption au contact des sites actifs une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I. 2. 3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$).

I. 2. 3. 1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. [27] en quatre principales classes représentées dans la Figure I-3.

- **Classe S (sigmoïdale) :** les courbes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de van der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.
- **Classe L (Langmuir) :** les courbes de classe L présentent, à faible concentration de l'adsorbât, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elles sont souvent observées lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement et quand les forces d'attractions développées entre elles sont faibles. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

- **Classe H (Haute affinité) :** la partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C (Partition Constante) :** les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

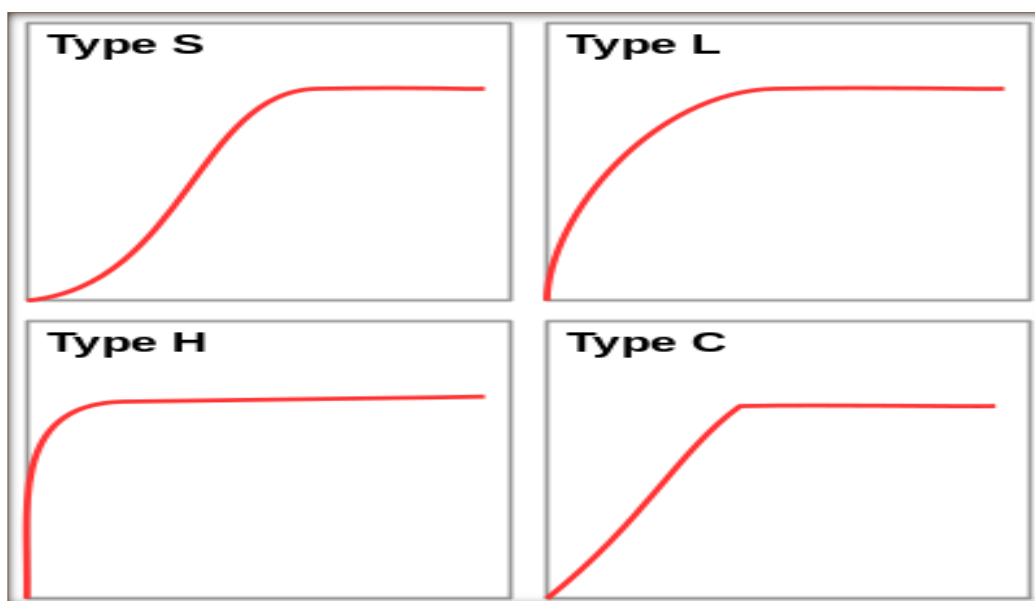


Figure I.3 : Classes des isothermes d'adsorption d'après Gilles et al. [27].

I. 2. 3. 2. Modèles des isothermes

L'un des objectifs poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de rendre compte de la forme des isothermes. Pour cela, différents modèles ont été proposés dans la littérature, les plus utilisés sont :

I. 2. 3. 2. 1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbât) forme une couche mono-moléculaire à la surface de l'adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [28-31].

Ainsi, l'équation mathématique de ce modèle simple et largement utilisé, est donnée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{I} - 1)$$

Avec :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L) ;

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de l'adsorbant (mg) ;

$\frac{x}{m} = q_e$: capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

La linéarisation de l'équation de Langmuir (I-1) permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L . Cette linéarisation est donnée par la relation (I-2) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I} - 2)$$

I. 2. 3. 2. 2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbant [1]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I} - 3)$$

Avec K_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \left((\text{l}/\text{mg})^{1/n} \right)$) et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbât.

La linéarisation de l'équation de Freundlich (I-3) permet d'accéder aux valeurs de la capacité d'adsorption (K_f) et ($\frac{1}{n}$). Cette linéarisation est donnée par la relation (I-4) :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I} - 4)$$

I. 2. 4. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques, nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide :

I. 2. 4. 1. Modèle de pseudo-premier ordre

Dans le cas d'une réaction de pseudo-premier ordre, la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) et la quantité adsorbée à cet instant (q_t), son expression est donnée par [11, 32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I} - 5)$$

Avec k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (I-5) entre 0 et t pour les durées de contact adsorbât-adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I} - 6)$$

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

I. 2. 4. 2. Modèle du pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, dans certains cas, suivre un modèle de second ordre qui est représenté par la formule suivante [11, 32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I} - 7)$$

Avec k_2 : constante de vitesse d'une cinétique de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (I-7) entre 0 et t pour les durées de contact adsorbât/adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I} - 8)$$

Les valeurs de k_2 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ en fonction de t .

I. 2. 4. 3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire représente la pénétration de l'adsorbât dans la structure poreuse de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration. Fréquemment, c'est l'étape la plus lente et constitue donc l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de Weber et Morris suivant [32, 33] :

$$q_t = k_d t^{1/2} + \theta \quad (\text{I} - 9)$$

Avec :

k_d : constante de diffusion intra-particulaire de Weber ($\text{mg/g min}^{1/2}$) ;

θ : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de (q_t) en fonction de $(t^{1/2})$ permet de calculer la constante de diffusion k_d et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I. 2. 5. Facteurs influents sur l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, le processus dépend de plusieurs facteurs :

I. 2. 5. 1. Conditions opératoires

- **Température** : l'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomènes endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [34] ;
- **pH** : le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [1] ;
- **Concentration des substances à adsorber** : l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [26] ;

- **Temps de contact** : la durée de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. Ainsi, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant [29].
- **Présence d'espèces compétitives** : en général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant [1].

I. 2. 5. 2. Nature de l'adsorbât

- **Solubilité** : la solubilité d'un adsorbât ou son affinité pour un solvant, joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [22] ;
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbât soient de polarité voisine [22] ;
- **Structure moléculaire de l'adsorbât** : plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Chose qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [35].

I. 2. 5. 3. Structure de l'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation dans le but d'augmenter leur pouvoir d'adsorption en améliorant leur structure (taille des particules, porosité, surface spécifique et nature des groupements fonctionnels développés à la surface) [36]. Les critères de choix des adsorbants reposent sur leur prix bas, leur sélectivité élevée et surtout leur aptitude à être facilement régénérés [37]. En effet, toutes ces caractéristiques ont fait que plusieurs matériaux adsorbants soient proposés dans la littérature : zéolites, argiles, gels de silice, charbons actifs, biomasse et phosphates de calcium apatitiques. Cependant, l'intérêt porté à cette dernière gamme d'adsorbant (les apatites) ne cesse d'accroître du fait que l'évaluation du potentiel de leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques et inorganiques. Ainsi, dans ce qui suit, nous tenons à présenter un aperçu général sur les phosphates de calcium apatitiques, de manière non exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel.

I. 3. Phosphates de calcium apatitiques-hydroxyapatites

Les apatites sont les espèces les plus abondantes parmi les phosphates de calcium naturels, qui comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le terme apatite provient d'un terme grec signifiant *décevant*. Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans laquelle [38, 39] :

- Me représente un cation divalent (Ca^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ba^{+2} ,.....) ;
- XO_4 un groupement anionique trivalent comme (PO_4^{-3} , ASO_4^{-3} , VO_4^{-3} , MnO_4^{-3} ,...) ;
- Y un anion monovalent, le plus souvent (OH^- , Cl^- , F^- , Br^- ,...).

Les apatites sont présentes en abondance dans notre environnement, elles peuvent provenir de sources biologiques ou naturelles :

- **Source biologique** : à partir des tissus osseux naturels (os et dent). La matrice minérale des tissus osseux a été identifiée comme étant une hydroxyapatite poly-substituée [1, 40] ;
- **Source naturelle** : à partir des dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatiques) [1].

I. 3. 1. Hydroxyapatites

I. 3. 1. 1. Structure cristallographique

De formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et de rapport atomique théorique $\frac{Ca}{P} = \frac{10}{6}$, soit environ 1,67, l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique se cristallise dans un système hexagonal, avec le groupe d'espace de symétrie $P6_3/m$ et les paramètres cristallographiques suivants [41, 42] :

$$\underline{a} = \underline{b} = 9,432 \text{ \AA}, \quad \underline{c} = 6,881 \text{ \AA}, \quad \underline{\beta} = 120^\circ$$

Conduisant ainsi à une maille de volume $530,14 \text{ \AA}^3$.

L'hydroxyapatite est formée d'un empilement compact de tétraèdres d'ions phosphate $(PO_4)^{-3}$ qui constituent deux types de tunnels parallèles à l'axe c (Figure I.4) [41, 42] :

- **Premier tunnel** : de diamètre égal $2,5 \text{ \AA}$, correspond à l'axe ternaire du cristal, il est occupé par des ions calcium, notés CaI. Au nombre de quatre par maille, ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphates ;

- **Second tunnel** : de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å, il est formé par les triangles équilatéraux composés par les 6 autres cations calcium, notés Ca(II), qui sont, à leur tour, entourés de six atomes d'oxygène provenant des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyde situé au barycentre de chaque triangle équilatéral.

Cet arrangement dans la structure cristallographique de l'HAP lui attribue la formule détaillée suivante [43] : $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

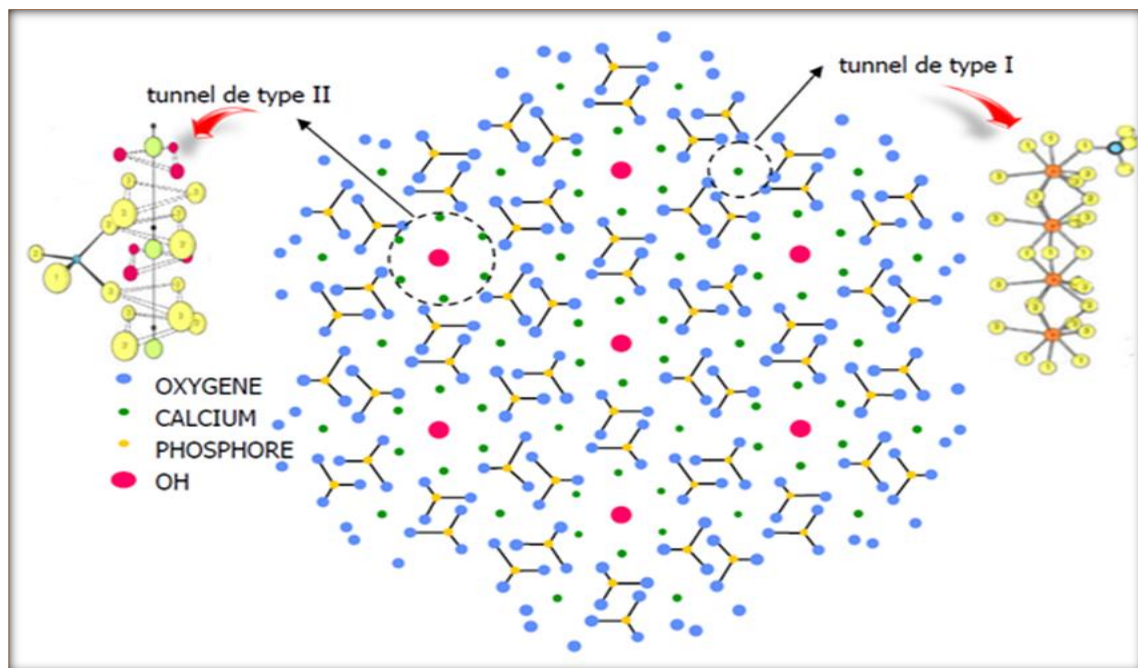


Figure I.4 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite dans le plan de base (001) [44]

I. 3. 1. 2. Propriétés physico-chimiques caractéristiques des hydroxyapatites

I. 3. 1. 2. 1. Propriétés de substitution

La structure apatitique de l'hydroxyapatite, voire même la présence des tunnels, lui confèrent les propriétés d'accepter de petites molécules et d'accueillir un grand nombre d'ions en substitutions sur ses trois sites. Ainsi, il existe deux types de substitutions possibles :

- **Substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes** : ce type de substitution se fait sur les sites Me, XO_4 et Y de la structure apatitique. Dans ce cas, les apatites restent stœchiométriques et seule une légère déformation de la maille est observée ;

- **Substitutions par des ions de charges et de tailles différentes** : ces substitutions nécessitent une compensation de charge pour assurer l'électro-neutralité de la maille cristalline. Ces échanges d'ions se font comme suit :
 1. les ions Me^{+2} peuvent être partiellement substitués par des cations monovalents, trivalents ou même des lacunes (\square) ;
 2. les ions XO_4^{-3} peuvent être remplacés par des groupements bivalents, trivalents ou tétravalents. Il est à noter qu'aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4^{-3} n'a jamais été reportée ;
 3. les ions Y^- peuvent être substitués par des ions bivalents ou des lacunes (\square).

Une capacité de substitution pour de nombreuses espèces anioniques ou cationiques a été décrite dans la littérature. Le Tableau I.2 répertorie, de manière non exhaustive, des exemples de substitutions d'ions de nature différente dans la matrice apatitique.

Tableau I. 2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique de s hydroxyapatites.

Sites	Substitution	Formule chimique théorique	Références
Ca²⁺	Mg ²⁺	Ca _{10-x} Mg _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	[45-47]
	Zn ²⁺	Ca _{10-x} Zn _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
	Sr ²⁺	Ca _{10-x} Sr _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
	Ag ⁺	Ca _{10-x} Ag _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
PO₄³⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) _{6-y} (CO ₃) _y (OH) _{2-y}	[48,49]
	SiO ₄ ⁴⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) _{6-y} (SiO ₄) _y (OH) _{2-y}	
OH⁻	F ⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2u} F _{2u}	[50]
	CO ₃ ²⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2u} (CO ₃) _u	
Mixte	Ca _{10-x+u} □ _{x-u} (PO ₄) _{6-x} (CO ₃) _x (OH) _{2-x+2u-2y} (CO ₃) _y □ _{x-2u+y}		[41, 49]
Tunnel CaII	O ₂ , H ₂ O, glycine		[41]

□ : lacune ; x : substitution au site Me ; y : substitution au site XO ; u : substitution au site Y

I. 3. 1. 2. 2. Surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)

D'après la littérature, l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle [51]. Ainsi, le diagramme de spéciation des apatites, qui résume les différents groupements actifs superficiels en fonction du pH de la solution (Figure I.5), indique la

présence de plusieurs groupements à la surface des apatites : $=\text{PO}^-$, $=\text{CaOH}^{+2}$, $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$. La prédominance de ces derniers dépend essentiellement du pH de la solution. En effet, les groupements $=\text{PO}^-$ et $=\text{CaOH}^{+2}$ sont les sites prépondérants pour une valeur de pH proche du pH_{PCZ} (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure à cette valeur [51]. Il est à noter que les groupements PO-H superficiels des apatites sont susceptibles d'intervenir dans les propriétés de surface en tant que sites acides de Bronsted [52].

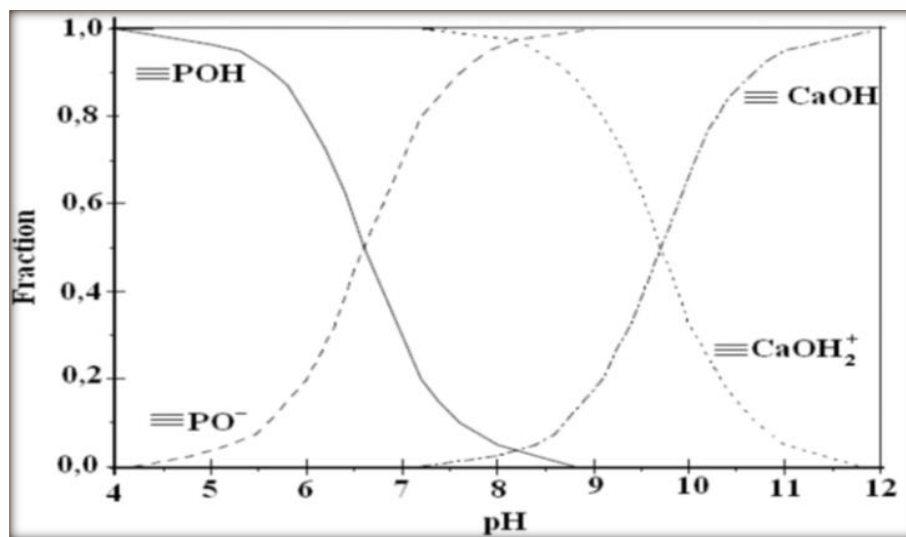


Figure I.5 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH [53].

I. 3. 1. 2. 3. Stabilité thermique

La stabilité thermique de l'hydroxyapatite dépend fortement de sa composition (rapport Ca/P), de son environnement et de sa température de frittage. Thermodynamiquement, l'HAP est très stable, ce qui fait qu'elle ne se décompose qu'à des températures très élevées (1300 °C -1400°C) en phosphate tricalcique (TCP : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sous ses deux formes α et β , et en oxyapatite (OXY : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) [53-55].

I. 3. 1. 2. 4. Solubilité

L'équilibre de solubilité de l'HAP se généralise sous la forme [55, 56] :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_{dp} , appelée produit de solubilité, défini comme suit : $K_{dp} = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}]^2$

A 25°C, Elliott [41], a déterminé un produit de solubilité de $6,62 \cdot 10^{-126}$ (à force ionique nulle). D'autres valeurs sont reportées dans la littérature et elles restent toutes dans le même ordre de grandeur et mettent en avant la très faible solubilité de l'HAP dans l'eau. Au fait, l'hydroxyapatite phosphocalcique est le composé le plus insoluble et le plus stable du système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Cette propriété explique le fait que la plupart des phosphates de calcium de rapport atomique Ca/P inférieur à 1,66 évolue en solution aqueuse et dans des conditions de température et de pH bien définies vers l'hydroxyapatite [56].

I. 3. 1. 3. Voies de synthèse de l'hydroxyapatite

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. La synthèse de l'HAP s'opère soit par voie sèche où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit par voie humide en utilisant des réactifs en solution :

I. 3. 1. 3. 1. Synthèse par voie sèche

Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage, à des hautes températures, d'un mélange réactionnel de précurseurs solide-solide parfaitement homogène, constitué essentiellement de divers sels des cations et des anions, dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté, cependant, le coût énergétique reste élevé et ce mode de synthèse ne peut être actuellement envisagé que dans le cas d'une production de produits à haute valeur ajoutée tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses [44].

I. 3. 1. 3. 2. Synthèse par voie humide

Contrairement à la voie sèche, la voie humide repose principalement sur les réactions de précipitation en phase aqueuse réalisées soit par double décomposition en ajoutant de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{+2} dans une solution de sel de l'anion XO_4^{-3} , soit par neutralisation d'une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 . Ces deux méthodes de synthèse chimique sont les plus répandues pour la production industrielle de l'hydroxyapatite, elles offrent l'avantage de générer de fines particules d'hydroxyapatite ayant une grande surface spécifique. Cependant, leur inconvénient majeur réside dans les risques d'irréproductibilité, surtout en termes de stœchiométrie et cristallinité, liés essentiellement à leur mise en œuvre qui nécessite le contrôle avec précision de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions, la nature et la concentration des réactifs de départ, ainsi que la vitesse d'agitation [44].

Références bibliographiques

- [1] S. Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [2] I. Tlili, Développement analytique et suivi dans l'environnement des traces d'antibiotiques à usages humain et vétérinaire, Thèse de Doctorat, Université de Lille, France, 2016.
- [3] L. Meite, R. Szabo, P. Mazellier, J. De Laat, Cinétique de phototransformation de polluants organiques émergents en solution aqueuse diluée, *Revue des Sciences de l'Eau*, 23, pp 31-39, 2010.
- [4] M. Q. T. Dinh, Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de Doctorat, Ecole Pratique Des Hautes Etudes, France, 2012.
- [5] D. Mansour, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton–Traitement biologique : Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2015.
- [6] N. Boukhalfa, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile : Elimination du diclofénac, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2014.
- [7] B. S. Khodja, Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la STEP de Tiaret, Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2015.
- [8] N. Chaouch, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie, 2014.
- [9] M. Hillel, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Mémoire d'Ingénieur, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Algerie, 2009.
- [10] J. R. Utrilla, C.V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. J. L. Peñalver, R. O. Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131, pp 16-24, 2013.

- [11] J. S. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung, J. Greaves, Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*, 78, pp 533–540, 2010.
- [12] S. Aziri, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, Thèse de Magister, Université Tizi-Ouzou, Algérie, 2012.
- [13] M. T. Meyer, J. E. Bumgarner, J. L. Varns, J. V. Daughtridge, E. M. Thurman, K. A. Hostetler, Use of radioimmunoassay as a screen for antibiotics in confined animal feeding operations and confirmation by liquid chromatography/mass spectrometry, *The Science of The Total Environment*, 248, pp 181-187, 2000.
- [14] O. B. Samuelsen, V. Torsvik, A. Ervik, Long-range changes in oxytetracycline concentration and bacterial resistance towards oxytetracycline in a fish farm sediment after medication, *Science of the Total Environment*, 114, pp 25-36, 1992.
- [15] A. S. Schmidt, M. S. Bruun, I. Dalsgaard, K. Pedersen, J. L. Larsen, Occurrence of antimicrobial resistance in fish-pathogenic and environmental bacteria associated with four Danish rainbow trout farms, *Applied Environmental Microbiology*, Denmark, 66, pp 4908-4915, 2000.
- [16] C. D. Miranda, R. Zemelman, Bacterial resistance to oxytetracycline in Chilean salmon farming, *Aquaculture*, 212, pp 31-47, 2002.
- [17] W. A. Khandaya, B. H. Hameeda, Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption, *Fuel*, 215, pp 499–505, 2018.
- [18] Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, R. Han, W. Wei, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe (III) incorporation, *Journal of Molecular Liquids*, 247, pp 171–181, 2017.
- [19] M. Harja, G. Ciobanu, Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, *Science of the Total Environment*, 628–629, pp 36–43, 2018.
- [20] L. Guoting, G. Yiping, Z. Weigao, Efficient adsorption removal of tetracycline by layered carbon particles prepared from seaweed biomass, *institut américain de progrès environmental chimique*36, pp 59–65, 2017.

- [21] X. Ding, S. Mou, Ion chromatographic analysis of tetracyclines using polymeric column and acidic eluent, *Journal of Chromatography A* 897, pp 205-214, 2000.
- [22] U. Koesukwiwat, S. Jayanta, N. Leepipatpiboon, Solid-phase extraction for multiresidue determination of sulfonamides, tetracyclines and pyrimethamine in Bovine's milk. *Journal of Chromatography A* 1149, pp 102–111, 2007.
- [23] R. Li, Q. Yuan, Y. Zhang, J. Ling, T. Han, Hydrophilic interaction chromatographic determination of oxytetracycline in the environmental water using silica column, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 34, pp 511–520, 2011.
- [24] C. M. Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Université du Danube inférieur de Galati, Roumanie, 1998.
- [25] G. Zawlotski, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée, France, 2004.
- [26] A. L. Spongberg, J. D. Witter, Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in 042 Northwest Ohio, *Science of the Total Environment*, 397, pp 48–157, 2008.
- [27] C. H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, pp 755-765, 1974.
- [28] I. Benhamed, Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2015.
- [29] H. Chair, Optimisation de la synthèse en continu des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1993.
- [30] F. Benamroui, Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Thèse de Magister, Université de Sétif, Algérie, 2015.
- [31] S. N. Hadj, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, France, 2012.

- [32] L. Boulouf, Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC), Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie, 2009.
- [33] L. Khenniche, Dégradation de polluants bio-récalcitrants issus des industries textiles et pharmaceutique par photocatalyse : Faisabilité du couplage photocatalyse-traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [34] C. Cardot, Les traitements de l'eau par les procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Edition ELLIPSES, 1999.
- [35] F. Muriuki, W. Ogara, F. Njeruh, E. Mitema, Tetracycline residue levels in cattle meat from Nairobi slaughter house in Kenya, *Journal of Veterinary Science*, 2, pp 97–101, 2001.
- [36] C. Reyes, J. Fernandez, J. Freer, M. A. Mondaca, C. Zaror, S. Malato, H. D. Mansilla, Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry*, 184, pp 141–146, 2006.
- [37] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2012.
- [38] M. Hadioui, Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France 2007.
- [39] M. Goto, H. Yamamoto, K. Kondo, F. Nakashio, Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, 57 pp 161-174, 1991.
- [40] Z. Balla, N. Kadim, Elaboration de l'hydroxyapatite à partir du phosphate noir (Tébessa), Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [41] J. C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, *Studies in Inorganic Chemistry* 18, pp 111-186, 385-392, 1994.

- [42] E. M. R. Munoz, *Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, Biomedical Engineering—Frontiers and Challenges*, ISBN: 978-953-307-309-5, pp 75-98, 2011.
- [43] E. Bouyer, *Étude de la préparation de poudres et de dépôts à partir de suspension par plasma inductif : le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique*, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 1997.
- [44] S. Ziani, *Synthèse, étude physico-chimique et comportement microbiologique d'une hydroxyapatite modifiée et greffée par la β -cyclodextrine*, Thèse de Doctorat, Université de Béjaia, Algérie, 2016.
- [45] I. Cacciotti, A. Bianco, M. Lombardi, L. Montanaro, Mg substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, pp 2969–2978, 2009.
- [46] F. Bir, H. Khireddine, A. Touati, D. Sidane, S. Yala, H. Oudadesse, Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ag^{+} on stainless steel substrates, *Applied Surface Science*, 258, pp 7021–7030, 2012.
- [47] J. Terra, E. R. Dourado, J. G. Eon, D. E. Ellis, G. Gonzalez, A. M. Rossi, The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp 1-18, 2009.
- [48] A. Aminian, Mehran S. Hashjin, A. Samadikuchaksaraei, F. Bakhshi, F. Gorjipour, A. Farzadi, F. Moztarzadeh, M. Schmucker, Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite by a hydrothermal method with two different phosphorous sources, *Ceramics International*, 37, pp 1219-1229, 2011.
- [49] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I. Dickinson, M. J. Glimcher, The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier transform infrared study, *Calcified Tissue International* 45, pp 157-164, 1989.
- [50] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad, M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermal stability, sintering behaviour and mechanical properties, *Ceramics International*, 36, pp 313–322, 2010.

[51] W. Amar, Phosphate nanostructure à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus via la gélification de biopolymère : Elaboration, caractérisation et application en catalyse, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.

[52] M. Ben Osman, Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol a la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.

[53] B. O. Fowler, Infrared studies of apatites vibrationnal assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution, Journal of Inorganic Chemistry, 13, pp. 194-207,1974.

[54] S. Soulet, Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique, Thèse de Doctorat, Université de Paris, France, 2000.

[55] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : Etude cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2005.

[56] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2006.

Chapitre II

Plans d'expériences

De toutes nos possessions, la sagesse seule est immortelle.

-Proverbe grec-

Les progrès des sciences et de la technologie sont étroitement liés aux réponses que l'homme a pu apporter aux interrogations que lui pose régulièrement la nature. Ces réponses, résultent le plus souvent d'une analyse des observations expérimentales obtenues par une approche méthodologique rigoureuse. L'expérimentation est donc un des moyens privilégiés pour acquérir ou améliorer les connaissances, cependant elle doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir des informations les plus fiables possibles en un minimum d'essais. A cet effet, il est recommandé d'utiliser une stratégie expérimentale moderne telle que les plans d'expériences afin de pouvoir répondre à toute exigence proclamée en un temps record.

II. 1. Qu'est-ce qu'un plan d'expériences ?

Un plan d'expériences n'est pas une série d'essais au hasard ni sélectionné par la seule intuition, mais une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé [1]. La méthodologie des plans d'expérience se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée conduira fréquemment à une analyse et une interprétation statistique relativement simple des résultats.

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de type :

$$y = f(x_i)$$

Avec :

y : réponse du système ;

x_i : facteurs ou variables d'entrée du système, elles peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives.

Permet d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une **boîte noire** (Figure II.1), dont le contexte d'utilisation consiste à entreprendre les essais sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié (l'information sur le phénomène est acquise à partir de l'expérimentation et du modèle). De ce fait, il est à noter que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [2].

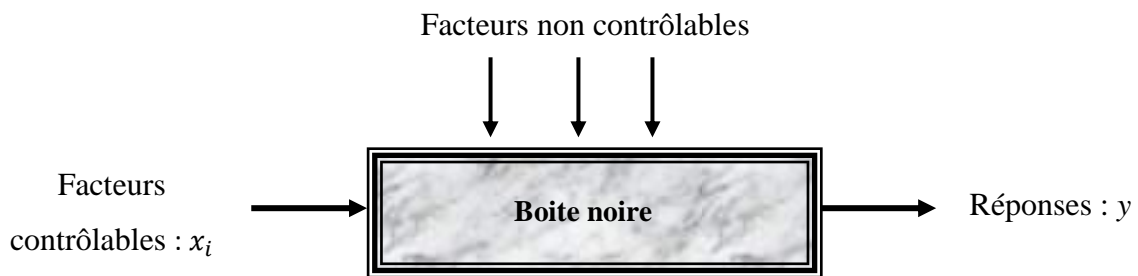


Figure II.1 : Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expériences [2].

II. 2. Principe des plans d'expériences

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai (Figure II.1). Ceci permettra d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs et de déterminer le réglage dit optimal de ces derniers par rapport à une réponse donnée [3].

II. 3. Avantages des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable pour conduire avec efficacité une étude où de nombreux paramètres interviennent [4]. Ses principaux avantages résident dans les faits suivants [4, 5] :

- utilisation de stratégies efficaces pour concevoir le plan avec le minimum d'essais et le maximum de facteurs (paramètres);
- détection des interactions entre facteurs ;
- détection des optimaux ;
- meilleure précision sur les résultats ;
- optimisation et Modélisation des résultats.

II. 4. Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [6-8] :

- plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse : modèles du 1^{er} ou 2^{ème} degré ;
- plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants ;

- plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes ;
- plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...etc). Ainsi, dans ce qui suit, nous tenons à présenter les deux plans utilisés dans notre travail, de manière non exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel.

II. 4. 1. Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)

Les plans factoriels complets sont les plus utilisés car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Les plans factoriels complets à deux niveaux, notés 2^k , représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limités à deux (niveau supérieur (+1) et niveau inférieur (-1)). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur [3].

Pour un plan factoriel complet à 3 facteurs, dont il faut réaliser un nombre d'expériences : $N = 2^3 = 8$, les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (Figure II.2.) et la matrice représentative des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites (Tableau II.1).

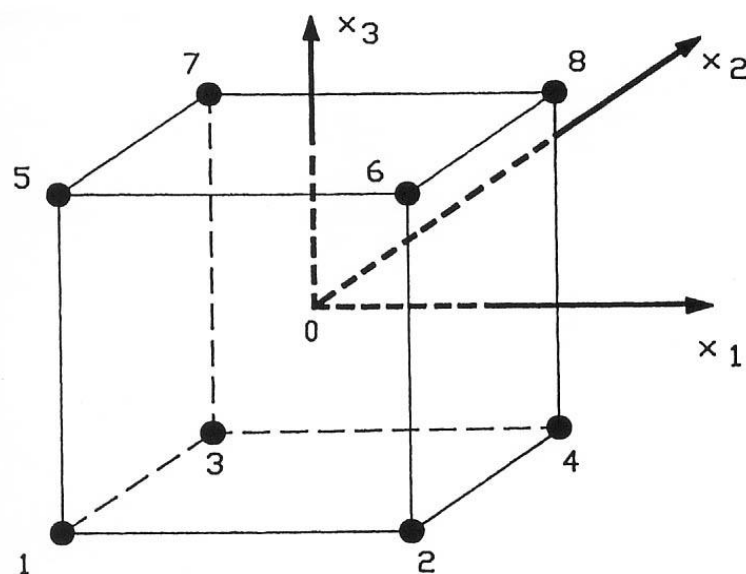


Figure II.2 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 [3]

Tableau II.1 : Matrice d'expériences

Nombre d'essai N	Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeurs des facteurs sans dimensions			Réponse y_i
	Z_1	Z_2	Z_3	x_1	x_2	x_3	
1	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	-1	-1	-1	y_1
2	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	+1	-1	-1	y_2
3	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	-1	+1	-1	y_3
4	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	+1	+1	-1	y_4
5	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	-1	-1	+1	y_5
6	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	+1	-1	+1	y_6
7	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	-1	+1	+1	y_7
8	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	+1	+1	+1	y_8

Le traitement des données issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables sans dimension (x_1, x_2, \dots, x_k), appelées aussi variables centrées réduites ou variables codées, à la place des variables réelles (Z_1, Z_2, \dots, Z_k).

Ce passage de la variable réelle à la variable codée est donné par l'équation suivante [3] :

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

Avec : $Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$ et $\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$

Z_j^0 : variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

ΔZ_j^0 : unité de variation suivant l'axe Z_j ;

$Z_{j\max}$ et $Z_{j\min}$: valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement.

II. 4. 2. Plans composites centrés

Les plans composites centrés sont des plans souvent utilisés car ils se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. Ces plans basés généralement sur des modèles mathématiques de second degré, ont été proposés par Box et Wilson (1951) en vue d'estimer avec un maximum de précision des surfaces de réponse quadratiques et, par leur

intermédiaire, des conditions optimales d'une étude. Ils sont constitués de trois parties essentielles [3,6, 9-11] :

- un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- des points axiaux situés sur les axes de chacun des facteurs à des distances bien déterminées (ϖ).

En effet, les plans composites centrés consistent à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile. La Figure II.3 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel $2^{k=2}$. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile. De ce fait, le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de :

- 2^k essais d'un plan factoriel complet ;
- $2.k$ essais en étoile sur les axes à une distance ϖ du centre du domaine ;
- n_0 essais au centre du domaine.

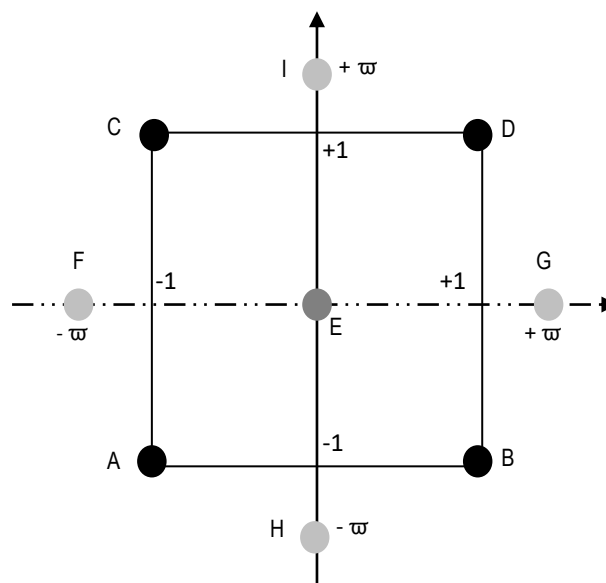


Figure II.3 : Schéma représentatif d'un plan composite pour l'étude de deux facteurs [3].

Il est à noter que l'expérimentateur peut déterminer le nombre n_0 de points au centre et les valeurs du paramètre ϖ qui sont fonction du nombre de facteurs k , à partir des critères d'optimalité sélectionnées pour le plan composite étudié (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Valeur de ϖ et nombre de points au centre selon la propriété recherchée pour le plan composite [12, 13].

	Nombre de facteurs k							
	2	3	4	5	5	6	6	
$n_f = 2^k$ (ou 2^{k-p})			16	32	16	64	32	
n_α en étoile	4	8	8	10	10	12	12	
n_0 {	• Orthogonalité	4	6	12	17	10	24	15
	• Précision uniforme	8	12	7	10	6	15	9
	• Iso variance par rotation	5	6	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
		≥ 1	≥ 1					
$n = n_f + n_\alpha + n_0$								
n {	• Orthogonalité	16	26	36	59	36	100	59
	• Précision uniforme	13	20	31	52	32	91	53
ϖ	1,41	1,68	2,00	2,38	2,00	2,83	2,28	

II. 5. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs. Ainsi, toute réponse expérimentale (y) peut être écrite sous la forme générale suivante [3] :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots \tag{II - 2}$$

Avec :

b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} : coefficients du modèle mathématique adopté a priori dénommés comme suit :

- b_0 : terme constant ou moyenne ;
- b_i : effets linéaires ;
- b_{ij} : effets d'interactions ;
- b_{ii} : effets quadratiques.

Quelques soit le modèle adapté (premier ou second degré), l'équation (II-2) peut se présenter sous la notation matricielle suivante [3] :

$$Y = X.B \tag{II - 3}$$

Avec :

Y : vecteur des réponses ;

X : matrice des effets ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé ;

B : vecteur des coefficients.

Par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés, les ordres de grandeur des coefficients du vecteur (A) sont donnés par la relation suivante [3] :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T \quad (II - 4)$$

Avec X^T est la matrice transposée de X ; $X^T X$ est la matrice d'information et $[X^T X]^{-1}$ est la matrice de dispersion.

Dans le cas du plan factoriel à deux niveaux et pour un modèle mathématique de premier degré, sa matrice des effets X a la particularité d'être orthogonale (critère d'Hadamard) [9, 12, 13] :

$$X^T X = N[I]$$

I est la matrice identité.

En revanche, le plan composite centré basé sur le modèle de second degré renferme une matrice des effets X non orthogonale. Cette particularité crée une différence dans le calcul de la variance des coefficients du modèle pour chacun des plans [3].

II. 6. Analyse statistique

Une fois l'équation de régression est obtenue, on procède à l'analyse statistique des résultats afin de pouvoir la valider et l'exploiter par suite.

II. 6. 1. Vérification de la signification des coefficients

❖ Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [3] :

$$\bar{y}_l = \frac{\sum_{u=1}^m y_{lu}}{m}$$

Puis les variances de sondage :

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

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai ;

N : le nombre d'expériences.

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

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

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

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental [3] :

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

Avec :

$n_0 - 1$: nombre de degrés de liberté,

n_0 : nombre de répétitions au centre du domaine d'étude

y_i : résultats expérimentaux.

La moyenne sur les mesures au centre y_0 est donnée par :

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

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student [3] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}}$$

Avec :

t_j : suit une loi de Student ;

b_j : jème coefficient de l'équation de régression ;

S_{bj} : écart quadratique moyen qui est défini par :

- $S_{bj}^2 = \frac{S_{rep}^2}{N}$ (pour un modèle du premier degré)
- $S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2$ (Pour un modèle de second degré)

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté f (n_0-1), la table de Student (**Annexe I**) permet d'accéder à la valeur de t_α ($f = n_0-1$). Ainsi, si t_j calculé est plus grand que la valeur tabulée $t_\alpha(f)$, le coefficient b_j correspondant est significativement différent de zéro. De ce fait, les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [14].

II. 6. 2. Validation du modèle

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

II. 6. 2. 1. Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S^2_{rés}$ à la variance de reproductibilité S^2_{rep} . La variance résiduelle est calculée par [3] :

$$S^2_{res} = \frac{\sum_i^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda}$$

Avec :

\hat{y}_i : résultats calculés à partir du modèle ;

($N-\lambda$) : degrés de liberté et λ étant le nombre de coefficients significatifs.

Si la valeur calculée $F = \frac{S^2_{rés}}{S^2_{rep}}$ est inférieure à la valeur $F(0,95, N-\lambda, n_0-1)$ déterminée à partir de la Table de Fisher (**Annexe II**), Le modèle est considéré alors sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y expliquée par le modèle est aléatoire [15, 16].

II. 6. 2. 2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante [3] :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\lambda - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \lambda)}$$

Avec :

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

Si la valeur calculée du test de Fisher est supérieure à celle tabulée $F\alpha (f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \lambda - 1$ et $f_2 = N - \lambda$ (**Annexe II**), alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse (y) et l'équation est donc adéquate [3].

II. 6. 3. Coefficients de détermination (R^2, \bar{R}^2)

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport R^2 [13, 14, 17] :

$$R^2 = \frac{\sum_i^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^N (y_i - \bar{y})^2}$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La formule de correction du coefficient de régression multiple est la suivante [12, 13, 16] :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\lambda - 1}{N - \lambda}$$

II. 6. 4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. Il est à noter que les diagrammes obtenus ne doivent laisser apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées.

Références Bibliographiques

- [1] W. Djoudi, Optimisation et modélisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2005.
- [2] S. Ziani, Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de pâte de carbone modifiée, Mémoire de Magistère, Université de Bejaia, 2007.
- [3] I.Yahiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Cours, Université de Bejaia, 2014/2015.
- [4] J. Goupy, Introduction aux plans d'expériences, Edition DUNOD, Paris, 2001.
- [5] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponses, Edition DUNOD, Paris, 1999.
- [6] G. Sadou, M. C.Sadou, Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition AFNOR Technique, 1991.
- [7] P. Ozil, Plans d'expériences : Méthode de Tagushi, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, INPG, 1997.
- [8] J. Goupy, Les plans d'expériences, Revue Modulad, 2006.
- [9] J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, R275, 2000.
- [10] V. Kafarov, Méthodes cybernétiques et technologie chimique, Edition MIR, Moscou, 1974.
- [11] P. Dagnelie, La planification des expériences : choix des traitements et dispositif expérimental, Journal de la Société Française de Statistique, 141, pp 5-29, 2000.
- [12] S. Adjabi, Méthodes statistiques de la prévision. Edition LAMOS, Université de Bejaia, 2003.
- [13] V. J. Easton, J.M. Coll, Statistics Glossary, Edition IAN JACKSON, 1984.
- [14] P. Dagnelie, Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats, Edition Presses Agronomiques de Grenoble, A. S. B. L, 2012.

[15] P. W. Araujo, R. G. Brereton, Experimental design: Optimization, Analytical chemistry, 15, 1996.

[16] J. Goupy, Plans d'expériences : Les mélanges, Edition DUNOD, Paris, 2000.

[17] Z. R. Lazic, Design of experiments in chemical engineering, Edition WILEY-VCH, Weinheim, 2004.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Ayez le culte de l'esprit critique...

-Louis Pasteur-

L'étude expérimentale effectuée au cours de ce travail a été menée dans le laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira. Toutes les étapes suivies pour la réalisation de cette étude, de l'élaboration de l'adsorbant à partir d'un déchet naturel (coquilles d'œufs) à sa caractérisation et à son utilisation comme adsorbant pour la récupération d'un polluant organique (tétracycline (TC)), sont décrites dans ce chapitre.

III. 1. Elaboration de l'hydroxyapatite

III. 1. 1. Synthèse de l'adsorbant

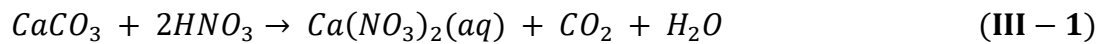
Dans cette étude, nous avons essayé de valoriser un déchet agroalimentaire très abondant dans notre environnement dans le but d'élaborer des adsorbants moins coûteux. De ce fait, la poudre d'hydroxyapatite (HAP) utilisée comme adsorbant a été synthétisée via la source de calcium procurée par les coquilles d'œufs. La procédure suivie dans cette synthèse est celle rapportée par Meski et al. [1]. Ainsi, les coquilles d'œufs collectées ont été lavées avec de l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée. Après lavage, elles ont été séchées dans l'étuve à 80 °C pendant 48 h. Les coquilles d'œufs ainsi séchées ont été écrasées, broyées puis tamiser dans le but d'obtenir une source de calcium de granulométrie homogène (Figure III.1).



Figure III.1 : Coquilles d'œufs séchées et broyées.

La source de calcium utilisée dans la synthèse de l'HAP a été obtenue via l'interaction d'une masse bien déterminée de poudre de coquille d'œuf de diamètre $\Phi \leq 1,2$ mm avec un volume connu d'acide nitrique (HNO_3 , 65 %). L'ensemble a été agité à température ambiante pendant

1 h. La réaction qui se déroule entre ces deux précurseurs peut être exprimée par la réaction suivante [1] :



Une fois la source de calcium est valorisée ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), la synthèse de HAP par neutralisation a été lancée en ajoutant au mécanisme de départ, une solution de phosphate préalablement préparée à partir de l'acide phosphorique (H_3PO_4 , P =85 %). Le milieu réactionnel ainsi établi (Figure III.2) a été maintenu à $\text{pH} = 10$ en utilisant une solution d'ammoniaque (NH_4OH , P =37 %). Il a été porté à ébullition pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 24 h. La réaction mise en jeu au cours de cette synthèse est décrite par l'équation ci-dessous [1] :

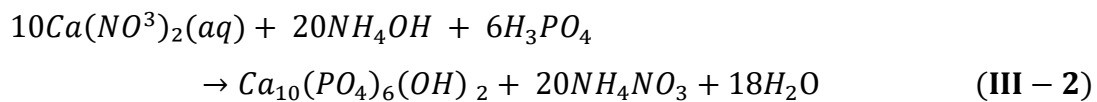


Figure III.2 : Milieu réactionnel

Il est à noter que les concentrations des solutions de précurseurs de synthèse (Ca et P) sont déterminées en se basant sur le rapport molaire $\text{Ca/P}=1,67$ spécifique à une hydroxyapatite stœchiométrique.

Aussitôt la réaction est achevée, le mélange réactionnel a été filtré. Le filtrat récupéré a été séché dans l'étuve à 80 °C pendant 24 h puis broyé, il est noté HAP1 (Figure III.3).

L'échantillon ainsi obtenu a été calciné dans un four à moufle à 900°C pendant 3 heures (paramètres optimisés par des études préliminaires) puis broyée et tamisée afin d'obtenir une hydroxyapatite calcinée notée HAP2, ayant une granulométrie inférieure ou égale à 100 μm ($\Phi \leq 100 \mu\text{m}$).

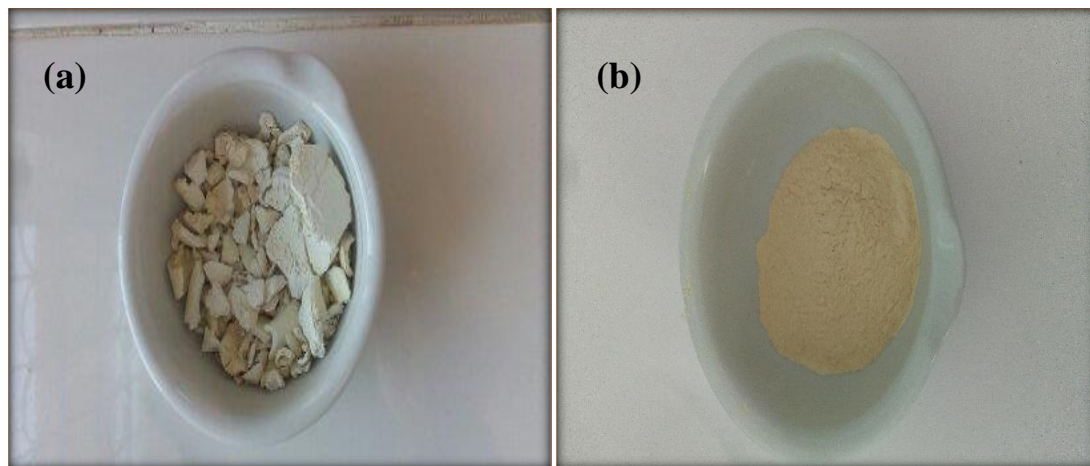


Figure III.3 : Suspension récupérée après filtration : (a) : après séchage ; (b) : après broyage

III. 2. Techniques de caractérisation

III. 2. 1. Analyse thermique

L'analyse thermique recouvre une série de méthodes caractéristiques qui mesure les variations des propriétés physiques ou chimiques d'un matériau en fonction de la température ou en fonction du temps à température constante. Cette technique basée principalement sur l'analyse thermogravimétrie (ATG) qui fournit des informations sur les températures des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques et les variations de masse qu'ils engendrent, permet de coupler cette dernière à l'analyse thermique différentielle (ATD) au cours de laquelle la différence de température entre le matériau à étudier et une référence (matériau inerte thermiquement) est mesurée, elle apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec l'environnement et détecte les transformations exothermiques et endothermiques sans être capable de fournir avec précision la valeur exacte de ces énergies [2, 3].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sont effectuées pour prouver la stabilité thermique des échantillons à analyser et la température de décomposition des différentes espèces qui les constituent.

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle de notre poudre d'hydroxyapatite HAP1 ont été étudiées en utilisant un appareillage de type LINESIS SPA PT 1600. L'échantillon placé dans une nacelle d'alumine, a été porté à 900°C, sous un flux d'azote de 150 ml/min à une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

III. 2. 2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes et leur fait subir des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétrique ou non symétrique. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon suffit pour déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon [4].

La caractérisation de nos échantillons (HAP1 et HAP2) par spectroscopie Infrarouge a été menée sur un spectromètre type IRAffinity-1, Shimadzu-8300 IR-TF. Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les différentes pastilles ont été préparées dans du bromure de potassium KBr à 97% (séchée préalablement à l'étuve pendant au moins 24h).

III. 2. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur l'arrangement atomique des matériaux étudiés. L'identification des phases présentes dans un échantillon ainsi que l'évaluation de ces paramètres de mailles, voire la détermination de sa structure cristalline, sont sans conteste les informations accessibles par cette méthode [5].

L'analyse des phases cristallines présentes au sein de nos poudres HAP1 et HAP2 a été effectuée sur un diffractomètre model Expert prof p analytical (MPD/système vertical θ/θ). Les différents diffractogrammes sont collectés dans les conditions d'utilisation $U= 40$ kV, $I= 30$ mA, pour une radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ Å et des angles (en 2θ) compris entre 20 et 60°, avec un pas de 0,01 et un temps de comptage de 6 s par pas. Les

différents composés présents sont identifiés grâce à la base de données ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction Files) qui recense la position et l'intensité relative de chacun des pics émis par un composé.

III. 2. 4 Analyse texturale

III. 2. 4. 1. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle de notre échantillon d'hydroxyapatite calcinée HAP2 a été déterminée via le procédé appelé : Départ de liquide [6-8]. Pour ce faire, une masse connue de HAP2 séchée à 110 °C pendant 24 h est introduite dans une fiole jaugée de 10 ml, puis l'ensemble ainsi préparé est rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée de masse (m_{eau}). La connaissance du volume de la fiole (V_{fiole}), de la masse de HAP2 (m_{HAP2}) et de la masse totale de la fiole remplie (m_T) permet de calculer la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) de HAP2 à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} (g.cm^{-3}) = \frac{m_{HAP2}}{V_{réel\ de\ HAP2}} \quad (III - 3)$$

Avec :

$$m_T = m_{HAP2} + m_{eau} ; \quad V_{réel\ de\ HAP2} = V_{pyc} - V_{eau} ; \quad V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

III. 2. 4. 2. Masse volumique apparente

La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique apparente de notre HAP2 consiste à mettre une quantité de ce dernier dans une éprouvette préalablement lavée et séchée puis à lire le volume apparent (V_{app}) qui lui correspond. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. La connaissance de la masse de l'échantillon (m_{HAP2}) et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) de HAP2 via l'équation ci-dessous :

$$\rho_{app} (g.cm^{-3}) = \frac{m_{HAP2}}{V_{app}} \quad (III - 4)$$

III. 2. 4. 3. Volume poreux total et porosité

Le volume poreux total de notre HAP2, exprimé par V.P.T, est calculé à partir des masses volumiques apparente et réel suivant la formule ci-dessous :

$$V.P.T(cm^3.g^{-1}) = \left(\frac{1}{\rho_{app}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{réelle}} \right) \quad (III - 5)$$

Cependant, sa porosité ε (%) a été déterminée comme suit :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \right) \quad (\text{II} - 6)$$

III. 2. 4. 4. Taux d'humidité

Le taux d'humidité de HAP2 est déterminé en faisant séjourner pendant 24 h notre échantillon de masse connue dans une étuve réglée à 110 °C. Au bout de 24 h, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (\text{III} - 7)$$

Où :

m_1 : masse de HAP2 avant étuvage ;

m_2 : masse de HAP2 séché à 110 °C pendant 24 heures.

III. 2. 4. 5. Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Par définition, le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle. Ainsi, la procédure suivie pour la détermination du pH_{PZC} de notre HAP2 est celle proposée par Rivera – Utrilla et al. [9]. Pour ce faire, des solutions de 50 ml de NaCl (0,01M) ont été préparées dans plusieurs erlens. Leurs pH ont été ajusté aux pH désirés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl (0,01M). Une fois le pH est constant, une masse $m_{HAP2} = 0,15g$ de HAP2 a été rajouté dans chaque erlen. Ces derniers ont été scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats ont été récupérés et leurs pH ont été mesurés. Le pH_{PZC} correspond au point où : pH_i = pH_f.

III.3. Application de HAP2 dans l'adsorption de la tétracycline (TC)

Pour évaluer notre hydroxyapatite synthétique (HAP2) élaborée au cours de la première partie de notre travail, nous l'avons testée comme adsorbants pour récupérer un polluant organique de classe antibiotique : la tétracycline (TC). Sa formule développée et ses caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Formules développées et caractéristiques physico- chimiques de la (TC) [10].

Nom	Tétracycline
Structure	
Formule	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
Masse molaire (g/mol)	444,4
λ_{max} (nm)	≈ 350
pKa	$pK_{a1} = 3,3$; $pK_{a2} = 7,7$; $pK_{a3} = 9,7$
Solubilité ($mg \cdot L^{-1}$ d'eau à 25 °C)	231

III. 3. 1. Description du montage

Le dispositif expérimental que nous avons conçu pour étudier le processus d'adsorption de la TC sur HAP2 a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira (Figure III.4). Il est constitué d'un bain thermostat de marque Memmert où le réacteur batch, est introduit. Afin d'améliorer le contact entre l'adsorbant HAP2 et la solution de TC à traiter, la suspension adsorbant/solution est agitée en permanence à l'aide d'un agitateur mécanique à une vitesse fixée à 300 tr/min.



Figure III.4 : Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption

III. 3. 2. Protocole expérimental

Dans le réacteur plongé dans le bain thermostaté réglé aux températures désirées, nous avons versé un volume de 250 ml de solution à traiter, de pH donné, contenant les ions de la TC de concentration $[TC]_0$. Une fois l'équilibre thermique est atteint, nous avons déclenché l'agitation mécanique puis nous avons versé rapidement la masse exigée de HAP2 dans le réacteur. Immédiatement, le chronomètre a été déclenché et des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés à des intervalles de temps bien défini jusqu'à 90 min. La séparation de la phase liquide (adsorbât) de la phase solide (adsorbant) a été réalisée au moyen d'un micro-filtre de porosité $45\mu\text{m}$.

Afin de déterminer la quantité de TC adsorbée par la matrice de HAP2 en fonction du temps, les solutions traitées et filtrées ont été analysées par mesure d'absorbance via un spectrophotomètre UV-visible, de type Shimadzu UV-1280, à la longueur d'onde $\lambda = 352,5 \text{ nm}$. Les résultats de cette analyse ont été reportés à la gamme d'étalon de la TC illustrée sur la courbe d'étalonnage de la Figure III.5.

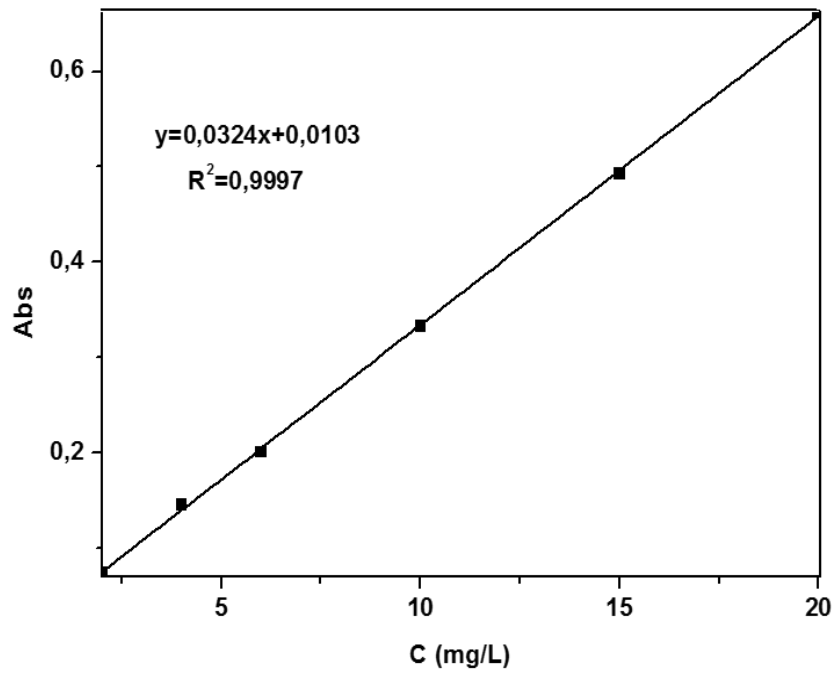


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la tétracycline (TC) à $\lambda = 352,5\text{nm}$.

Références bibliographiques

- [1] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, F. Yataghane, N. Ferguene, Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead, *Water Science and Technology*, 63, pp 2087-2096, 2011.
- [2] J. L. Daudon, Analyse et caractérisation : Thermogravimétrie, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, P 1260, 2014.
- [3] G. Teyssedre, C. Lacabanne, Caractérisation des polymères par analyse thermique, *Techniques de l'Ingénieur, Traité plastiques et composites*, AM 3 274, 1996.
- [4] E. Martinez, M. Farré, D. Barcelo, Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement, *Techniques de l'Ingénieur*, P 3820, 2008.
- [5] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'Ingénieur, Traité analyse et caractérisation*, PE 1080, 1996.
- [6] O. Zamoume, Etude de systèmes fixateurs à libération prolongée, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algerie, 2013.
- [7] A. Yanovska, V. Kuznetsov, A. Stanislavov, E. Husak, M. Pogorielov, V. Starikov, S. Bolshanina, S. Danilchenko, Synthesis and characterization of hydroxyapatite-gelatine composite materials for orthopaedic application, *Materials Chemistry and Physics*, 183, pp 93-100, 2016.
- [8] M. K. Narbat, F. Orang, M. S. Hashtjin, A. Goudarzi, Fabrication of porous hydroxyapatite-gelatin composite scaffolds for bone tissue engineering, *Iranian Biomedical Journal*, 10, pp 215-223, 2006.
- [9] J. R. Utrilla, C.V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. J. López, P. Peñalver, O. Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131, pp 16-24, 2013.
- [10] Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, R. Han, W. Wei, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation, *Journal of Molecular Liquids, Liquids*, 247, pp 171–181, 2017.

Chapitre IV

Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.

-Albert Einstein-

Dans ce présent chapitre sont décrites les différentes étapes suivies pour l'élaboration des modèles mathématiques de simulation du taux d'adsorption de la tétracycline (TC) par l'hydroxyapatite synthétisée via les coquilles d'œufs (HAP2). Les équations des modèles sont déterminées sur la base d'un programme séquentiel composé d'un plan factoriel complet avec interactions suivi d'un plan composite centré.

IV. 1. Modélisation du processus de l'adsorption

IV. 1. 1. Plan d'expérimentation

Afin de pouvoir établir les équations représentatives des modèles des plans d'expériences adaptées pour l'étude de l'élimination de la TC par HAP2, il est recommandé de définir les paramètres expérimentaux constants et ceux qui varient au cours des expériences. Ainsi, le temps de contact, le volume de la solution (V_R) et la vitesse d'agitation sont gardés constants alors que la concentration initiale en TC, la masse de HAP2, le pH et la température de la solution prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau VI.1.

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		$\varpi = -2$	-1	0	+1	$\varpi = +2$
z_1 : pH	x_1	2	4	6	8	10
z_2 : [TC] ₀ (mg/L)	x_2	10	57,5	105	152,5	200
z_3 : [HAP2] ₀ (g/L)	x_3	0,2	1,15	2,1	3,05	4
z_4 : T (°C)	x_4	25	30	35	40	45

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 , x_3 et x_4 correspondent respectivement aux variables réelles z_1 , z_2 , z_3 et z_4 . Elles sont déterminées par l'application de la formule de passage (II-1) représentée dans le chapitre II. Par ailleurs, la réponse (y) à modéliser est le taux d'absorption de la TC sur HAP2 qui est défini par :

$$y (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{VI} - 1)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en polluant (TC) ;

C_t : concentration en polluant (TC) à l'instant t .

IV. 1. 2. Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique postulé représentant la variation du taux d'adsorption de la TC en fonction des paramètres opératoires considérés (z_1, z_2, z_3, z_4) est basé sur le plan factoriel complet à deux niveaux (2^k). L'équation de ce modèle à 16 coefficients, s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + b_{124} x_1 x_2 x_4 + b_{134} x_1 x_3 x_4 + b_{234} x_2 x_3 x_4 + b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec :

\hat{y} : réponse estimée (taux d'adsorption de la TC sur HAP2) ;

x_1, x_2, x_3, x_4 : variables centrées réduites ;

b_0 : valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2, b_3, b_4 : effets linéaires ;

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$: effets d'interactions doubles ;

$b_{123}, b_{124}, b_{134}, b_{234}$: effets d'interactions triples ;

b_{1234} : effet d'interaction quaternaire.

Les valeurs des coefficients de l'équation (IV-2) sont déterminées à l'aide des données expérimentales obtenues via la matrice d'expérience, formée à partir du plan factoriel complet qui renferme $N = 2^k = 16$ essais combinés des quatre facteurs retenus pour cette étude. La matrice d'expérience, regroupant les valeurs des variables naturelles et celles codées des différents paramètres opératoires ainsi que le taux d'adsorption obtenu pour chaque essai après 30 min d'expérience, est représentée par le Tableau IV.2.

Des essais complémentaires, correspondant au centre du domaine expérimental, sont effectués afin de pouvoir contrôler et vérifier la validité du modèle de premier ordre postulé. Les taux d'adsorption mesurés sont consignés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.2 : Matrice des expériences pour k = 4 et N = 16

N	z_1	z_2	z_3	z_4	x_1	x_2	x_3	x_4	y(%)
1	4	57,5	1,15	30	-1	-1	-1	-1	42,38
2	8	57,5	1,15	30	+1	-1	-1	-1	64,79
3	4	152,5	1,15	30	-1	+1	-1	-1	31,18
4	8	152,5	1,15	30	+1	+1	-1	-1	52,98
5	4	57,5	3,05	30	-1	-1	+1	-1	47,08
6	8	57,5	3,05	30	+1	-1	+1	-1	47,06
7	4	152,5	3,05	30	-1	+1	+1	-1	37,83
8	8	152,5	3,05	30	+1	+1	+1	-1	59,42
9	4	57,5	1,15	40	-1	-1	-1	+1	41,09
10	8	57,5	1,15	40	+1	-1	-1	+1	70,33
11	4	152,5	1,15	40	-1	+1	-1	+1	44,44
12	8	152,5	1,15	40	+1	+1	-1	+1	36,98
13	4	57,5	3,05	40	-1	-1	+1	+1	53,15
14	8	57,5	3,05	40	+1	-1	+1	+1	49,01
15	4	152,5	3,05	40	-1	+1	+1	+1	52,7
16	8	152,5	3,05	40	+1	+1	+1	+1	42,37

Tableau IV.3 : Valeurs du taux d'adsorption au centre de domaine d'étude.

n_0	y_0 (%)
1	46,68
2	44,15
3	46,14
4	46,3

La moyenne des quatre essais effectués au centre est : $\bar{y}_0(\%) = 45,817$.

IV.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction de l'équation de régression (IV-2) s'effectue via l'équation : $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$ (Equation II-4, chapitre II). Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4: Valeurs des coefficients de l'équation de régression

Terme constant	Effets linéaires			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
48,2994	4,5681	-3,5619	0,2781	0,4594
Effets d'interactions				
b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}
-1,3681	-3,6806	-3,6544	3,0644	-1,0744
b_{34}	b_{123}	b_{124}	b_{134}	b_{234}
0,2706	3,2956	-3,9931	-0,8506	-0,2006
b_{1234}		0,5181		

IV. 1. 2. 2. Analyse statistique de l'équation de régression

IV. 1. 2. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients de régression du modèle postulé (IV-2) est vérifiée par le test statistique de Student. Pour cela, il faut déterminer d'abord :

- la variance de reproductibilité (S_{rep}^2); calculée en utilisant les quatre essais effectués au centre du domaine d'étude (Tableau IV.3), soit $S_{rep(TC)}^2 = 1,2871$;
- l'écart type moyen S_{b_j} pour chaque effet, soit $S_b = 0,2836$.

puis calculer les t_j correspondant à chaque effet. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Valeurs de t_j .

Terme constant	Effets linéaires			
t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
170,2930	16,1062	12,5584	0,9806	1,61966
Effets d'interactions				
t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_{23}	t_{24}
4,8237	12,9771	12,8845	10,8043	3,7880
t_{34}	t_{123}	t_{124}	t_{134}	t_{234}
0,9542	11,6196	14,0789	2,9991	0,7074
t_{1234}		1,8268		

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = n_0 - 1 = 3$, la valeur tabulée du test de Student relative à un test bilatéral (**Annexe I**) est égale à : $t_\alpha(f) = t_{0,05}(3) = 3,18$. Comme les valeurs calculées de t_3 , t_4 , t_{34} , t_{134} , t_{234} , et t_{1234} sont inférieures à la valeur tabulée, alors les coefficients correspondant b_3 , b_4 , b_{34} , b_{134} , b_{234} et b_{1234} ne sont pas significatifs. Nous pouvons donc les éliminer de l'équation du modèle.

IV. 1. 2. 2. 2. Vérification de la validation du modèle

a) Recherche de biais

Avant de valider le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence du biais. Pour cela, nous avons calculé la variance résiduelle représentative de notre système ($S_{res}^2 = 3,717$), que nous avons comparé ensuite à la variance de reproductibilité (S_{rep}^2) à l'aide du test de Fisher-

$$\text{Snedecor : } F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}.$$

Comme la valeur calculée du test de Fisher- Snedecor : $F = 2,888$ est inférieure à la valeur tabulée pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$, soit : $F_{0,95}(N - \lambda, n_0 - 1) = F_{0,95}(6, 3) = 8,94$ (**Annexe II**), nous pouvons confirmer que le modèle représentant le taux d'adsorption de la TC sur HAP2 n'est pas biaisé.

b) Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression par le

$$\text{test de Fisher : } F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \lambda - 1}{S_{res}^2}$$

La valeur calculée du test de Fisher est égale à $F = 47,674$ tandis que la valeur tabulée $F_{0,95}(\lambda - 1, N - \lambda) = F_{0,95}(9, 6)$ est égale à 4,10. Cette dernière étant inférieure à celle calculée, nous pouvons donc conclure que l'équation de régression adaptée pour traduire le taux d'adsorption de la TC sur HAP2 peut être considérée comme adéquate et valide à 95%. L'équation de ce modèle s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{y}(\%) = & 48,299 + 4,568 x_1 - 3,562 x_2 - 1,368 x_1 x_2 - 3,681 x_1 x_3 - 3,654 x_1 x_4 \\ & + 3,064 x_2 x_3 - 1,074 x_2 x_4 + 3,296 x_1 x_2 x_3 - 3,993 x_1 x_2 x_4 \quad (\text{IV} - 3) \end{aligned}$$

IV. 1. 2. 2. 3. Evaluation de la qualité des modèles

a) Evaluation par un plan d'expérimentation

Cette évaluation se fait en comparant les réponses mesurées expérimentalement aux frontières du domaine d'étude à celles obtenues à partir du modèle prédictif via le calcul des erreurs relatives données par l'expression suivante :

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (\text{IV} - 4)$$

Avec :

y_i : réponse mesurée expérimentalement ;

\hat{y}_i : réponse calculée à partir du modèle prédit.

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le Tableau IV.6.

Tableau V.6 : Valeurs des erreurs relatives aux frontières du domaine d'étude.

N	y (abs)	\hat{y} (abs)	Erreurs (%)
1	42,38	41,28	2,60
2	64,79	66,42	2,52
3	31,18	31,52	1,07
4	52,98	53,98	1,89
5	47,08	49,10	4,29
6	47,06	46,34	1,52
7	37,83	38,41	1,54
8	59,42	59,34	0,14
9	41,09	42,75	4,04
10	70,33	69,25	1,53
11	44,44	44,66	0,50
12	36,98	36,54	1,20
13	53,15	50,57	4,85
14	49,01	49,17	0,33
15	52,7	51,56	2,16
16	42,37	41,90	1,12

b) Evaluation par le point au centre

Le test de validation au centre du domaine d'étude nous permet de détecter d'éventuels écarts de linéarité et qui ne peuvent être détectés par les erreurs aux bornes des intervalles étudiés. Ainsi, l'écart relatif entre la valeur moyenne du taux d'adsorption de la TC des quatre essais répétés au centre $\bar{y}_0(\%) = 45,817$ et celle estimée par le modèle au centre du domaine d'étude $y_{(0,0,0,0)} = 48,299$, est approximativement de 5 %. Cette valeur étant la limite de l'erreur tolérée, ce qui indique que notre modèle postulé est conforme à l'expérience même au centre du domaine d'étude et simule bien le procédé d'adsorption de la tétracycline sur HAP2 pour le niveau de signification choisi.

c) Calcul de coefficient de détermination

Pour évaluer le degré d'explication de notre modèle par rapport aux réponses mesurées, nous avons fait appel au coefficient de détermination : $R^2 = 0,986$. Sa valeur est pratiquement proche de 1, ce qui signifie que toutes les variations de la réponse (y), dans le domaine d'étude choisi, sont expliquées convenablement par l'équation de régression postulée (le modèle explique approximativement 98,6 % des variations de la réponse).

d) Analyse des résidus

L'analyse des résidus de notre modèle prédit est illustrée sur la Figure IV-1 (a, b). Les résidus (ε) sont calculés à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{IV} - 5)$$

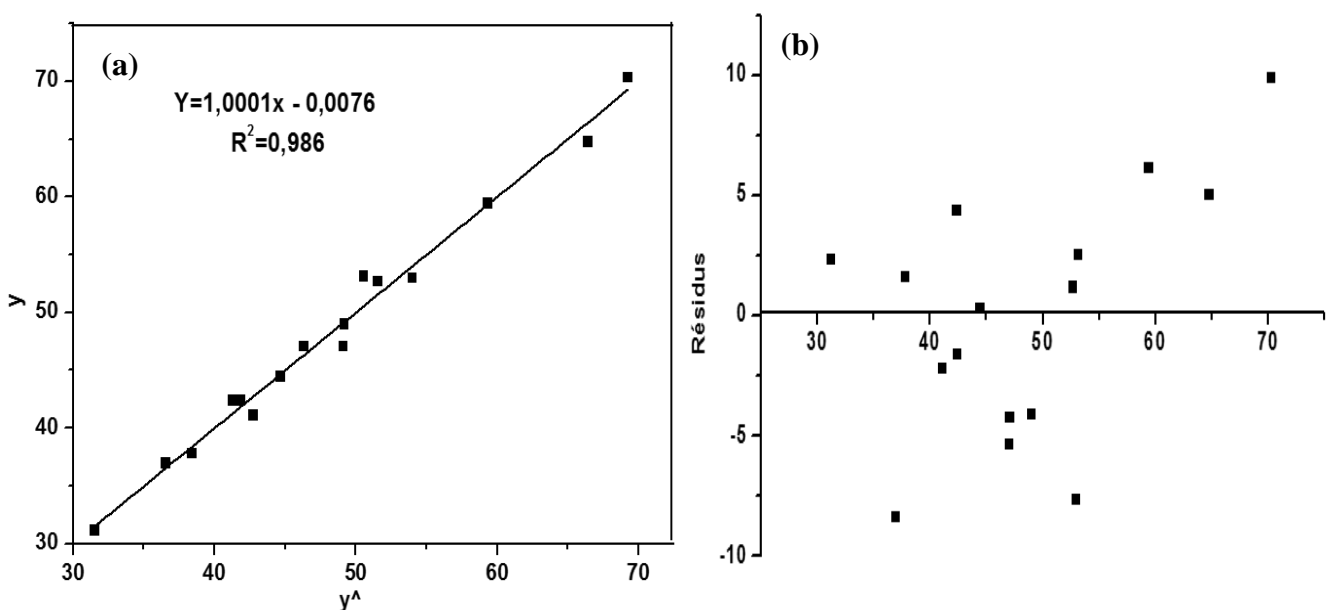


Figure IV.1 : Diagramme des résidus

L'évolution du taux d'adsorption mesuré (y_i) en fonction du taux d'adsorption calculé (\hat{y}_i) ; (Figure IV.1 (a)) ; révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques. Par ailleurs, le diagramme de la Figure IV.1 (b), ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites \hat{y}_i et les résidus (ε), car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit également l'absence d'informations dans les résidus ce qui nous permet d'affirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par le modèle prédit (IV-3).

IV. 1. 3. Elaboration du modèle de second degré

L'équation du modèle de second degré avec interaction, pour quatre paramètres opératoires, associée au plan composite centré iso-variant par rotation s'écrit sous la forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (\text{IV} - 6)$$

Pour élaborer le modèle de second degré, nous devons conserver les résultats des 16 essais du plan factoriel complet avec interactions, y compris ceux des quatre essais effectués au centre du domaine d'étude. Ces derniers sont nécessaires pour déterminer la propriété d'iso-variance par rotation. A l'ensemble ainsi construit, nous rajoutons huit expériences complémentaires du plan en étoile (\star). Les valeurs des paramètres correspondants aux essais en étoile sont consignées dans le Tableau IV.1 tandis que la matrice des expériences adaptées pour réaliser ce plan composite de second degré est représentée sur le Tableau IV.7.

IV. 1. 3. 1. Calcul des coefficients du modèle

Comme nous l'avons déjà signalé en haut, l'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant : $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$. Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.7 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré.

N	z_1	z_2	z_3	z_4	x_1	x_2	x_3	x_4	z_1	y (%)
1	4	57,5	1,15	30	1	-1	-1	-1	-1	42,38
2	8	57,5	1,15	30	1	+1	-1	-1	-1	64,79
3	4	152,5	1,15	30	1	-1	+1	-1	-1	31,18
4	8	152,5	1,15	30	1	+1	+1	-1	-1	52,98
5	4	57,5	3,05	30	1	-1	-1	+1	+1	47,08
6	8	57,5	3,05	30	1	+1	-1	+1	+1	47,06
7	4	152,5	3,05	30	1	-1	+1	+1	+1	37,83
8	8	152,5	3,05	30	1	+1	+1	+1	+1	59,42
9	4	57,5	1,15	40	1	-1	-1	-1	-1	41,09
10	8	57,5	1,15	40	1	+1	-1	-1	-1	70,33
11	4	152,5	1,15	40	1	-1	+1	-1	-1	44,44
12	8	152,5	1,15	40	1	+1	+1	-1	-1	36,98
13	4	57,5	3,05	40	1	-1	-1	+1	+1	53,15
14	8	57,5	3,05	40	1	+1	-1	+1	+1	49,01
15	4	152,5	3,05	40	1	-1	+1	+1	+1	52,7
16	8	152,5	3,05	40	1	+1	+1	+1	+1	42,37
17	6	105	2,1	35	1	0	0	0	0	46,68
18	6	105	2,1	35	1	0	0	0	0	44,15
19	6	105	2,1	35	1	0	0	0	0	46,14
20	6	105	2,1	35	1	0	0	0	0	46,3
21	2	105	2,1	35	1	-2	0	0	0	7,39
22	10	105	2,1	35	1	2	0	0	0	25,74
23	6	10	2,1	35	1	0	-2	0	0	57,98
24	6	200	2,1	35	1	0	2	0	0	13,28
25	6	105	0,2	35	1	0	0	-2	0	29,1
26	6	105	4	35	1	0	0	2	0	37,03
27	6	105	2,1	25	1	0	0	0	-2	39,19
28	6	105	2,1	45	1	0	0	0	2	24,55

Tableau IV.8 : Valeurs des coefficients du modèle de second degré.

Terme constant	Effets linéaires			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
41,817	4,571	-6,099	0,846	-0,914
Effets d'interactions et quadratiques				
b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}
-1,368	-3,680	-3,654	3,064	-1,074
b_{34}	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{44}
0,270	-4,143	0,622	-0,018	-0,317

IV. 1. 3. 2. Analyse statistique de l'équation de régression

IV. 1. 3. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients

La valeur de la variance de reproductibilité S^2_{rep} est la même que celle calculée pour le plan factoriel, $S^2_{rep} = 1,287$. Cependant, pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{jj} de la diagonale de la matrice de dispersion $[X^T.X]^{-1}$ (Annexe III) par la variance de reproductibilité : $S^2_{bj} = C_{jj}S^2_{rep}$. Les valeurs de t_j obtenues pour chaque effet sont rassemblées dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Valeurs de t_j

Terme constant	Effets linéaires			
t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
80,771	19,754	26,339	3,654	3,946
Effets d'interactions et quadratiques				
t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_{23}	t_{24}
4,824	12,977	12,884	10,804	3,788
t_{34}	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{44}
0,954	17,893	2,688	0,080	1,370

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 3$, la valeur tabulée du test de Student $t_\alpha(f)$ est égale à 3,18. Comme les valeurs de t_{34} , t_{22} , t_{33} et t_{44} sont inférieure à $t_\alpha(f)$, les coefficients b_{34} , b_{22} , b_{33} et b_{44} sont donc non significatifs et par conséquent, ils sont éliminés de l'équation de régression.

IV. 1. 3. 2. 2. Vérification de la validation du modèle

a) Recherche de biais

La valeur calculée de la variance résiduelle pour $N = 28$ et $\lambda = 11$ est égale à $S_{\text{res}}^2 = 165,369$, ce qui donne un $F = 128,483$.

La valeur tabulée du test de Fisher-Snedecor, pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres de degrés de liberté $(N - \lambda) = 17$ et $(n_0 - 1) = 3$, varie entre 8,7 et 8,66. Cet intervalle représente des valeurs inférieures à celle calculée, ce qui nous permet de conclure que notre modèle de second degré est alors biaisé et renferme des informations au niveau de ses résidus. Cette constatation peut être renforcée par la valeur aberrante de S_{res}^2 retrouvée et aussi par le calcul, aux bornes et au centre du domaine d'étude, des résidus (ϵ) et des erreurs relatives du modèle postulé suivant :

$$\hat{y} = 41,817 + 4,572 x_1 - 6,099 x_2 + 0,846 x_3 - 0,914 x_4 - 1,368 x_1 x_2 - 3,680 x_1 x_3 - 3,654 x_1 x_4 + 3,064 x_2^2 x_3 - 1,074 x_2 x_4 - 4,143 x_1^2 \quad (\text{IV} - 7)$$

L'observation des résidus et des erreurs relatives répertoriés dans le Tableau IV.10, montre que l'écart maximal entre les taux d'adsorption de TC (y_i) et ceux donnés par le modèle mathématique prédit (\hat{y}_i) dépassent la limite de 100 %. Ces valeurs insensées et aberrantes révèlent que les résidus de ce modèle localisent une partie importante d'information, ce qui permet d'avancer que ce dernier ne peut être adéquat, du moment qu'il n'explique pas toutes les variations de (y) dans le domaine d'étude choisi. En conclusion, le modèle de second degré obtenu ne simule pas le procédé d'adsorption de la TC par HAP2, ce qui nous prive donc de l'exploiter pour optimiser les paramètres opératoires étudiés afin d'obtenir un meilleur rendement.

Tableau IV.10 : Valeurs des résidus et des erreurs relatives aux frontières et au centre du domaine d'étude.

N	y(%)	\hat{y} (%)	Résidu (e_i)	Erreur
1	42,38	36,55	5,83	13,75
2	64,79	63,11	1,68	2,60
3	31,18	23,11	8,07	25,88
4	52,98	44,19	8,79	16,59
5	47,08	39,48	7,60	16,15
6	47,06	51,31	-4,25	9,03
7	37,83	38,63	-0,46	1,22
8	59,42	44,65	14,77	24,85
9	41,09	44,18	-3,09	7,53
10	70,33	56,12	14,21	20,20
11	44,44	26,44	17,99	40,50
12	36,98	32,91	4,07	11,01
13	53,15	47,11	6,04	11,37
14	49,01	44,32	4,69	9,56
15	52,7	41,63	11,07	21,01
16	42,37	33,37	9,00	21,25
17	46,68	45,82	0,86	1,85
18	44,15	45,82	-1,67	3,78
19	46,14	45,82	0,32	0,70
20	46,30	45,82	0,48	1,04
21	7,39	20,09	-12,70	171,90
22	25,74	38,39	-12,65	49,15
23	57,98	58,02	-0,04	0,06
24	13,28	33,62	-20,34	153,15
25	29,10	44,13	-15,03	51,63
26	37,03	47,51	-10,48	28,30
27	39,19	47,65	-8,46	21,57
28	24,55	43,99	-19,44	79,19

IV. 2. Exploitation du modèle de premier degré

IV. 2. 1. Etude des effets principaux et d'interaction

L'étude des effets principaux et d'interaction du modèle de premier degré postulé (équation IV-3) :

$$\hat{y} = 48,299 + 4,568 x_1 - 3,562 x_2 - 1,368 x_1 x_2 - 3,681 x_1 x_3 - 3,654 x_1 x_4 + 3,064 x_2 x_3 - 1,074 x_2 x_4 + 3,296 x_1 x_2 x_3 - 3,993 x_1 x_2 x_4$$

Permet de distinguer l'influence des quatre paramètres opératoires étudiés sur l'adsorption de la TC par HAP2. La première étude consiste à voir l'influence de chaque facteur dans l'absolu, c'est-à-dire, en abstraction des autres influences. Quant à la seconde, elle consiste à cerner l'influence combinée de deux facteurs à la fois, en abstraction du troisième et du quatrième.

IV. 2. 1. 1. Effet du pH de la solution à traiter

La valeur positive du coefficient de régression $b_1 = +4,561$, relatif au pH, indique que, majoritairement les milieux basiques favorisent mieux l'adsorption de la TC contrairement aux milieux acides. Les courbes expérimentales et théoriques interprétant l'évolution du taux d'adsorption de la TC en fonction du pH de la solution à traiter, pour des valeurs constantes des trois autres paramètres, sont illustrées sur la Figure IV.2.

La concordance observée entre les points expérimentaux et ceux théoriques nous autorise d'avancer que le modèle mathématique de premier degré retenu explique bien le phénomène étudié dans tout le domaine expérimental considéré. Les tracés montrent également que pour une $m_{\text{HAP2}} = 1,15$ g et des températures de 30 et 40 °C, l'augmentation du pH de la solution a un effet bénéfique sur le taux d'adsorption surtout pour les faibles concentrations. Cependant, un effet inverse est enregistré à masse de HAP2 élevée pour les faibles concentrations à $T = 30$ °C et pour les fortes concentrations à $T = 40$ °C, chose qui est due probablement au double effet que joue la présence des ions H_3O^+ vis-à-vis des surfaces de l'adsorbât et de l'adsorbant lorsqu'ils sont présents en solution à des quantités importantes et aussi à l'effet conjugué des quatre paramètres étudiés à la fois. En outre, les tracés révèlent l'existence d'une interaction pH-[TC]₀ ($b_{12} = -1,368$) notamment à pH = 6, $T = 30$ °C, pour une masse de HAP2 élevée et aux alentours des pH acides à 40 °C, quel que soit la masse de HAP2. En effet, cette interaction est liée au fait que les groupements fonctionnels de HAP2 et de la TC changent de forme en fonction du pH du milieu où elles se trouvent (diagramme de spéciation).

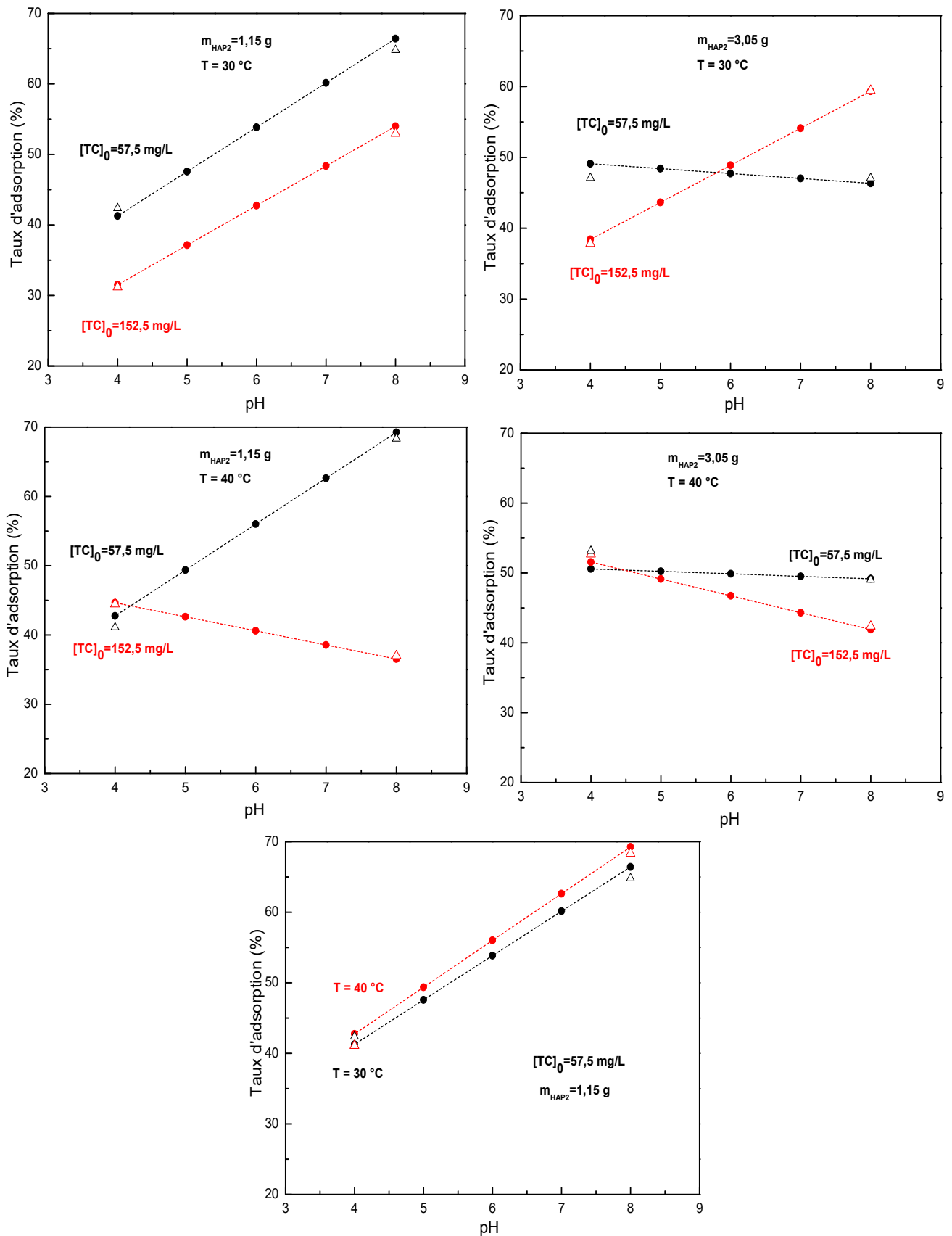


Figure IV.2: Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (Δ).

IV. 2. 1. 2. Effet de la concentration initiale en TC

La valeur négative du coefficient relatif à ce paramètre ($b_2 = -3,562$) révèle que le taux d'adsorption est meilleur en milieu moins concentré. Les concentrations initiales moins élevées sont donc recommandées pour l'adsorption de la TC par HAP2. Cette constatation est confirmée par les tracés de l'évolution du taux d'adsorption de la TC en fonction de leurs concentrations pour des valeurs constantes des trois autres paramètres (Figure IV.3). En revanche, il est à noter qu'une forte interaction $[TC]_0 - m_{HAP2}$ ($b_{23} = +3,064$) est enregistrée aux alentours des concentrations élevées, à $pH = 8$ et aux deux niveaux de température étudiée.

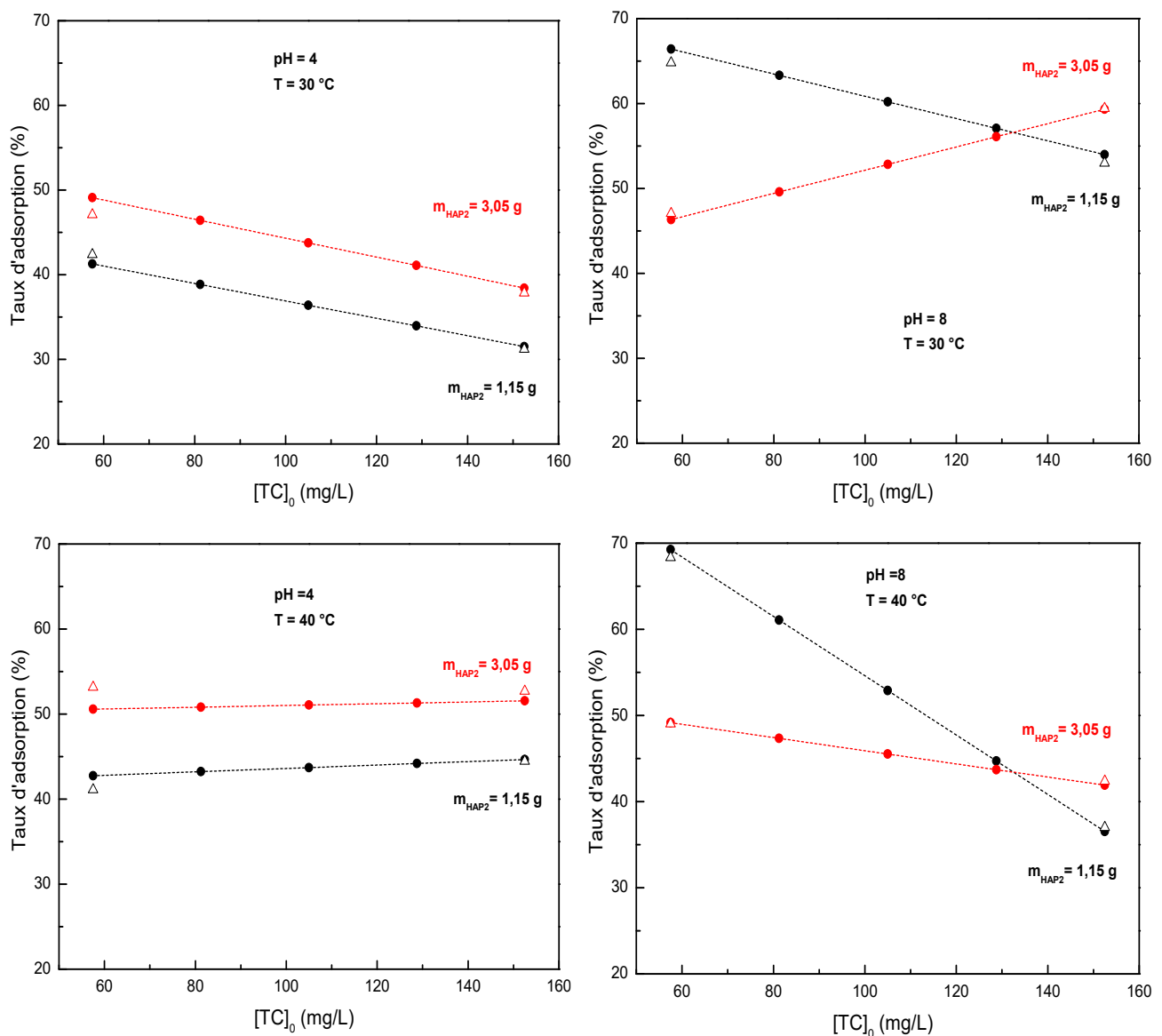


Figure IV.3 : Influence de la concentration initiale de la TC sur son taux d'adsorption.

Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (Δ).

IV. 2. 1. 3. Effet de la masse de HAP2

D'après le modèle prédit, la masse de HAP2 ne représente aucune influence sur le taux d'adsorption de la TC, son effet est nul ($b_3 = 0$). Ce constat revient à dire que la masse de HAP2, en abstraction des autres paramètres, n'a pratiquement pas de rôle important à jouer dans le système d'adsorption TC/HAP2. Cependant, malgré son effet nul en absolu, la masse de HAP2 combinée aux autres facteurs laisse apparaître une influence médiocre à $\text{pH} = 4$ et $T = 30^\circ\text{C}$ et une interaction forte $[\text{TC}]_0 - m_{\text{HAP2}}$ aux alentours de $m_{\text{HAP2}} = 2,1$ g à $\text{pH} = 8$ et $T = 30^\circ\text{C}$ (Figure IV.4).

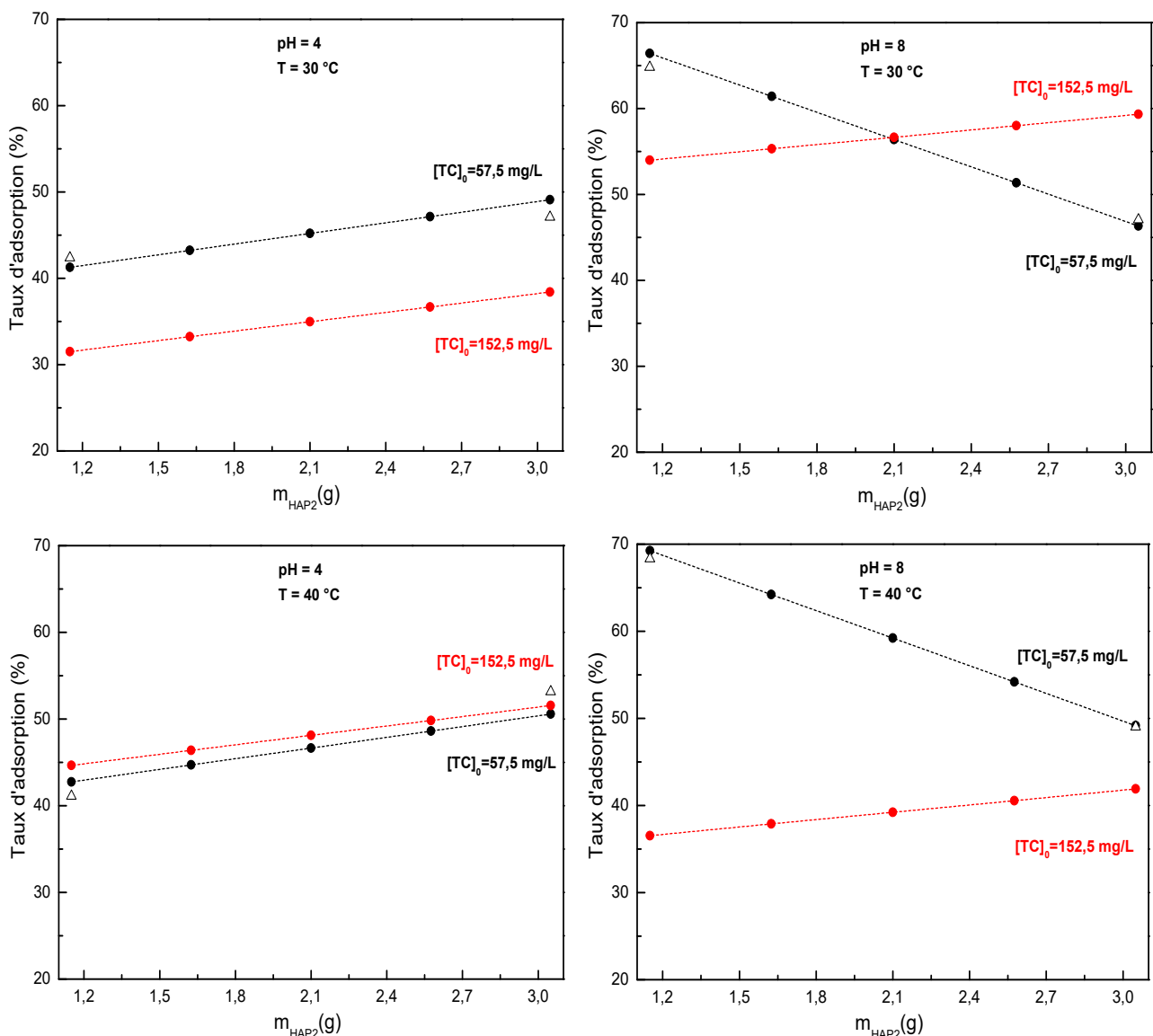


Figure IV.4 : Influence de la masse de HAP2 sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (Δ).

IV. 2. 1. 4. Effet de la température du milieu réactionnel

Comme la masse de HAP2, la température du milieu réactionnel enregistre également un effet nul ($b_4 = 0$). Par conséquent, les tracés de l'évolution du taux d'adsorption de la TC en fonction de la température, pour des valeurs constantes des trois autres paramètres (Figure IV.5) révèlent, en plus à l'influence de la température, en absolu, qui n'est pas perceptible, l'existence d'une importante interaction pH – T à des concentrations de TC élevées et cela quel que soit la masse de HAP2.

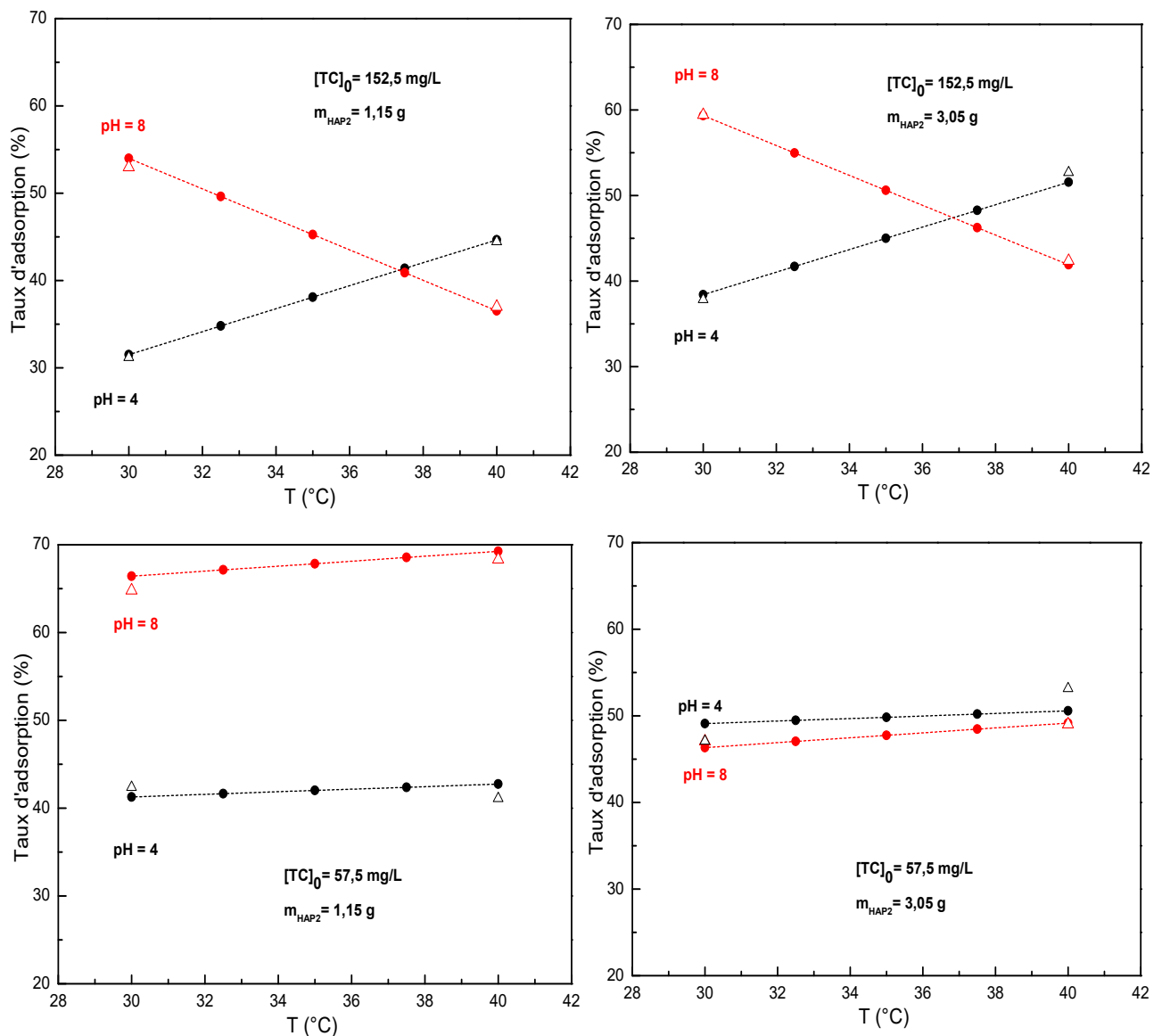


Figure IV.5 : Influence de la température du milieu réactionnel sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (△).

IV. 3. Optimisation du modèle de second degré

L'utilisation du modèle mathématique de second degré basé sur le plan composite centré pour l'étude de l'adsorption de la TC sur HAP2, était dans le but de pouvoir accéder à la combinaison des quatre paramètres opératoires conduisant à la meilleure réponse du taux d'adsorption. Cette recherche d'optimum qui peut se faire, soit par une résolution mathématique de l'équation représentative du phénomène, soit par une résolution graphique en utilisant le tracé des courbes d'isoréponses et de surface de réponse, nous a été privé du fait que notre modèle de second degré postulé, ne simule pas le phénomène d'adsorption étudié. Donc, il est recommandé de revoir les essais en étoiles et de réduire les bornes du domaine d'étude afin de pouvoir minimiser l'erreur expérimentale et aboutir ainsi à un modèle mathématique adéquat et valide.

Chapitre V

Etudes paramétrique, cinétique et isotherme

Etudie, non pour savoir plus, mais pour savoir mieux

-Sénèque-

V. 1. Caractérisations des poudres d'hydroxyapatite

Cette première partie est consacrée à l'étude de la poudre d'hydroxyapatite synthétisée à partir des coquilles d'œufs. Elle englobe et traite tous les aspects et illustre tous les résultats trouvés lors des caractérisations réalisées.

V. 1. 1. Analyse thermique (ATG)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la poudre d'hydroxyapatite synthétique sont présentées sur la Figure V.1.

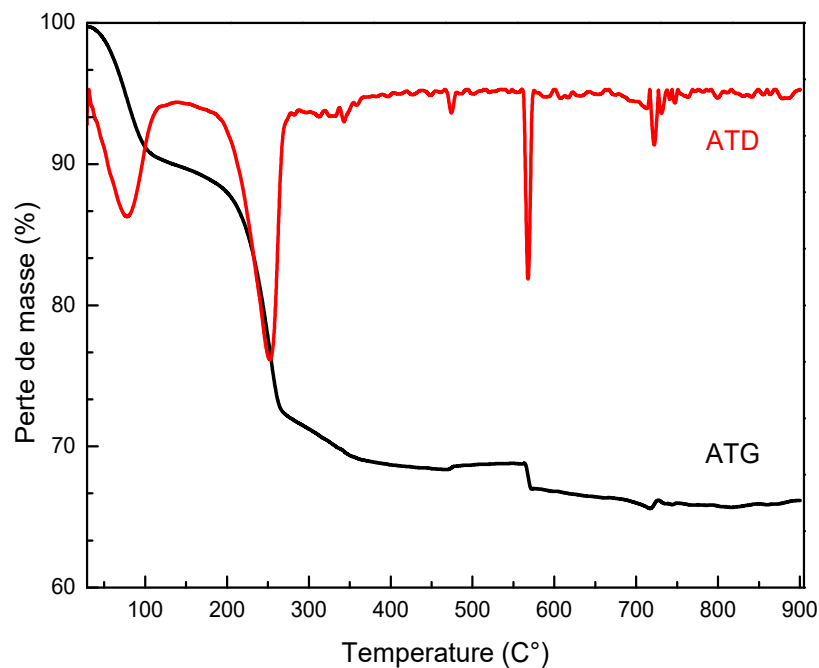
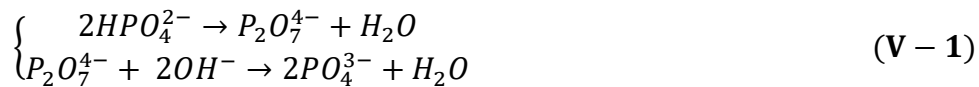


Figure V.1 : Analyse thermique ATG/ATD de la poudre d'hydroxyapatite non calcinée (HAP1).

Les thermogrammes ATG/ATD de la poudre synthétisée révèlent des pertes de masses continues entre la température ambiante et 900 °C. Trois pertes de masse peuvent être constatées. La première, entre 29,02 °C et 160,72 °C, estimée à 7,80 %, correspond à la déshydratation de l'hydroxyapatite (départ de l'eau libre contenue dans les pores) [1-4]. La deuxième perte de masse, de l'ordre de 13,04 %, enregistrée entre 160,72 °C et 313,29 °C correspond à la désorption de l'eau chimisorbée, à la dégradation de la matière organique contenue dans le film couvrant les coquilles de l'intérieur et au départ de toutes les impuretés dues aux précurseurs utilisés. La troisième perte, enregistrée entre 313,29 °C et 749,95 °C, estimée à 0,79 %, est attribuée probablement à la désorption de l'eau à de structure

(intracrystalline) formée par condensation des ions hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) en ions pyrophosphates ($P_2O_7^{4-}$) et phosphates (PO_4^{3-}) [1-4], selon les équations suivantes :



Au-delà de 730 °C, l'hydroxyapatite génère une phase stable.

V. 1. 2. Analyse spectroscopique FTIR

Les spectres d'adsorption infrarouge de l'hydroxyapatite synthétique non calcinée (HAP1) et celle calcinée à 900 °C pendant 3 heures (HAP2), illustrés sur la Figure V.2, révèlent la présence de bandes d'absorption relatives aux groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques de l'hydroxyapatite.

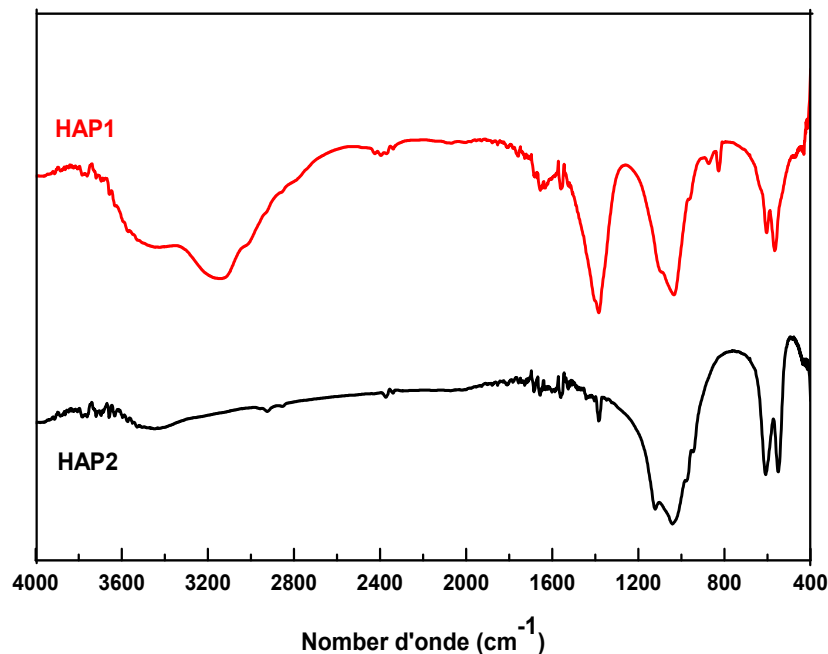


Figure V.2 : Spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite non calcinée (HAP1) et calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAP2).

D'après la Figure V.2, le spectre de la poudre non calcinée HAP1 révèle une bande dans le domaine 1200 et 930 cm^{-1} avec épaulement à 1100 et 950 cm^{-1} et également des pics aux alentours de 820, 604, 567, 472 et 430 cm^{-1} , attribués aux groupements phosphates (PO_4). Les faibles pics notés 3570 et 630 cm^{-1} traduisent la structure apatitique tandis que les bandes qui s'étalent à 1632 cm^{-1} et de 3700 à 2600 cm^{-1} correspondent aux vibrations de liaison de l'eau adsorbée [1-4]. Une probable existence de carbonates (CO_3) et de liaisons C-H est mise en évidence par la bande enregistrée à 1383 cm^{-1} et les pics de très faibles intensités localisés à

1556 et 870 cm^{-1} pour le premier et par la bande chevauchée située entre 1700 et 1200 cm^{-1} pour le deuxième [2,3]. Par ailleurs, le spectre de la poudre calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAP2) décèle une bonne résolution structurale des bandes et une diminution relative d'intensité de certaines en fonction de la température. Ainsi, l'effet du traitement thermique se distingue via :

- les bandes attribuées à l'eau et aux carbonates, situées à 1632 cm^{-1} , entre 3700 à 2600 cm^{-1} et à $1383, 870\text{ cm}^{-1}$ respectivement, qui, voient leur intensité diminuer [2,3] ;
- les bandes caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- et PO_4^{3-} de la structure apatitique qui disparaissent clairement à 3570 et 630 cm^{-1} pour les premières et à $820, 470\text{ cm}^{-1}$ pour les secondes. En outre, ceci indique la formation d'une hydroxyapatite carbonatée de type A (substitution des ions OH^- par les ions CO_3^{2-}).

V. 1. 3. Analyse par DRX

Afin de confirmer les informations soutirées de la résolution FTIR et de vérifier que la structure cristalline de l'hydroxyapatite est bien obtenue, une analyse par diffraction des rayons X des poudres HAP1 et HAP2 a été réalisée pour des valeurs 2θ comprises entre 20° et 60° . Les diffractogrammes obtenus (Figure V.3) dévoilent :

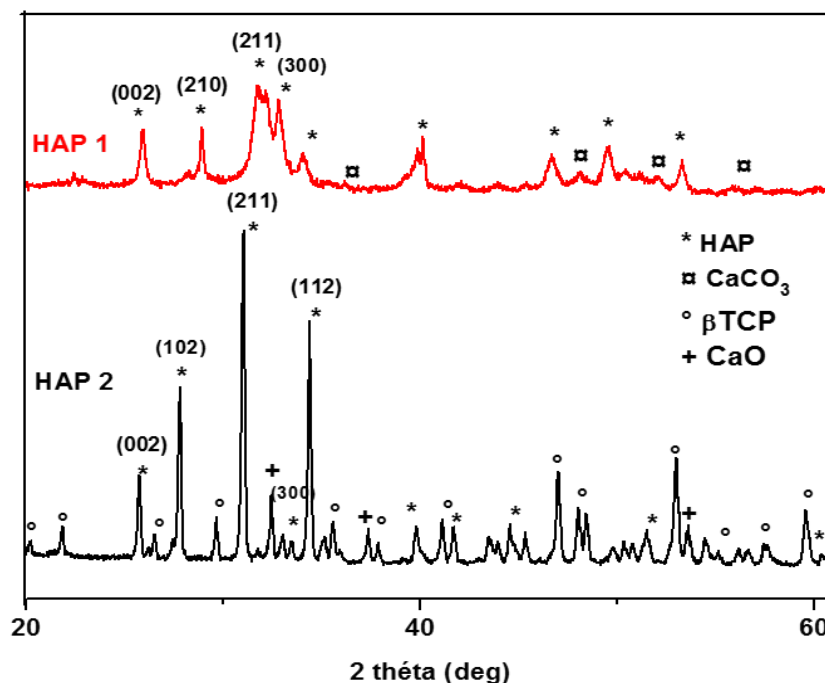


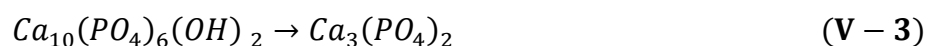
Figure V.3 : Diffractogrammes des poudres HAP1 non calcinée et HAP2 calcinée à 900 °C pendant 3 h.

- Pour HAP1 : une structure apatitique mal cristallisée interprétée par des pics de diffraction larges et mal définis. La largeur de ces pics traduit non seulement le désordre survenu au niveau de la maille à cause de la présence des impuretés, mais aussi sa cristallinité médiocre. Les résultats de l'analyse DRX concordent avec ceux tirés des analyses FTIR puisqu'ils confirment l'existence inévitable des carbonates sous forme de carbonates de calcium (calcite : CaCO_3), ce qui signifie que HAP1 n'est pas monophasique [1-4].
- Pour HAP2 : un profil d'une phase bien cristallisée, traduit par des raies de diffraction bien résolues et intenses, de structure purement apatitique, ce qui concorde avec les résultats trouvés par l'ATG et le FTIR (à 900°C, la phase est pratiquement stable). Son analyse indique la présence de tous les pics inscrits dans les fiches de références JCPDS N° 00-009-0432, JCPDS N° 00-055-0898 et JCPDS N° 00-055-0898 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondants à l'hydroxyapatite, à l'oxyde de calcium (CaO) et au β -tricalcium phosphate (β -TCP : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [5,6]. L'apparition des carbonates de calcium et des β -tricalcium phosphate à 900 °C interprète :

- la décomposition des carbonates de calcium selon l'équation suivante :



- la décomposition de HAP2 selon l'équation suivante :



La taille moyenne des cristallites et le degré de cristallinité de HAP2 ont été estimés via les formules de Scherrer (V-4) et l'équation (V-5) suivantes [4-6] :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{V} - 4)$$

et

$$X_c = 1 - \left(\frac{V_{112/300}}{I_{300}} \right) \quad (\text{V} - 5)$$

Avec :

D_{hkl} : taille de granules dans le plan hkl (nm) ;

k : facteur de forme 0,9 ;

λ : longueur d'onde utilisée (nm) ;

θ : angle de diffraction des rayons X (°) ;

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radian;

X_c : degré de cristallinité ;

I_{300} : intensité du pic dans le plan réticulaire (300) ;

$V_{112/300}$: intensité du creux formé entre les pics des plans réticulaires (112) et (300).

Les résultats obtenus révèlent que la poudre d'hydroxyapatite synthétisée à partir des coquilles d'œufs et calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAP2) est de taille nanométrique $D_{hkl}(HAP2) = 44,9 \text{ nm}$ et développe un bon taux de cristallinité $X_c = 71 \%$, valeurs pratiquement proches de celles trouvées par Meski [1,2].

V. 1. 4. Analyse texturale

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption échange ou autres. Le Tableau V.1 représente quelques-unes des caractéristiques les plus importantes de HAP2.

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAP2

Paramètres	Valeurs
Masse volumique réelle (g/cm^3)	2,4566
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,5039
Volume total poreux (g/cm^3) ⁻¹	1,248
Porosité (%)	66
Taux d'humidité (%)	43,06
Point de charge zéro pH_{PZC}	7,60

D'après les résultats du tableau ci-dessus, la poudre d'hydroxyapatite calcinée (HAP2) représente une porosité de 66 % ce qui nous confirme la possibilité d'utiliser ce matériau comme un adsorbant pour l'étude du phénomène de l'adsorption de la tétracycline en milieu aqueux. Cependant, concernant le point de charge zéro (pH_{PZC}), la valeur trouvée est pratiquement proche de celle présentée par Meski [1,2]. Ainsi, en dessous de cette valeur de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,60$ la surface de notre poudre HAP2 est globalement positive, et au-dessus, elle est négative.

V. 2. Etude de l'adsorption de la tétracycline par HAP2

Dans cette partie, nous avons fonctionnalisé notre poudre d'hydroxyapatite synthétique calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAP2), en la testant comme adsorbant pour récupérer la TC en solution aqueuse. Les résultats obtenus ne sont pas exhaustifs du moment que nous nous sommes intéressées beaucoup plus à la modélisation et à l'optimisation du phénomène.

V. 2. 1. Traitement des données expérimentales

Afin de calculer la quantité de la TC adsorbée à l'instant t , nous avons utilisé l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{V} - 6)$$

Avec :

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de l'adsorbant (mg) ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L).

V. 2. 1. 1. Etude de l'influence des paramètres opératoires

Cette partie, reflète l'influence de certains paramètres opératoires, à savoir le temps de contact, la concentration initiale en TC, la masse de l'adsorbant HAP2, la température et le pH de la solution à traiter, sur l'adsorption de la TC par notre poudre élaborée HAP2.

V. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en TC

L'évolution de la quantité de la TC adsorbée par la poudre HAP2 en fonction du temps à différentes concentrations initiales en TC est représentée sur la Figure V.4. L'allure des courbes de cette figure montre que la quantité de TC fixée sur HAP2 augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier qui dépend de la concentration initiale de la solution à traiter. Cette augmentation de la quantité adsorbée s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration qui agit comme un moteur pour surmonter les résistances de transfert de masse de la TC entre la phase aqueuse et la surface de HAP2. De plus, il est à noter que, quel que soit la concentration initiale en TC, son élimination par la poudre HAP2 se fait en deux étapes. Une adsorption rapide au cours des dix premières minutes (10 min), due à la grande disponibilité des sites actifs vacants sur la surface de la poudre d'apatite, suivie d'une adsorption plus lente qui tend vers l'équilibre. Cette étape, marquée par une quantité adsorbée faible, traduit la diminution progressive du nombre de sites vacants à la

surface de HAP2 au fur et à mesure que l'adsorption se produit [8, 9]. Par ailleurs, il ressort qu'un taux d'adsorption de 64,79 % est enregistré à $\text{pH} = 8$, $[\text{TC}]_0 = 57,5 \text{ mg/L}$ et $m_{\text{HAP2}} = 1,15 \text{ g}$, expérience qui correspond dans le plans factoriel complet adapté à la cordonnée (+1, -1, -1, -1) (Chapitre IV).

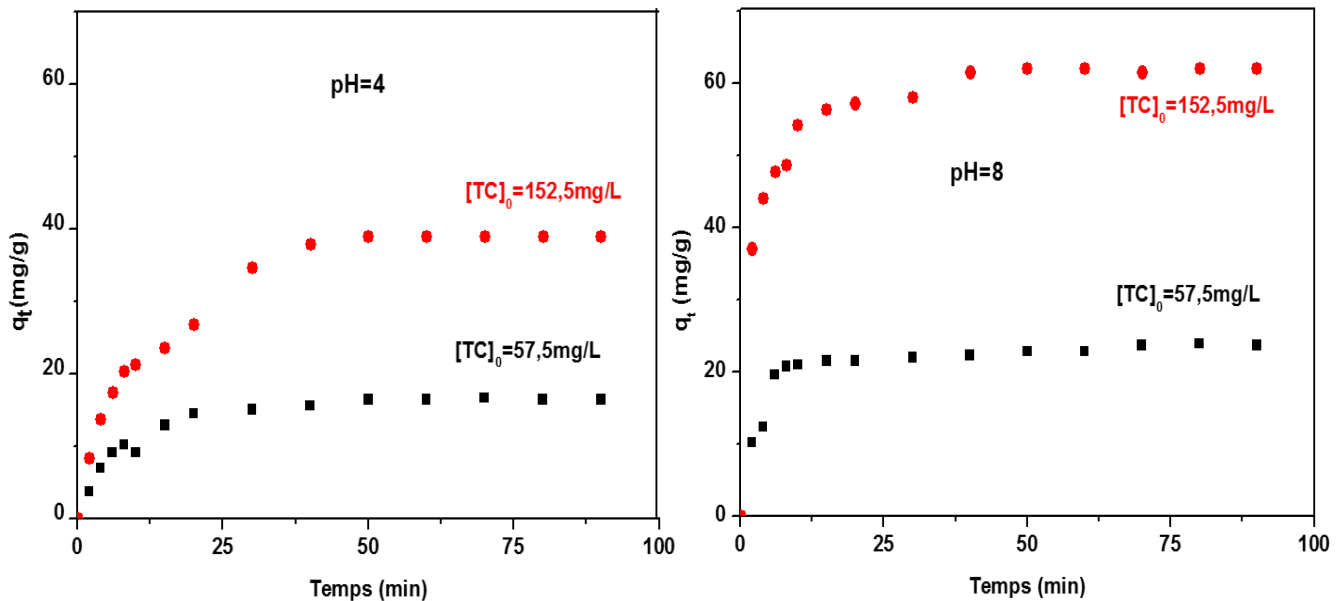


Figure V.4 : Evolution de la quantité de TC adsorbée par HAP2 à différentes concentrations en fonction du temps à $T = 30 \text{ °C}$, $[\text{HAP2}] = 1,15\text{g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.

V. 2. 1. 1. 2. Effet du pH de la solution à traiter

Le pH joue un rôle très important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbât et de l'adsorbant, aussi le mécanisme d'adsorption. Ainsi, l'effet de ce paramètre sur l'adsorption de la TC par notre poudre HAP2 est illustré sur la Figures V.5.

D'après les tracés de Figures V.5, le pH de la solution influe modérément sur l'élimination de la TC. Cette influence est probablement liée à la nature des groupements (charges) développés à la surface des molécules de la TC et de HAP2 en fonction du pH de la solution dans laquelle elles se trouvent [1,2]. Au fait, la tétracycline est un composé amphotère en raison de la présence de la base de Lewis et des groupes fonctionnels d'acides de Lewis dans sa structure. Elle peut exister principalement sous forme (Figure V.6) :

- Cationique (+ 0 0) pour des $\text{pH} < 3,3$, lorsque le groupe de diméthyle ammonium capte un proton ;

- Moléculaire (+ - 0) dans l'intervalle $3,3 < \text{pH} < 7,7$, résultant de la perte d'un proton de la partie dicétone phénolique ;
- Anionique (+ - -) ou (0 - -), en raison de la perte de protons des groupements tricarbonyle et dicétone phénolique à des $\text{pH} > 7,7$.

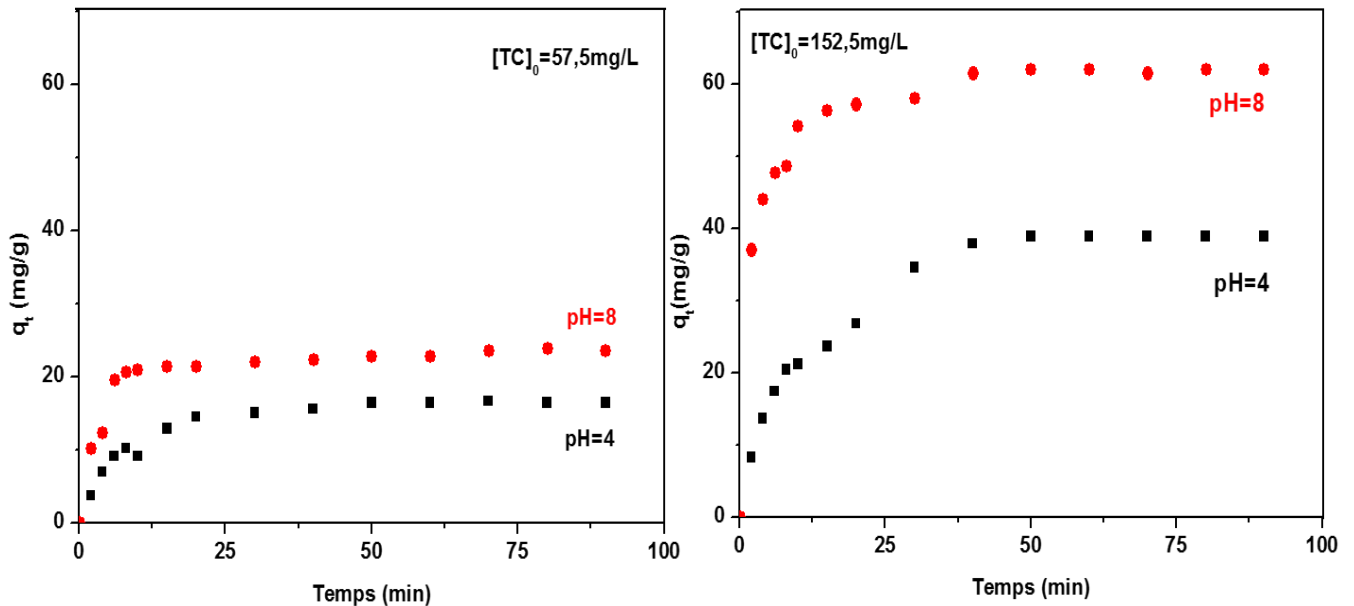


Figure V.5 : Effet du pH de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAP2 à $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HAP2}] = 1,15 \text{ g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$.

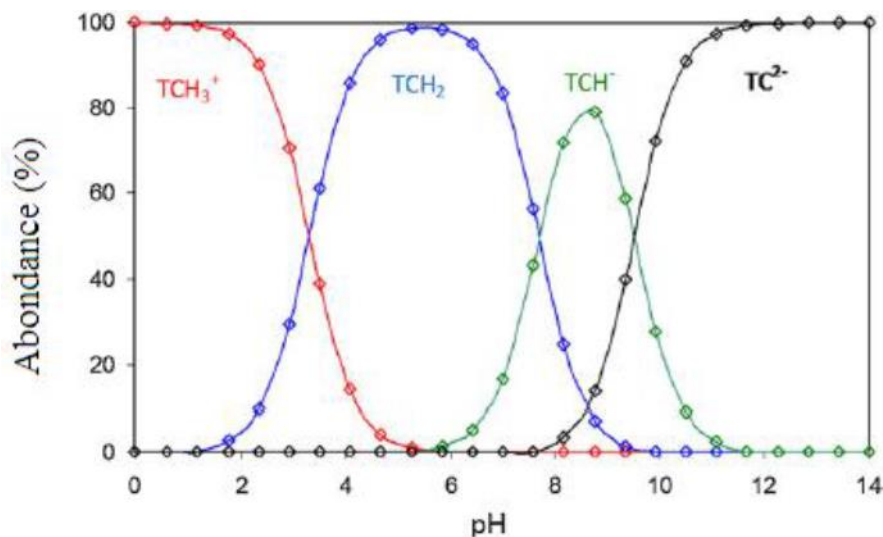


Figure V.6 : Diagramme de spéciation de la TC en fonction du pH [10].

A cet effet, les quantités de TC adsorbées par la poudre HAP2 à $\text{pH} = 8$ et $\text{pH} = 4$ sont probablement attribuées à la contribution des liaisons (π) des noyaux aromatiques de l'adsorbât vis-à-vis de la charge de l'adsorbant et non pas aux différentes formes ioniques de TC développées en fonction de pH de la solution, du fait qu'à $\text{pH} = 8$, la TC se trouve sous

deux formes : 65 % de TCH^- et 45 % de TCH_2 et HAP2 développe une surface chargée négativement ($\text{PH}_{\text{PZC}} = 7,60$) tandis qu'à $\text{pH} = 4$, la TC se trouve à 20 % sous forme TCH^+_3 et à 80 % sous forme TCH_2 et HAP2 développe une surface chargée positivement [7,10].

V. 2. 1. 1. 3. Effet de la masse de l'adsorbant

La surface de contact adsorbât/adsorbant joue un rôle déterminant dans le phénomène de l'adsorption. Ainsi, l'effet de la masse de HAP2 sur la quantité de TC adsorbée a été étudié pour $m_{\text{HAP2}} = 1,15 \text{ g}$ et $m_{\text{HAP2}} = 3,05 \text{ g}$ pour $[\text{TC}]_0 = 152,5 \text{ mg/L}$ et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats de cette étude, illustrés sur la Figure IV.7, révèlent que la quantité d'adsorption de la TC diminue avec l'augmentation de la masse de HAP2. A $\text{pH} = 8$, une quantité d'adsorption d'environ 62 mg/g de TC est enregistrée pour une masse de HAP2 égale à 1,15 g, tandis que pour une masse plus élevée (3,05g) seulement 25 mg/g est adsorbée. De même, à $\text{pH} = 4$, une quantité d'adsorption d'environ 40 mg/g de TC est enregistrée pour une masse de HAP2 égale à 1,15 g tandis que pour une masse plus élevée (3,05g) seulement 18 mg/g est éliminée. Au fait, lorsque la suspension des particules de HAP2 passe de 1,15 à 3,05 g, ces quantités enregistrent une baisse qui peut s'expliquer par l'agglomération des particules de HAP2 qui freine l'agitation et la dispersion des particules et empêche ainsi les sites actifs de réagir [10].

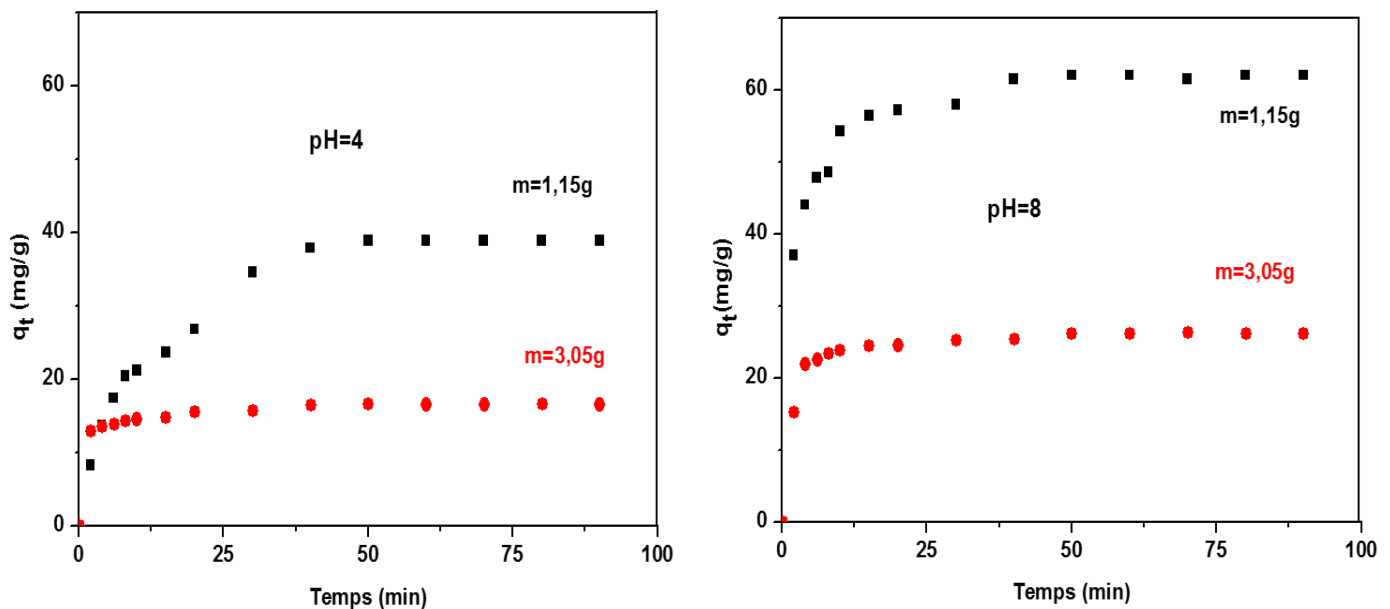


Figure V.7 : Effet de la masse de HAP2 sur l'adsorption de la TC à $[\text{TC}]_0 = 152,5 \text{ mg/L}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $v_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$

V. 2. 1. 1. 4. Effet de la température

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption de la TC par HAP2, des essais à températures différentes ont été réalisés. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure V-8.

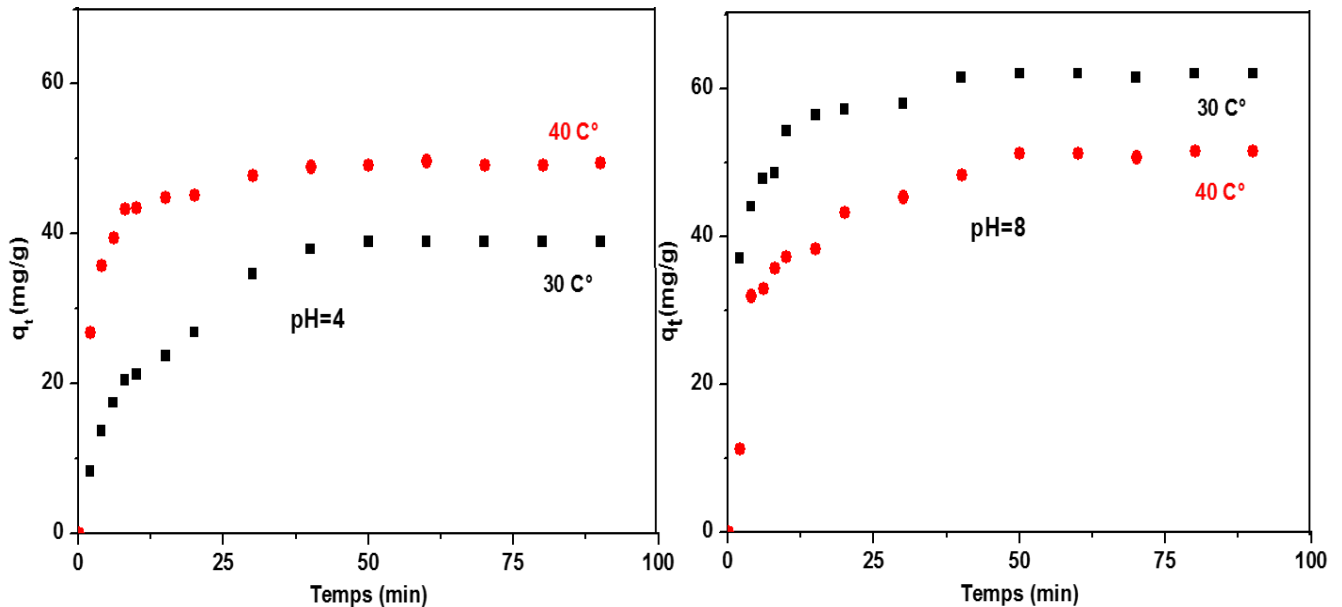


Figure V.8 : Effet de la température de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAP2 à $[TC]_0 = 152,5 \text{ mg/L}$, $[HAP2] = 1,15 \text{ g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$.

La Figure V.8 illustre l'évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée en fonction du temps et de la température. Les tracés montrent que le facteur température ne semble pas avoir une influence importante sur la quantité adsorbée de TC ($\Delta q_e = 10 \text{ mg/g}$). En effet, cette légère variation enregistrée, se rapporte selon le modèle de premier degré trouvé dans le chapitre IV (Eq. IV-3) à l'effet conjugué de la température vis à vis du pH ($b_{14} = -3,654$) et de la concentration initiale en TC ($b_{24} = -1,074$) et non pas à son effet en abstraction des autres paramètres ($b_4 = -0$). Par conséquent, à pH = 8, il est recommandé de travailler à $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

V. 2. 2. Cinétique d'adsorption

V. 2. 2. 1. Cinétique de pseudo-premier ordre

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (Equation I-6, chapitre I) du système d'adsorption TC/HAP2 (Figures non présentées) nous a révélé que la cinétique de pseudo-premier ordre ne décrit pas l'adsorption de la TC sur la poudre HAP2.

V. 2. 2. 2. Cinétique de pseudo-second ordre

La Figure V.9 illustre le tracé des droites $\frac{t}{qt} = f(t)$ correspondant aux différentes concentrations de TC étudiées à deux valeurs de pH. Ces droites interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2 > 0,999$) (Tableau V.2) et un écart systématiquement faible entre $q_e(exp)$ et $q_e(th)$ ($\Delta q_e \approx 1$). Ces constatations nous ont permis de conclure que le modèle de pseudo-second ordre d'écrit de manière favorable le processus d'adsorption de la TC e sur la poudre HAP2 comme il a été déjà signalé par certains auteurs Meski [1,2].

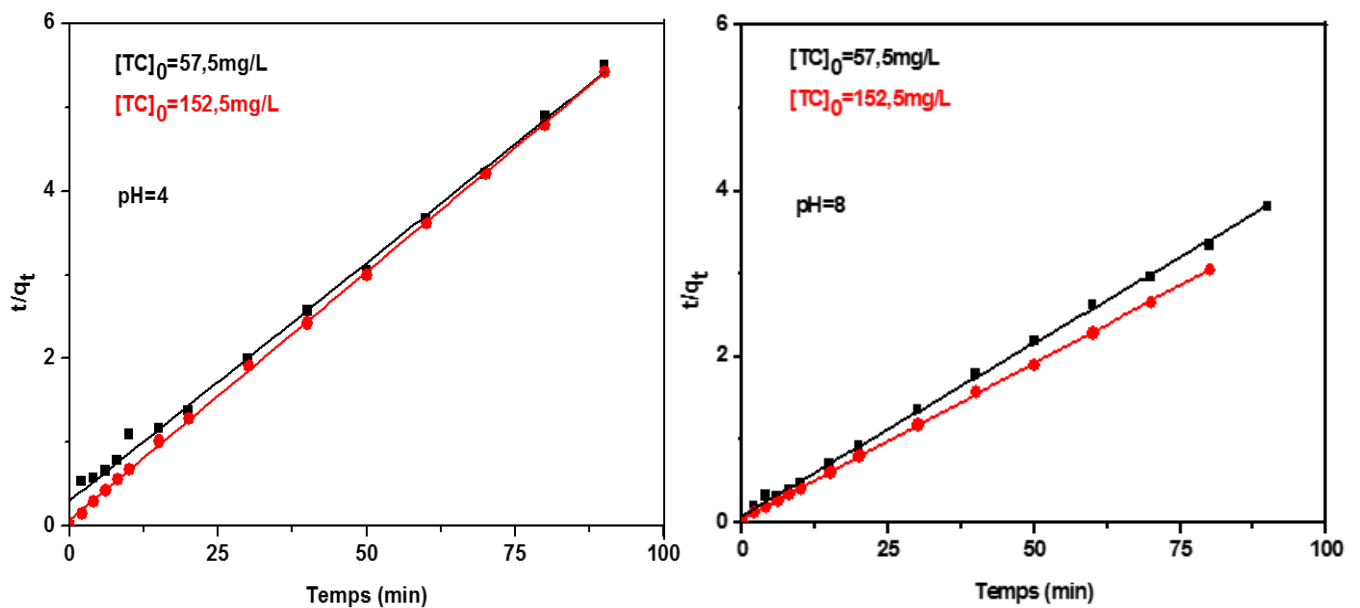


Figure V.9 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de la TC sur HAP2.

Tableau V.2 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Milieu	[TC] ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mg.min)	R ²	q _{e th} (mg/g)	q _{e exp} (mg/g)
pH=8	57,5	0,0199	0,999	24,03	23,61
	152,5	0,0346	0,999	26,55	26,21
pH=4	57,5	0,0108	0,995	17,52	16,73
	152,5	0,0500	0,999	16,9	16,67

V. 2. 2. 3. Diffusion intra-particulaire

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption de la TC sur le HAP2, nous avons tracé la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) en fonction de $t^{1/2}$ à différents pH et à différentes concentrations (Figure V.10).

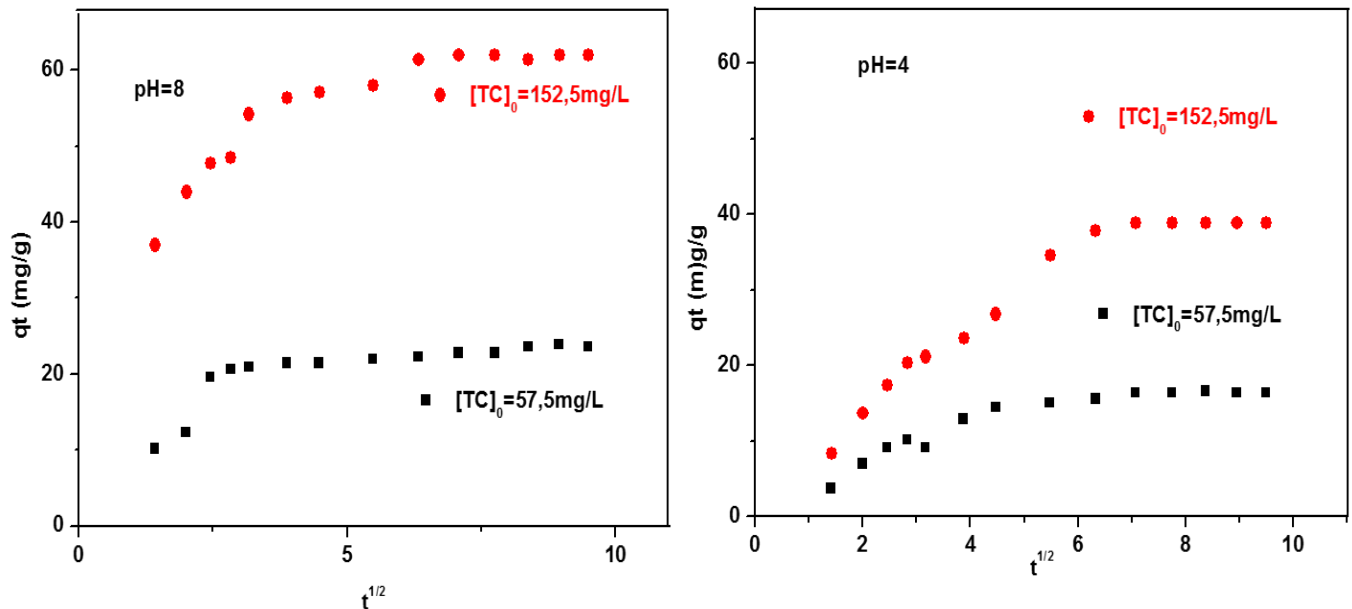


Figure V.10 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la TC sur HAP2 à $T = 30^\circ\text{C}$ et $V_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$.

Les tracés des courbes de la Figure V.10 présentent deux segments de droites. Le premier segment, passe par l'origine, traduit la diffusion intra-particulaire de la TC à l'intérieur des pores de HAP2, c'est la diffusion interne. Le second, quant à lui, interprète l'étape d'équilibre après recouvrement total de la surface externe et interne de HAP2 [13]. Par ailleurs, la déviation de la droite par rapport à l'origine, obtenue dans les conditions : $[TC]_0 = 152,5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8$, $m_{\text{HAP2}} = 1,15 \text{ g}$ et $T = 30^\circ\text{C}$, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de HAP2 ($\theta = 24,887$). Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus. Les pentes des segments de droite représentés sur Figure V.10 permettent de déterminer les constantes de vitesse k_{di} qui sont rassemblées dans le Tableau V.3.

D'après les résultats de ce tableau, nous constatons que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion sont plus importantes comparées à celles relatives à l'établissement d'un équilibre (de l'ordre de 10^{-3}) et que les coefficients de corrélation sont très proches de 1. Par conséquent, nous pouvons dire que la cinétique du phénomène

d'adsorption de la TC par HAP2 est limitée par un ensemble d'étapes constitué de diffusion intra-particulaire et d'équilibre. La concentration élevée à pH = 8 entraîne l'apparition d'une autre étape qui est la diffusion externe.

Tableau. V.3. Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intra-particulaire.

Milieu	[TC] ₀ (mg/L)	k_d (g. mg ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
pH=4	57,5	3,7248	0,978
	152,5	7,0643	0,990
pH=8	57,5	7,4405	0,972
	152,5	9,9616	0,962

V. 2. 3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont les relations entre les quantités d'adsorbât fixées à l'équilibre (q_e) et les concentrations sous lesquelles elles ont lieu (C_e). La Figure V.11 représente les isothermes d'adsorption de la TC sur la poudre HAP2 à différents pH de solution et à T = 30 °C.

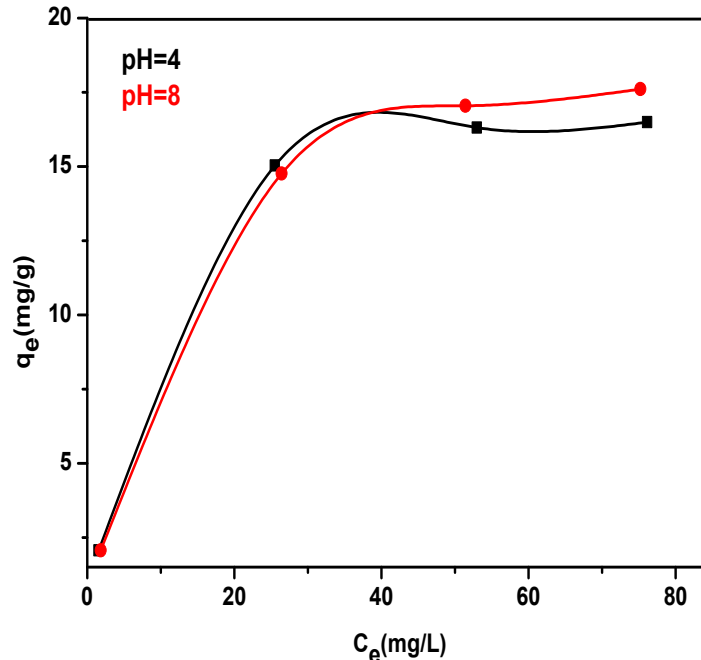


Figure V.11 : Isothermes d'adsorption de la tétracycline sur HAP2 à T = 30 °C, $m_{\text{HAP2}} = 1,15$ g et $V_{\text{agit}} = 300$ tr/min.

Ces isothermes classées de type L selon Giles et al. [11] permettent de dire que la TC adsorbée se fixe sur un site bien défini de HAP2, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule d'antibiotique et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins [12,13].

V. 2. 3. 1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé les équilibres d'adsorption de la TC par deux modèles classiques : Langmuir et Freundlich. Ainsi, les représentations linéaires des valeurs expérimentales d'adsorption de la TC sur la poudre HAP2, à différents pH, selon les modèles de Freundlich ($\ln q_e = f(\ln C_e)$) et de Langmuir ($(1/q_e) = f(1/C_e)$), sont reportées sur la Figure V.12.

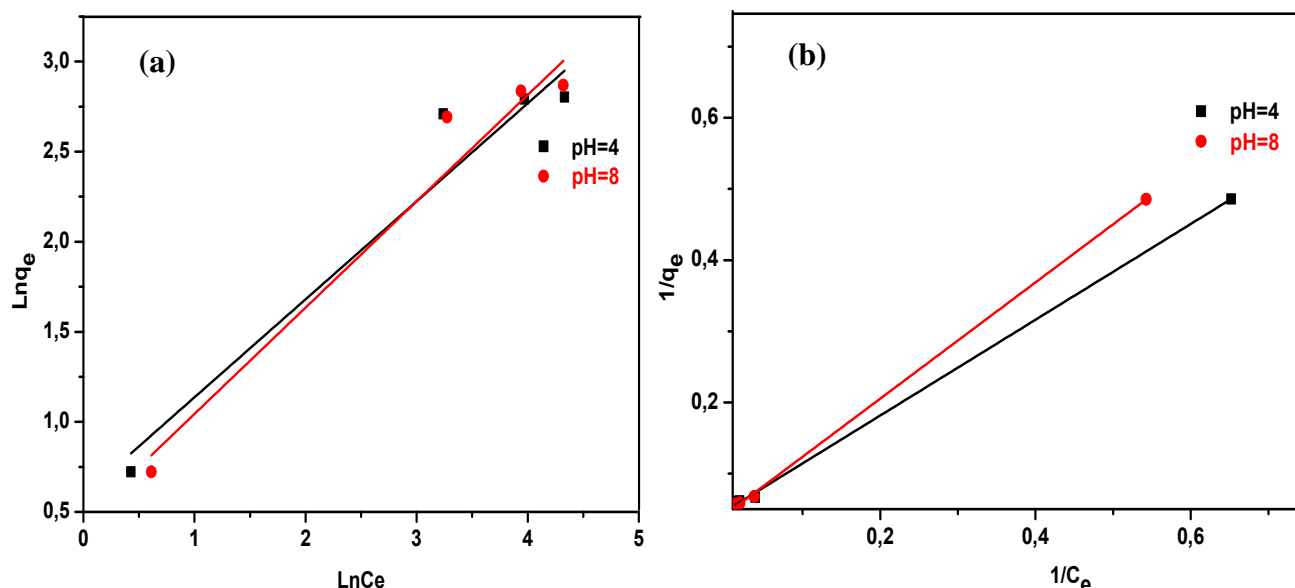


Figure V.12 : Représentations linéaires des isothermes de : (a) : Freundlich et (b) : Langmuir relatives à l'adsorption de la TC sur HAP2.

Les droites obtenues par régression linéaire de chacun des modèles de Freundlich et de Langmuir, ont permis de calculer les constantes des deux modèles. Les résultats trouvés sont répertoriés dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Constante de Freundlich et de Langmuir relatives au processus d'adsorption de la TC sur HAP2.

Milieu	Freundlich				Langmuir		
	K_f	$1/n$	n	R^2	$K_L(L/mg)$	$q_m (mg/g)$	R^2
pH=4	1,609	0,544	1,838	0,928	0,070	21,322	0,999
pH=8	1,234	0,590	1,695	0,946	0,051	23,866	0,999

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs $\frac{1}{n}$ inférieures à 1 interprètent que le processus d'adsorption des deux antibiotiques sur le charbon commercialisé est favorable et au vu des coefficients de corrélation (R^2) obtenus à partir des droites, on peut dire que l'adsorption de la TC obéit au modèle de Langmuir.

Références bibliographiques

- [1] S. Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [2] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, F. Yataghane, N. Ferguene, Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead, *Water Science and Technology*, 63, pp 2087-2096, 2011.
- [3] S. Ziani, S. Meski, H. Khireddine, Characterization of magnesium doped hydroxyapatite prepared by sol gel process, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11, pp 83-91, 2014.
- [4] S. Ziani, Synthèse, étude physico-chimique et comportement microbiologique d'une hydroxyapatite modifiée et greffée par la β -cyclodextrine, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2016.
- [5] P. Y. Inamura, F. H. Kraide, W. S. Drumod, N. B. de Lima, E. A. B. Moura, N. L. D. Mastro. Ionizing radiation influence on the morphological and thermal characteristics of a biocomposite repared with gelatin and Brazil nut wastes as fibres source. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, pp 66-69, 2013.
- [6] A. Farzadia, F. Bakhshib, M. S. Hashjin, M. A. Eydivand, N. A. Osmana, Magnesium incorporated hydroxyapatite: Synthesis and structural properties characterization, *Ceramics International*, 40, pp 6021-6029, 2014.
- [7] I. Cacciotti, A. Bianco, M. Lombardi, L. Montanaro, Mg substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, pp 2969-2978, 2009.
- [8] A. Farzadia, F. Bakhshib, M. S. Hashjin, M. A. Eydivand, N. A. Osmana, Magnesium incorporated hydroxyapatite: Synthesis and structural properties characterization, *Ceramics International*, 40, pp 6021-6029, 2014.
- [9] G. Amimer, S. Kedadouche, Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2016.

- [10] J. R. Utrilla, C.V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. J. L. Peñalver, R. O. Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131, pp 16-24, 2013.
- [11] C. H. Giles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 3, pp 3973- 3993 1960.
- [12] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, *Chemosphere*, 58, pp 1049– 1070, 2005.
- [13] C. H. Giles, S. D. Forrester, B. J. Hojiwala, Adsorption and catalysis at the solid sulfur dioxide interface in the atmosphere, An examination of statistical data, *Journal of Colloid and Interface Science*, 50, pp 588- 601, 1975.

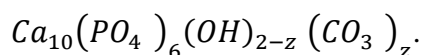
Conclusion générale

Une conclusion !!!! C'est quand vous en avez assez de penser.

-Herbert Albert Fisher-

Les travaux décrits dans ce mémoire, réalisés au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira, ont eu pour objectifs d'évaluer la possibilité de valoriser un déchet agroalimentaire très abondant (coquilles d'œufs), en vue d'obtention d'une poudre d'hydroxyapatite (HAP) ayant un pouvoir adsorbant et une capacité importante d'éliminer les molécules de tétracycline (TC) présentes en solution aqueuse. De modéliser et d'optimiser, par la suite, le phénomène d'adsorption de la TC par HAP2 en adoptant les plans d'expériences basés sur le plan factoriel complet (PFC) pour l'étude de l'effet des paramètres opératoires et le plan composite centré (PCC) pour les surfaces de réponse.

Dans la première partie, nous avons synthétisé une poudre d'hydroxyapatite (HAP2) par la méthode de neutralisation en utilisant comme précurseurs l'acide phosphorique (H_3PO_4) et les coquilles d'œufs comme source de phosphore et de calcium respectivement. Après une étude thermique par la méthode ATG, cette poudre a été soumise à une calcination à $900^\circ C$ pendant 3h pour obtenir une phase stable, puis à une série d'analyse : DRX, FTIR, pH_{PCZ} , densité et porosité, afin de déterminer ses caractéristiques physico-chimiques. Ces dernières, confrontées à celles décrites dans la littérature, se sont avérées très proches et ont affirmé la conformité de notre HAP2. Ainsi, il ressort de cette partie de notre étude que HAP2 synthétisée via les coquilles d'œufs conduit, d'après les analyses FTIR, DRX et ATG, à une HAP non-stœchiométrique, carbonatée, polyphasiques, de taille nanométrique, bien cristallisée et de composition chimique globale pouvant être décrite par la formule :



La seconde partie, quant à elle, regroupe tous les tests effectués dans le cadre de la modélisation et de l'optimisation du procédé d'adsorption de la tétracycline (TC) sur notre poudre HAP2 ainsi synthétisée. En effet, cette étude nous a permis de concevoir des modèles mathématiques synergiques de premier et de deuxième degré qui, traduisent l'évolution du taux d'adsorption (réponse) de la TC par HAP2 en fonction des paramètres opératoires étudiés (facteurs), à savoir : le pH de la solution à traiter, la concentration initiale de la TC, la masse de HAP2 appliquée et la température du milieu réactionnel.

La validation par les tests statistiques, des modèles de premier et deuxième degré prédits, obtenus après expérimentation, confirme que le modèle de premier degré basé sur le PFC interprète et simule parfaitement le phénomène d'adsorption étudié tandis que le modèle de deuxième degré, basé sur le PCC, ne donne aucune information fiable du fait qu'une partie

des informations du phénomène étudiée est renfermés dans les résidus. Néanmoins, l'analyse et l'exploitation du modèle de premier degré nous a permis de cerner une plage optimale approximative des paramètres opératoires influant sur le taux d'adsorption de la TC par HAP2 sans passer, au préalable, par le modèle de second ordre. A cette effet, il est recommandé de travailler à $\text{pH} = 8$, $[\text{TC}]_0 = 57,5 \text{ mg/L}$, $m_{\text{HAP2}} = 1,15 \text{ g}$ et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (+1, -1, -1, -1) afin d'obtenir un taux d'adsorption de 64,97 %.

En complément de cette modélisation, des études des effets paramétriques, de cinétique et d'isotherme ont été suivies. Les résultats obtenus dans cette partie confirment ce qui a été lancé et prédit par les modèles postulés et révèlent que :

- l'équilibre d'adsorption de la TC sur HAP2 est pratiquement atteint au bout de 25 minutes ;
- la quantité de la TC adsorbée par HAP2 augmente lorsque le pH de la solution et la concentration en polluant augmentent au détriment de la masse de HAP2 et de la température.
- la cinétique d'adsorption de la TC sur HAP2 répond davantage au modèle du pseudo second ordre ($R^2 > 0,99$) ;
- la modélisation des isothermes d'adsorption de la TC sur HAP2 sont mieux interprétées par le modèle de Langmuir.

Au final de ce travail, nous pouvons dire que ce dernier ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

- étude de la régénération de la poudre hydroxyapatite ;
- étude d'autres molécules médicamenteuses ou colorantes ;
- étude de l'effet d'autres paramètres comme la vitesse d'agitation, la force ionique et la compétition entre les molécules ;
- étude des caractéristiques de l'adsorbant HAP2 après l'adsorption ;
- approfondir la caractérisation du matériau HAP2 par d'autres techniques de caractérisation telles que le MEB, BET, RMN, SM...etc ;
- utilisation d'autres modèles des plans d'expériences afin de pouvoir pousser l'étude dans le sens de l'optimisation (plan de Dolhert, plan de Box- Behnken ...etc).

ANNEXES

Table de Student

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

Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 : degrés de liberté au numérateur

V_2 : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Matrice inverse $(X^T X)^{-1}$ pour le modèle de second ordre

0,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,0625	-0,0625	-0,0625	-0,0625
0	0,0416666 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,0416666 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,0416666 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,0416666 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,062 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,062 5	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,062 5	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,062 5	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062 5	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062 5	0	0	0	0
- 0,062 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0416666 7	0,0104166 7	0,0104166 7	0,0104166 7
- 0,062 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0104166 7	0,0416666 7	0,0104166 7	0,0104166 7
- 0,062 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0104166 7	0,0104166 7	0,0416666 7	0,0104166 7
- 0,062 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0104166 7	0,0104166 7	0,0104166 7	0,0416666 7

Résumé

Les principaux objectifs de ce travail sont la modélisation et l'optimisation par les plans d'expériences du procédé d'adsorption d'un antibiotique : la tétracycline (TC), sur une hydroxyapatite (HAP2) synthétisée via la méthode de neutralisation en utilisant les coquilles d'œufs comme source de calcium. Cette étude a été subdivisée en deux parties. La première partie portait sur la synthèse et la caractérisation de HAP alors que la seconde étudiait son effet adsorbant sur les molécules de TC présentes en solution aqueuse dans un système batch, à différentes conditions opératoires. L'influence de ces paramètres sur le taux d'adsorption a été modélisée et optimisée via un modèle mathématique de premier degré basé sur le plan factoriel complet à deux niveaux et un modèle de second degré basé sur le plan composite centré. Par ailleurs, les études paramétrique, cinétique et isotherme ont révélé que l'adsorption de la TC sur HAP2 suit une cinétique de pseudo-second ordre et que la modélisation de son isotherme répond mieux au modèle de Langmuir.

Mots clés : adsorption, hydroxyapatite, tétracycline, plans factoriel complet, plans composites centrés.

Abstract

The main objectives of this work were to study, in batch reactor, the removal of TC from aqueous solution using hydroxyapatite synthesized from eggshells, and to investigate the individual and interactive effects of pH of solution, the initial concentration of TC, sorbent dosage (HAP2), and temperature of solution on the adsorption response by using full 2^k factorial design (FFD) and central composite design (CCM) for optimizing. The experimental results and statistical analysis show that all operating parameters influence individually and interactively the adsorption yields response. In addition to this, the adsorption process studied is best described by the pseudo-second order kinetic model. Langmuir adsorption isotherm gave a satisfactory fit of the equilibrium data.

Keywords: adsorption, hydroxyapatite, tetracycline, full 2^k factorial design, central composite design.

المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو النمذجة والتحسين لعملية الادمصاص للمضاد الحيوي: التترسيكلين، على هيدروكسيباتيت باستعمال طريقة التصميم التجريبي. لذا قمنا بتحضير الهيدروكسيباتيت باستخدام طريقة الترسيب باستعمال قشر البيض مصدر الكالسيوم.

تم تقسيم هذه الدراسة إلى قسمين. تناول الجزء الأول التحضير والتوصيف للهيدروكسيباتيت في حين الجزء الثاني تناول تأثيرها الممتزج على جزيئات التيتراسيكلين الموجودة في المحلول المائي في المفاعل المغلق تحت ظروف التشغيل المختلفة. تم تصميم تأثير هذه المعاملات على معدل الامتصاص بمستوى عامل ثنائي المستوى، ومع ذلك، تم تحديد قيمها المثلى بمستوى مركب مركز. كما تشير التحاليل المتحصل عليها إلى أن التحكم في سرعة العملية يتم من خلال نموذج شبه الدرجة الثانية وأن النمذجة المتساوية تناسب نموذج لانجموير بشكل أفضل.

الكلمات الدالة: ادمصاص، هيدروكسيباتيت، تترسيكلين، تصميم تجريبي.