

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

ARKAM Fahima

KALEM Nacira

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

**Modélisation du procédé d'adsorption de la
tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon
actif via les plans d'expériences**

Soutenu le : 15 /10 /2018

Devant le jury composé de :

M ^{me} S. AITALI	MCB UAMO, Bouira	Présidente
M ^{me} L. MANSOURI	MAA, UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^r F. AOUDJIT	MAA, UAMO, Bouira	Examineur
M ^{me} S. ZIANI	MCB, UAMO, Bouira	Rapporteur

Année Universitaire : 2017/2018

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la patience, la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur, M^{me} S. ZIANI, pour ces conseils judicieux, sa patience et surtout pour sa conscience, son sérieux et pour le fait qu'elle n'a ménagé aucun effort pour mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à M^{me} S. AITALI pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant le jury de ce mémoire. Nous tenons également à remercier M^{me} L. MENSOURI, M^r R. KERNANI d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail avec enthousiasme et de faire partie de ce jury.

Nous tenons à remercier Monsieur K. OUMAZIT, Directeur du lycée : SEMACH, pour son encouragement, son soutien et surtout son aide.

Nous adressons également un grand merci pour tout le personnel de laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira... Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude.

Nous remercierons tous les enseignants du département de Génie de Procédés qui ont contribué à notre formation.

Nous présentons également nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à celle ou celui que nos étourderie aura omis dans cette page...

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*La mémoire de mon père qui m'a enseigné les valeurs de la
vie, hommage à lui ;*

*La mémoire de ma mère qui m'a tout donné jusqu'à son
dernier souffle, hommage à elle ;*

Ma sœur et mes frères ;

Mon autre moitié et mon soutien :

*Mon mari qui m'a donné la chance pour avancer dans mes
études ;*

*Mes chers enfants, ma vie Ania, mes yeux Anaïs et mon
cœur elyes, je prie Dieu le tout puissant de les protéger et
de leur accorder une longue vie ;*

Mes belles sœurs ;

*Ma chère copine Mouna et sa petite famille et son bébé
Eyadou ;*

Ma collègue de travail basma et sa famille ;

Toutes mes Amies ;

*Tous mes enseignants et toute la promotion Génie
Chimique 2017/2018.*

fahima

Dédicaces

Je dédie c modeste travail à :

*Celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la
volonté fait toujours les grands hommes et femmes « mon*

Père »;

*Celle qui a attendu avec patience le fruit de sa bonne
éducation « ma Mère »;*

Mes chers frère «Rachid, Ismaïl et Karim »;

Mes très chères sœurs « Hassina et son enfant (Rayen),

Ouahiba et son enfant (Adem), Akila, Liela »;

Ma collègue de travail fahima et sa famille;

Toutes mes amies

*Tous les gens qui
m'aiment*

Toute la promotion Génie Chimique 2017/2018.

Nacera

Sommaire

Liste des abreviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux.....	V
Introduction	1

Chapitre I: *Adsorption sur charbon actif, produits pharmaceutiques*

I.1. Adsorption sur charbon actif	3
I.1.1. Adsorption : Aspects qualitatif et quantitatif.....	3
I.1.1.1. Adsorption physique ou physisorption	3
I.1.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption	3
I.1.2. Description du mécanisme d'adsorption	4
I.1.3. Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption.....	5
I.1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	5
I.1.3.2. Modèles d'adsorption	6
I.1.3.2.1. Modèle de Langmuir	7
I.1.3.2.2. Modèle de Freundlich	7
I.1.4. Cinétique d'adsorption	8
I.1.4.1. Cinétique de premier ordre	8
I.1.4.2. Cinétique de second ordre	9
I.1.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire	9
I.1.5. Facteurs influents sur l'adsorption.....	9
I.1.5.1. Conditions opératoires.....	9
I.1.5.2. Nature de la l'adsorbât.....	10
I.1.5.3. Structure de l'adsorbant.....	10
I.2. Charbons actifs	11
I.2.1. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs.....	11
I.2.1.1. Structure poreuse d'un charbon activé	11
I.2.1.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé.....	12
I.3. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement : présence et impact.....	13

I.3.1. Tétracycline	14
I.3.2. Amoxicilline.....	25
I.3.3. Traitement des eaux contaminées par l'amoxicilline et la tétracycline via le procédé d'adsorption sur charbons actifs	16
Références bibliographiques.....	18

Chapitre II: Généralités sur les plans d'expériences

II. 1. Définition des plans d'expériences	24
II.2. Objectif et principe des plans d'expériences	25
II.3. Avantages des plans d'expériences	25
II.4. Types des plans d'expériences	26
II.5. Plans factoriels complets à deux niveaux (2k).	26
II.5.1. Détermination de l'équation du modèle	28
II.5.2. Analyse statistique.....	28
II.5.2.1. Vérification de la signification des coefficients	28
II.5.2.2. Validation de l'équation de régression	30
II.5.2.3. Coefficient de détermination	31
II.5.2.4. Validation expérimentale par des points au centre du domaine	31
II.5.2.5. Analyse des résidus.....	31
Références bibliographiques.....	32

Chapitre III :Mise en œuvre expérimentale

III.1. Caractérisation du charbon commercial (CC).....	34
III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	34
III.1.1.1. Masse volumique réelle	34
III.1.1.2. Masse volumique apparente.....	34
III.1.1.3. Volume poreux total	35
III.1.1.4. Porosité	35
III.1.1.5. Taux d'humidité.....	35
III.1.1.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pHPZC)	35
III.1.2. Caractéristiques structurales.....	36
III.1.2.1. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IRTF)	36
III.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	36

III.2. Application de la poudre du charbon commercial (CC) dans le procédé d'adsorption d'antibiotiques	36
III.2.1. Protocole expérimental.....	37
III.2.2. Analyse de la solution préparée par spectrophotométrie UV visible.....	39
Références bibliographiques.....	40

Chapitre IV: Modélisation du procédé d'adsorption

IV.1. Modélisation par le plan factoriel complet à deux niveaux (2k).....	41
IV.1.1. Plan d'expérimentation	41
IV.1.2. Elaboration des modèles	42
IV.1.2.1. Modèle postulé : Modèle du 1er degré	42
IV.1.2.2. Calcul des coefficients des modèles	43
IV.3. Analyse statistique de l'équation de régression	43
IV.3.1. Signification des coefficients de l'équation de régressionElaboration des composites	43
IV.3.2. Validation des modèles	44
IV.3.2.1. Recherche de biais	44
IV.3.2.2. Validation de l'équation de régression.....	45
IV.3.2.3. Evaluation de la qualité des modèles	45
IV.3.2.3.1. Coefficients de corrélation	46
IV.3.2.3.2. Evaluation par un plan d'expérimentation	46
IV.3.2.3.3. Analyse des résidus	47
IV.4. Exploitation des modèles de 1er degré	48
IV.4.1. Effet des paramètres linéaires et d'interaction	48
IV.4.1.1. Effet du pH de la solution à traiter	49
IV.4.1.2. Effet de la concentration initiale en polluants	51
IV.4.1.3. Effet de la masse du CC	53

Chapitre V :Etudes paramétriques, cinétique et isotherme

V.1. Caractérisation et analyse du charbon commercialisé (CC).....	56
V.1.1. Analyse spectroscopique FTIR	56
V.1.2. Analyse par DRX	57
V.1.3. Analyse texturale du CC	57

V.2. Etude de l'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le CC	58
V.2.1. Calcul des quantités adsorbées	58
V.2.2. Effet des conditions opératoires sur le processus d'adsorption.....	58
V.2.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en polluant.....	58
V.2.2.2. Effet de pH	60
V.2.2.3. Effet de masse sur la quantité adsorbée	63
V.3. Cinétique d'adsorption	66
V.3.1. Cinétique de pseudo-premier ordre.....	66
V.3.2. Cinétique de pseudo-second ordre	66
V.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	67
V.4. Isothermes d'adsorptions.....	68
V.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	69
Références bibliographiques.....	72
Conclusion et perspectives.....	74

Liste des abréviations

[AMX]₀ : concentration initial de l'amoxicilline.

AMX : amoxicilline.

ANOVA : analyse of variance.

[CC]: concentration de charbon commercialisé.

CC : charbon commercialisé.

m_{cc} : masse de charbon commercialisé.

OTC : octatétracycline.

pH : potentiel d'hydrogène.

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

pH_f: potentiel d'hydrogène final

pH_i : potentiel d'hydrogène initial.

pK_A : constante de dissociation.

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

q_{e exp} : quantité adsorbée déterminée expérimentalement

[TC]₀ : concentration initial de tétracycline.

TC : tétracycline.

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux.	4
Figure I-2 : Classification des isothermes par Giles et al.	6
Figure I.3 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif	11
Figure I.4 : (A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution d'un charbon actif commercial ; (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure	12
Figure I-5 : Structure des fonctions de surface à caractère acide.....	13
Figure I-6 : Structure des fonctions de surface à caractère basique	13
Figure I-7 : Structure moléculaire de la tétracycline	14
Figure I-8 : Structure moléculaire de l'amoxicilline.....	15
Figure II-1 : Système de boîte noire de boîte noire	25
Figure III-1 : Dispositif expérimental.....	37
Figure III-2 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration en : (a) : tétracycline à $\lambda=356,5$ nm ; (b) : amoxicilline à $\lambda=268$ nm.	38
Figure IV-1 : . Diagramme des résidus de la TC.	48
Figure IV-2 : Diagramme des résidus de l'AMX.	48
Figure IV-3 : Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ).....	49
Figure IV-4 : Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de l'AMX. Comparaison. entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ).....	50
Figure IV-5 : Influence de la concentration initiale de la TC sur son taux d'adsorption Comparaison entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ)	51
Figure IV-6 : Influence de la concentration initiale de l'AMX sur son taux d'adsorption. Comparaison entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ)	52
Figure IV-7 : Influence de la masse de CC sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ)	53

Figure IV-8 : Influence de la masse de CC sur le taux d'adsorption de l'AMX. Comparaison . entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ)	54
Figure V-1 : Spectres FTIR de la poudre du charbon commercialisé (CC).....	56
Figure V-2 : Diffractogramme de la poudre du charbon commercialisé (CC).....	57
Figure V-3 : Evolution de la quantité de TC adsorbée par CC à différentes concentrations en fonction du temps à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	59
Figure V-4 : Evolution de la quantité de l'AMX adsorbée par CC à différentes concentrations en fonction du temps à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	60
Figure V-5 : Effet du pH de la solution sur la quantité de TC adsorbée sur le CC à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	61
Figure V-6 : Effet du pH de la solution sur la quantité de l'AMX adsorbée sur le CC à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	62
Figure III-7 : Diagramme de spéciation de la TC en fonction du pH	63
Figure V-8 : Diagramme de spéciation de l'AMX en fonction du pH	63
Figure V-9 : Effet de la masse de CC sur la quantité de la TC adsorbée à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	64
Figure V-10 : Effet de la masse de CC sur la quantité de l'AMX adsorbée à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	65
Figure V-11 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de la TC et de l'AMX sur CC.	66
Figure V-12 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la TC et de l'AMX sur CC à T = 25°C et $v_{agit}= 300tr/min$	67
Figure V-13 : Isothermes d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC à T = 25 °C et $v_{agit}= 300tr/min$	69
Figure V-14 : Représentations linéaires des isothermes de Langmuir relatives à l'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.....	69
Figure V-15 : Représentations linéaires des isothermes de Freundlich relatives à l'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.....	70

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....	4
Tableau II.1 : Matrice d'expériences	27
Tableau III.1 : Formules développées et caractéristiques physico- chimiques de la tétracycline (TC) et de l'amoxicilline (AMX).	37
Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	41
Tableau IV.2 : Matrice des expériences du plan 23 de la TC et de l'AMX.....	42
Tableau IV.3 : Valeurs des taux d'adsorption des deux polluants au centre du domaine d'étude.....	43
Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients des modèles d'adsorption de la TC et de l'AMX ...	43
Tableau IV.5 : Valeurs des t_j des modèles d'adsorption de la TC et de l'AMX	44
Tableau IV.6 : Valeurs des variances de régression, des Fisher calculées et tabulées des modèles postulés	45
Tableau IV.7 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées des modèles postulés	46
Tableau IV.8 : Valeurs des erreurs relatives calculées pour les modèles prédits de la tétracycline et de l'amoxicilline	47
Tableau V.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre CC.....	57
Tableau V-2 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre....	67
Tableau V.3 . Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intra-particulaire.....	67
Tableau V.4 : Constante de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.....	70

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave. Les rejets de polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde, ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [1].

Au faite, la pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air et le sol [2]. Par ailleurs, le problème de la pollution des eaux par les substances organiques et inorganiques est, à l'heure actuelle, préoccupant pour tous les pays industrialisés et émergents, surtout en ce qui concerne les espèces toxiques non biodégradables comme les antibiotiques qui voient évoluer leur introduction continue et leur persistance dans l'écosystème aquatique à cause de leur potentiel d'existence due à la consommation humaine et animale (après ingestion) [3].

Les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain), à l'agriculture et surtout à l'industrie pharmaceutique [4].

Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de l'eau par les antibiotiques, même à des faibles concentrations, est devenue une réalité qui continue à susciter l'intérêt de plusieurs organismes (chercheurs, industriels, état...etc.) qui, sous leurs enveloppes actives, ne cessent de fournir des efforts afin de lutter contre cette menace accrue et persistante [5]. Dans ce cadre, plusieurs procédés de dépollution des eaux usées ont été proposés, développés et actuellement utilisés, on cite à titre d'exemple la filtration membranaire, la précipitation chimique, les boues activées, la photocatalyse ou encore l'adsorption [6].

Bien maîtrisée au niveau du laboratoire et de plus en plus appliquée à grande échelle dans l'industrie, l'adsorption est devenue un procédé captivant. Elle est reconnue pour son efficacité et sa capacité à éliminer les polluants présents à faibles concentrations via différents adsorbants d'origines végétale, animale ou minérale (charbon actif, zéolithe, gel de silice, biomasse et les phosphates de calcium apatitiques). En effet, les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés en raison de leurs grandes performances, leur faible coût et pour leur possibilité de régénération. Leur efficacité est liée à leur grande surface spécifique, leur volume poreux et leurs groupements fonctionnels de surface [7].

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 l'amoxicilline et de la tétracycline par le charbon actif 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 de ces deux antibiotiques en un minimum d'essais.

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

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le charbon actif, l'adsorption est un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination des molécules organiques à savoir la tétracycline et l'amoxicilline par le procédé d'adsorption.

Le second chapitre introduit les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences. Il met l'accent sur le plan factoriel complet choisi pour déterminer l'équation du modèle décrivant le processus d'adsorption.

Le troisième chapitre, quant à lui, décrit la procédure expérimentale de mise en œuvre du procédé d'adsorption étudié et les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

Le chapitre quatre est consacré à la modélisation de l'adsorption des deux antibiotiques par le charbon actif en utilisant la technique des plans d'expériences. Il expose toutes les étapes suivies lors de l'élaboration des modèles de 1^{er} degré et toutes les interprétations adaptées pour les valider et les exploiter.

Enfin, le cinquième chapitre illustre les résultats obtenus concernant la caractérisation du charbon actif ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline dans un milieu aqueux.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôture cette étude.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Il est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés : industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, environnementales et pharmaceutiques [8]. Dans ce qui suit, nous allons exposer quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir son importance et sur le charbon actif pour mieux comprendre son fonctionnement. Une synthèse bibliographique sur l'adsorption des antibiotiques sur charbon actif est aussi illustrée.

I.1. Adsorption sur charbon actif

I.1.1. Adsorption : Aspects qualitatif et quantitatif

L'adsorption est un phénomène d'interface se traduisant par l'interaction de molécules ou d'atomes libres (l'adsorbât) avec une surface solide (l'adsorbant) [9]. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbât dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées, quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et de la concentration de l'adsorbât.

Selon la nature des forces d'interactions adsorbant/adsorbât, deux types d'adsorption peuvent être distinguées : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [10].

I.1.1.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique 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 faible énergie (de l'ordre de 10 Kcal/mol) de type 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 ; les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées et s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structural de surface [11].

I.1.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et à la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal/mole [12].

Le **Tableau I.1** répertorie les caractéristiques qui permettent de différencier les deux types d'adsorption.

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [12].

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Énergie d'adsorption	10 à 100 kcal/mol	5 à 10 kcal/mol
Température	élevée	Basse
Nature des liaisons	chimique	physique
Énergie d'activation	Importante	Non appréciable
Cinétique	Lente	Très rapide
État de surface	Formation de monocouche	Formation de mono/multicouche
Désorption	Difficile	Facile

I.1.2. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre l'adsorbât et l'adsorbant, il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure I-1).

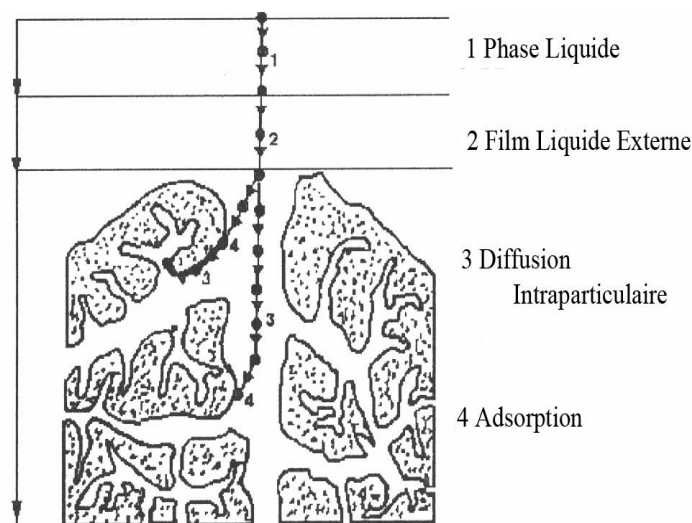


Figure I-1 : Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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 :

- diffusion de l'adsorbât 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 grains vers les sites actifs) ;
- réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [13].

I.1.3. Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbât et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbât ainsi que les conditions opératoires. La présentation de l'isotherme d'adsorption donne la quantité de substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [14].

I.1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée est celle proposée par Giles et al [15]. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C (Figure I-2) :

- **La classe S**

Les courbes de type S, dites sigmoïdale, sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [16]. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, 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 [17].

- **La classe L**

Les courbes de type L, dites de Langmuir, 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. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attractions entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [18].

- **La classe H**

Les isothermes de type H, dites de haute affinité, sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ce

phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [19].

- **La classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant 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. Ainsi, les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [20].

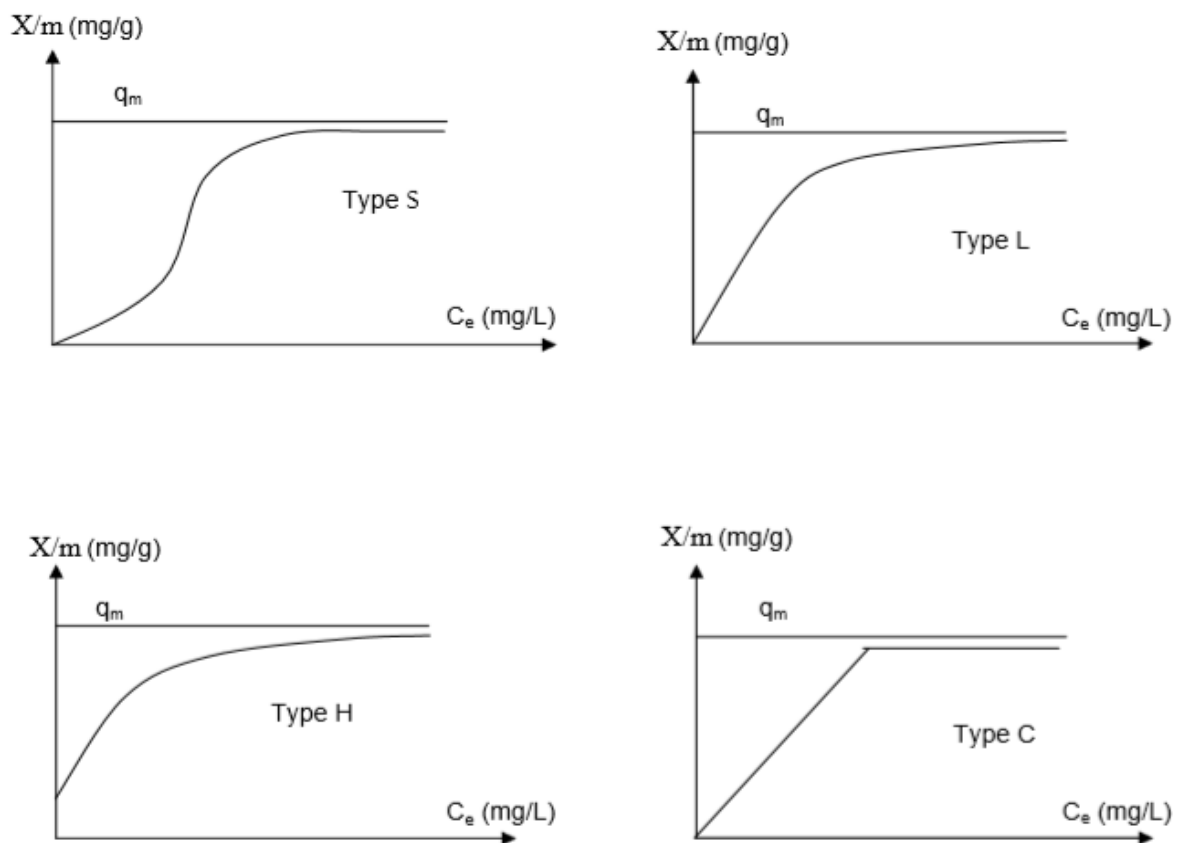


Figure I-2 : Classification des isothermes selon Giles et al. [15]

I.1.3.2. Modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption, les plus utilisés sont :

I.1.3.2.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce dernier a développé, pour l'adsorption en phase gazeuse, un modèle basé sur plusieurs hypothèses [21, 22] :

- la molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et est indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules).

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante :

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

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}) ;

q_m : quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg.g^{-1}),

K_L : constante de Langmuir, elle indique l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant ;

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg.L^{-1}).

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 [23]. 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.1.3.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation ci-dessous [24, 25] :

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

Avec :

K_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \left(\frac{\text{l}}{\text{mg}} \right)^{1/n}$) et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbât, leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

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

La constante n est généralement inférieur à 1 et l'adsorption est d'autant plus forte quand n est faible.

I.1.4. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

I.1.4.1. Cinétique de pseudo premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo- premier ordre. L'équation différentielle du modèle s'exprime comme suit [26] :

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

Où :

q_t : quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g) ;

k_1 : constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{I} - 6)$$

Où :

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

C_t : concentration résiduelle à l'instant t de la solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I} - 7)$$

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

I.1.4.2. Cinétique de pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [27] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I} - 8)$$

Où : k_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre 0 et t et entre 0 et q_t pour le temps de contact adsorbât-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I} - 9)$$

La droite obtenue en portant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer q_e et k_2 .

I.1.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation de ce modèle est [27] :

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + \theta \quad (\text{I} - 10)$$

Où :

k_{di} : constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

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_{di} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.1.5. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés de l'adsorbât et de l'adsorbant, peuvent influencer le processus d'adsorption. Il s'agit des paramètres suivants :

I.1.5.1. Conditions opératoires

a) Concentration en adsorbât

Le taux d'adsorption est fonction de la concentration initiale de l'adsorbât, qui est un facteur important à prendre en considération pour une adsorption efficace. Plus la concentration en adsorbât augmente, plus la quantité adsorbée par l'adsorbant sera importante jusqu'à certain limite [28-30].

b) Température de la solution

La température est un paramètre important pour contrôler le processus d'adsorption. Elle peut affecter ce processus soit en modifiant l'activité moléculaire à l'interface adsorbât/adsorbant, soit en augmentant les interférences des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant. En générale, l'augmentation de la température favorise la capacité d'adsorption [29-31].

c) pH de la solution

Le pH est un facteur clé 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. De ce fait, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [32-33].

I.1.5.2. Nature de l'adsorbât**a) Taille des molécules adsorbées**

La disposition des molécules de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant peut fortement affecter le processus d'adsorption. D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [34].

b) Solubilité

Plusieurs recherches ont montré que des composés à haute solubilité dans l'eau et à faible poids moléculaire ont tendance à avoir des taux d'élimination faible [35,36].

c) Polarité de la molécule adsorbée

La polarité des composés joue un rôle très important. Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. De plus, l'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [37,38].

I.1.5.3. Structure de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation de l'adsorbât. Cette structure se traduit par la taille des particules de l'adsorbant, sa porosité, sa surface spécifique et la nature des groupements fonctionnels développés à sa surface. Basées sur ces caractéristiques, plusieurs matériaux adsorbants ont été proposés dans la littérature : zéolites, argiles, gels de silice, hydroxyapatites et charbons actifs...etc. Cependant, ces derniers sont devenus un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [39]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau comme la purification, la décoloration, la désodorisation et la désintoxication. Ainsi, dans ce qui suit,

nous tenons à présenter un aperçu général sur les charbons actifs, de manière non exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel.

I.2. Charbons actifs

Brièvement un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par un volume poreux (haut degré de porosité associée à une grande surface développée ($500 - 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)) et des groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface [40].

I.2.1. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs

Les charbons actifs sont des adsorbants constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe. Leurs structures consistent en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse contenant quelques hétéro-éléments (oxygène, soufre,...) [41].

I.2.1.1. Structure poreuse d'un charbon activé

Quelques soit la forme du charbon actif : poudre ou granule, sa structure poreuse est hétérogène (Figure I-3). Selon la définition de L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la porosité est classée de la manière suivante [42] :

- Micropores : diamètre inférieure à 2 nm ;
- Mésopores : diamètre comprise entre 2nm et 50 nm. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbât vers les micropores ;
- Macropores : diamètre supérieure à 50 nm, ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %).

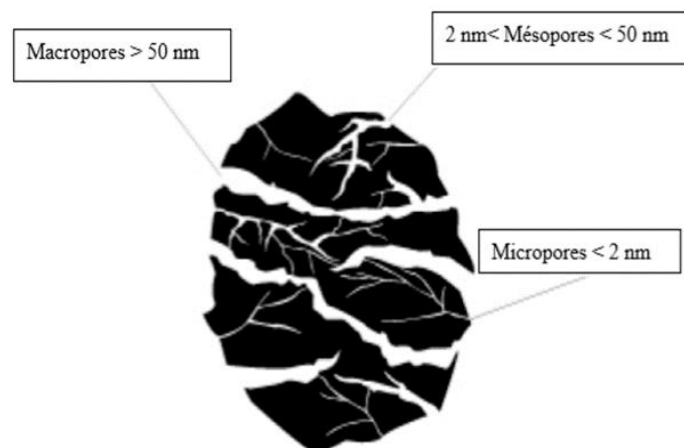


Figure I-3 : Représentation de la structure poreuse du charbon actif [42].

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches et ce n'est que récemment que cette structure a été imagée (Figure I-4). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés. Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux. Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs.

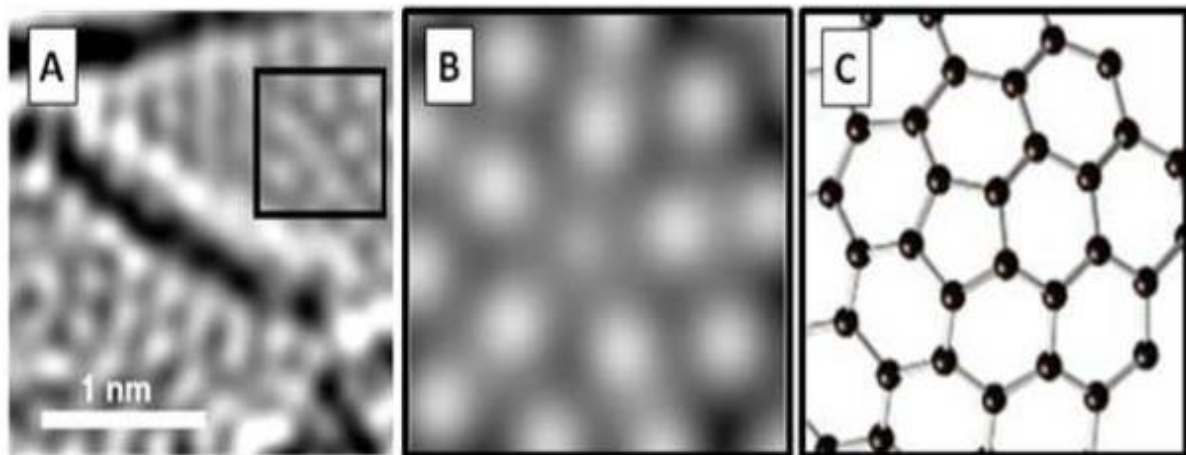


Figure I-4 : (A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution d'un charbon actif commercial ; (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure du charbon [43].

I.2.1.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

La surface très développée des charbons actifs fait d'eux des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Néanmoins, bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, il peut également contenir des quantités variables d'oxygène et d'hydrogène mais également en quantités résiduelles, des atomes de chlore, de phosphore, de soufre...etc. Ces éléments peuvent provenir du précurseur, du catalyseur d'oxydation ou des traitements postérieurs et deviennent partie intégrante de la structure chimique du matériau [44].

Les charbons actifs prennent un caractère acide (Figure I-5) quand ils sont exposés à de l'oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique ou à des mélanges d'acides sulfuriques entre 200 et 700°C. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [45,46]. En revanche, des groupements basiques (Figure I-6) sont également présents en surface des charbons actifs. Ils ont des

structures de type pyrone ou chromène. Cette basicité, conférée par la présence de doublets électroniques, augmente par l'élimination de l'oxygène après un traitement thermique sous atmosphère inerte. Ces groupements se développent suite à cette disparition et le matériau devient non seulement plus basique mais aussi plus polaire. Néanmoins, dès que le matériau est remis au contact de l'atmosphère, donc de l'oxygène, la basicité décroît [47].

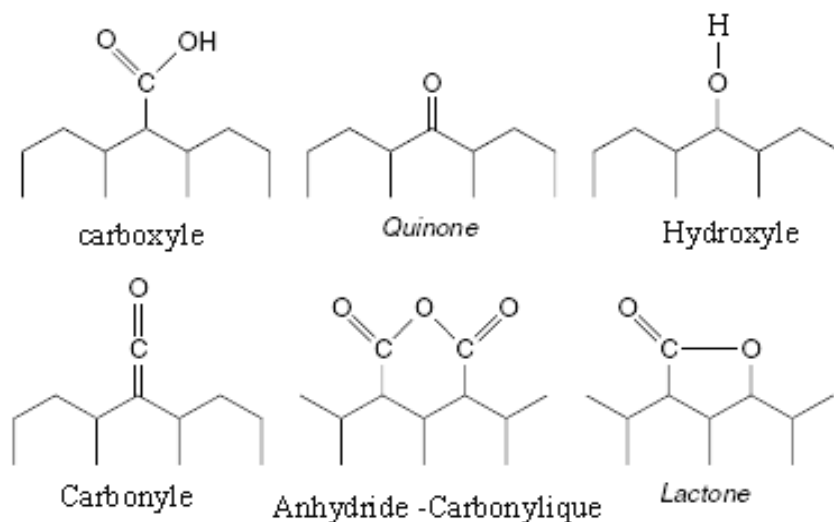


Figure I-5 : Structure des fonctions de surface à caractère acide [48].

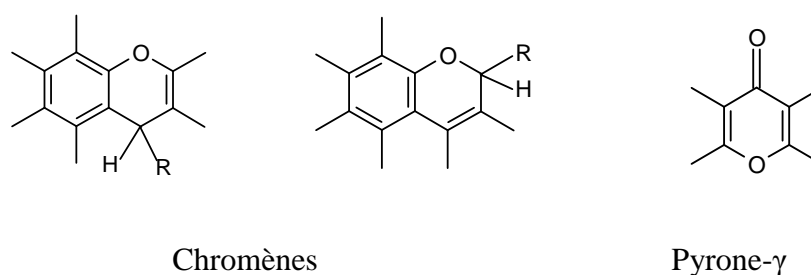


Figure I-6 : Structure des fonctions de surface à caractère basique [48].

I.3. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement : présence et impact

L'utilisation excessive de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante à la fois pour les scientifiques et les politiques. Depuis les années 80 un certain nombre d'études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans les eaux usées. Ces recherches, jusqu'à l'heure actuelle, ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques issus principalement de ces substances, chose qui représente une préoccupation majeure, du moment qu'ils sont classés et qualifiés de polluants non visibles et émergents [40,49]. Ainsi, la présence de résidus des produits

médicamenteux dans les eaux usées représente une préoccupation majeure, du moment qu'ils sont classés et qualifiés de polluants non visibles.

Les industries pharmaceutiques constituent le premier maillon dans la chaîne du médicament. Dès cette étape, il existe des rejets de substances médicamenteuses de toutes les classes dans les eaux usées urbaines. Parmi les molécules détectées dans l'eau, on peut citer les estrogènes, les anticancéreux et les antibiotiques [38,40, 48]. Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme [48]. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans tous les compartiments de l'environnement.

La contamination des eaux par les substances médicamenteuses 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 [50].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à la classe des antibiotiques et plus précisément aux molécules de tétracycline et d'amoxicilline. Le choix de ces molécules a été effectué en fonction des quantités utilisées, de leurs usages, de leurs fréquences de détection dans l'environnement et de leurs propriétés physico-chimiques.

I.3.1. Tétracycline

La tétracycline (TC) est un antibiotique bactériostatique qui appartient à la famille des tétracyclines. Elle est largement utilisée comme médicament dans la médecine humaine et vétérinaire pour traiter plusieurs maladies infectieuses [39, 48]. Sa structure générale est présentée sur la Figure I-7.

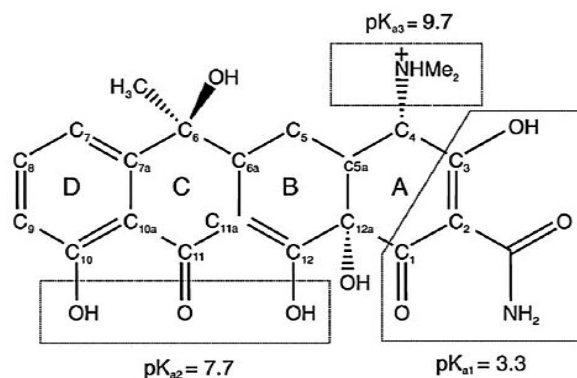


Figure I-7 : Structure moléculaire de la tétracycline [51].

La tétracycline est un produit soluble (231 mg.L^{-1}) qui, en milieu neutre ou basique, se présente sous forme anionique avec différents pK_a : $pK_{a1} = 3,3$; $pK_{a2} = 7,7$; $pK_{a3} = 9,7$ [44]. Elle forme facilement des complexes avec de différents cations métalliques : Calcium (Ca^{+2}), Magnésium (Mg^{+2}), Zinc (Zn^{+2}), Fer (Fe^{+3}) et Aluminium (Al^{+3}) présents dans son milieu, ce qui lui confère la possibilité de se trouver dans tous les compartiments de l'environnement [52].

Les données concernant la létalité de la tétracycline sur les organismes aquatiques et terrestres sont plutôt rares. Cependant, il a été montré que ses teneurs environnementales constituent des dangers environnementaux pour certaines espèces aquatiques (lentille mineure) et des bactéries présentes dans des sols. De fait, sa concentration minimale avec effets observés (CMEO) pour les organismes susmentionnés varient entre 1 et $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ et sont ainsi très proches des concentrations environnementales moyennes de tétracyclines mesurées dans l'eau de surface ($1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ aux États-Unis) [53].

I.3.2. Amoxicilline

L'amoxicilline est un antibiotique bactéricide qui appartient à la famille des Bêta-lactamines. Tel qu'illustré à la Figure I-8 ci-dessous, elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β -lactame.

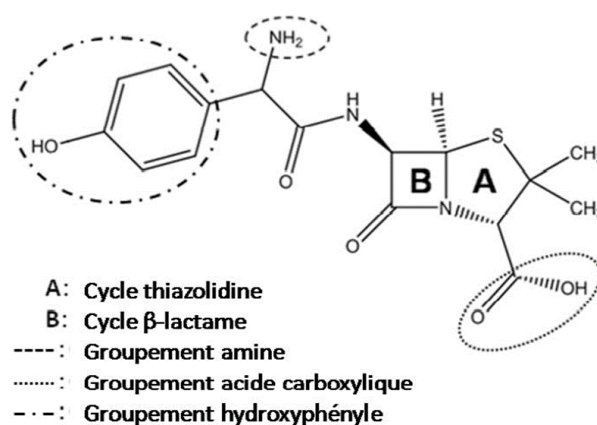


Figure I-8 : Structure moléculaire de l'amoxicilline [54].

L'amoxicilline est une molécule amphotère : les valeurs de pK_a de ces groupes donneurs de protons respectivement ($-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$) et celui de son groupe receveur de protons ($-\text{NH}_2$) sont respectivement de 2,4 et 7,4 et 9,6. L'amoxicilline est légèrement plus soluble dans les lipides que dans l'eau ($P_{\text{octanol/eau}} = 0,87$), ce qui fait qu'elle est très peu

retrouvée dans les eaux de surface, en raison de sa forte sensibilité à l'hydrolyse, par contre, elle représente un potentiel d'accumulation très élevé qui affecte et directement les eaux sous terrains [54].

I.3.3. Traitement des eaux contaminées par l'amoxicilline et la tétracycline via le procédé d'adsorption sur charbons actifs

De nombreuses recherches ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs, quelles que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer plusieurs classes de polluants médicamenteux. Dans ce qui suit, nous allons présenter une revue bibliographique, non exhaustive, des différents travaux rapportés dans la littérature concernant l'étude de l'élimination de l'amoxicilline et de tétracycline par adsorption sur charbons actifs.

Pour l'amoxicilline, Pouretedal et al. [32] Ont montré qu'une quantité de 0,4 g.L⁻¹ de charbon actif préparé à partir de bois de vigne et un temps de 8 h à pH = 2 représentent les conditions optimales pour l'élimination de 20 mg. L⁻¹ d'amoxicilline à partir d'une solution aqueuses. Cependant, Barrera et al. [56] ont atteint une capacité d'adsorption d'amoxicilline d'environ 120 mg.g⁻¹ en utilisant un adsorbant à base de carbone nanoporous obtenu à partir de zéolithe. De même, Limousy et al. [57] Ont montré que pour une concentration initiale de 25 mg.L⁻¹ d'amoxicilline, pratiquement 93% sont éliminés par un charbon préparé par activation chimique des noyaux d'olives.

Par ailleurs, l'étude comparative des performances du charbon actif et de la bentonite pour l'adsorption de l'amoxicilline, lancée par Putra et al. [58] A montré que pour des pH acides, le charbon actif enregistre un taux d'adsorption élevé, estimé à 95% comparé à la bentonite qui révèle un taux de 88%. Mansouri et al. [39], Par contre, se sont focalisés sur l'étude de l'effet de la compétions des espèces présentes en solution sur le taux d'adsorption. Pour cela, ils ont fait adsorber un mélange d'ibuprofène et d'amoxicilline sur un charbon actif préparé par activation physique des noyaux d'olives et ils ont trouvé que ce type de charbon a plus d'affinité vis-à-vis de l'amoxicilline et présente une capacité d'adsorption de 216 mg.g⁻¹.

Dans le cas de l'élimination de la tétracycline, Zhanga et al. [38] rapportent le comportement de l'adsorption de la tétracycline en fonction de la température sur un charbon préparé à partir de coke de pétrole activé par le KOH. Les résultats de cette recherche montrent que les quantités éliminées de tétracycline par ce charbon augmentent avec l'augmentation de la température dans un milieu acide de pH=3,6. Les capacités maximales d'adsorption est de 897,6 ; 961,5 ; 1121,5 mg.g⁻¹ ont été obtenues à la température de 303, 313

et 323 K, respectivement. En revanche, Alessandro et al. [37] ont étudié l'adsorption de la tétracycline sur un charbon actif préparé à partir de coquilles de noix de macadamia imprégnées de NaOH. Leurs résultats dévoilent que leur charbon ainsi préparé possède une grande surface BET ($S_{sp} = 1524 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des groupements fonctionnels de surface basiques. La quantité maximale de tétracycline adsorbée par ce charbon est de $455,33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à $\text{pH} = 3$.

Pérez et al. [59] ont préparé deux charbons actifs par activation directe à la vapeur d'eau de pulpe de betteraves et de coques d'arachide en vue d'éliminer la tétracycline par adsorption. L'étude s'est focalisée sur les principales caractéristiques des charbons préparés (surface spécifique, porosité, groupements fonctionnels de surface,...) afin de mieux comprendre la relation qui existe entre la structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les résultats obtenus présentent des surfaces spécifiques de $821 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le charbon préparé à partir de la pulpe de betterave et de $829 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour celui préparé à partir des coques d'arachide. Le charbon actif de coques d'arachide est microporeux (84%) avec un volume total de $0,403 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un $\text{pH}_{pzc} = 9$, tandis que le charbon issu de la pulpe de betterave est mésoporeux (et 90%), avec un volume de mésopores de $0,361 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un $\text{pH}_{pzc} = 8$.

Références Bibliographiques

- [1] S. El Asri, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université d'Agdal, Maroc, 2009.
- [2] O. Mechiri, Etude comparative des performances de deux Hydroxyapatites synthétique et naturelle pour l'adsorption des métaux lourds, Mémoire de Master, Université de Skikda, Algérie, 2017.
- [3] M. H. Pouliquen, Influence des rejets d'antibiotiques piscicoles sur l'environnement, Rapport de Contrat Ifremer/EnvNantes, Ecole National Vétérinaire de Nantes, France, 1993.
- [4] M. Soufan, Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2011.
- [5] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and byproducts, from resource to drinking water, Environ. International. 35, pp 803–814,2009.
- [6] F. Tamtam, Sources et devenir des antibiotiques dans le bassin versant de la Seine, Thèse de Doctorat, Université de marie Curie, France, 2008.
- [7] G. Amimer, S. Kedadouche, Adsorption seule 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.
- [8] S. Bendou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université de Boumerdes, Algérie, 2009.
- [9] L. Taksrit, S. Zemouri, Adsorption d'un colorant textile Rouge Asucryl par la bentonite : Modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2013.
- [10] S. Moumenine, Elimination des polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia, Algérie, 2011.
- [11] K. Benmeziane, S. Lehlali, Etude du phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2013.

- [12] S. Amrouche, T. Arouri, Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun (Tébessa, Algérie), Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2013.
- [13] O. Mechiri, Etude comparative des performances de deux Hydroxyapatites synthétique et naturelle pour l'adsorption des métaux lourds, Mémoire de Master, Université de Skikda, Algérie, 2017.
- [14] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université de Côte d'Azur, France, 2016.
- [15] 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.
- [16] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université de Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [17] J. A. Mead, A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soil, *Australian Journal of Soil Research*, 19, pp 333-342, 1981.
- [18] N. Akou, Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillage de la cote de Bejaia, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, 2010.
- [19] K. Hanna, DJ. Belaid, Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Mémoire de Master, Université de Bejaia Algérie, 2017.
- [20] L. Chila, K. Yahiaoui, Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par des oxydes (CuO, NiO et CuNiO) : Application comme capteur pour la détermination de l'acide urique. Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2016.
- [21] M. Zarrouki, Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 1990.
- [22] A. Mokhtari, F. Lalaoui, Rétention de quelques métaux lourds sur une apatite modifiée par la magnétite, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2015.

- [23] N. Bouziane, élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voies photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université de Constantine, Algérie, 2007.
- [24] H. Bencherai, G. Boumedjel, Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO_2 /Zeolite, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2014.
- [25] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone : Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2007.
- [26] A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier : Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Mémoire de Master, Université d'Agdal, Maroc, 2007.
- [27] Y. Ziani, H. Akou, Influence du pH sur la modification de la bentonite de Maghnia et application pour l'élimination du colorant jaune viocryl, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [28] S. Achour, L. Youcef, Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite sodique et calcique, Larhyss Journal, 2, pp 68-81, 2003.
- [29] M. Harja, G. Ciobanu, Studies on adsorption of oxytétracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, Science of the Total Environment, 628–629, pp 36-43, 2018.
- [30] A. Azouz, Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants, Mémoire de Master, Université d'Oran, Algérie, 2011.
- [31] W. A. Khanday, B. H. Hameeda, Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption, Fuel, 215, pp 499–505, 2018.
- [32] H. R. Pouretedal, N. Sadegh, Effective Removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, Journal of Water Process Engineering, pp 64-73, 2014.
- [33] X. Hu, Q. Zhou, Y. Luo. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, Environmental Pollution, 158, pp 2992-2998, 2010.

- [34] G. Kong, Y. Liang, A. Smith, Uptake of oxytétracycline and its phytotoxicity to alfalfa. *Environmental Pollution*, 147, pp 187-193, 2007.
- [35] A. C. Martins, O. P. André, L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. S. Yamazaki, G. F. G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOH activated Carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 260, pp291–299, 2015.
- [36] H. Sanderson, F. Ingerslev, R. A. Brain, B. Halling-Sorensen, J. Bestari, C. J. Wilson, D. J. Johnson, K. R. Solomon, Dissipation of oxytétracycline, chlorotétracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC–UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field microcosm conditions, *Chemosphere*, 60 pp 619–629, 2005.
- [37] A. Alessandro, S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 102, pp 8253–8260, 2011.
- [38] D. Zhanga, J. Yin, J. Zhaoc, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, pp 1504–1512, 2015.
- [39] 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.
- [40] B. S. Khodja, Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la step de Tiaret, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2015.
- [41] A. Errougani, Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de Rabat, Thèse de Doctorat, Université D'Agdal, Maroc, 2007.
- [42] C. Vagner, Caractérisation de Surface d'adsorbant et étude des équilibres et la cinétique d'adsorption en phase gazeuse, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France, 2003.

- [43] N KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans, Thèse de Doctorat, Université d'Artois, France, 2010.
- [44] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margarines d'olive sur le carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie 2012.
- [45] B. Ruiz, I. Cabrita, A. S. Mestre, J. B. Parra, J. Pires, A. P. Carvalho, C. O. Ania, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 256, pp 5171–5175, 2010.
- [46] J. T. Pérez, C. Gérenteand, Y. Andrès, Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, pp 524-529, 2015.
- [47] A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier : Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université d'Agdal, Maroc, 2007.
- [48] E. F. Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseur végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Granada, France, 2002.
- [49] 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.
- [50] T. Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 2015.
- [51] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation, *Environmental Technology*, 27, pp 183–192, 2006.
- [52] 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.

- [53] M. Ersan, U. A.Guler, U. Acikel, M. Sarioglu, Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions, *Process Safety and Environmental Protection*, 96, pp 22–32, 2015.
- [54] J. M. Pépin, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 2006.
- [55] D. Bernier, Etude et modélisation de la cinétique orale de l'amoxicilline chez le porcelet sevré, Thèse de Doctorat, Université de Monreal, Canada 2008.
- [56] D. Barrera, J. V. Rocha, J. C. Tara, E.I. Basaldella, K. Sapag, Synthesis and textural characterization of a templated nanoporous carbon from MCM-22 zeolite and its use as adsorbent of amoxicillin and ethinylestradiol. *Adsorption*, 20, pp 967–976, 2014.
- [57] L. Limousy, I. Ghouma, A. Ouederni, M. Jeguirim, Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, *Process Engineering for Pollution Control and Waste Minimization*, 24, pp 9993–10004, 2017.
- [58] E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater : Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Research*, 43, pp 2419–2430, 2009.
- [59] J. T. Pérez, C. Gérenteand, Y. Andrès, Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, pp 524-529, 2008.

Traditionnellement, pour étudier les paramètres qui influent sur le phénomène d'adsorption afin d'obtenir un modèle expérimental de l'évolution de ce dernier, il est nécessaire d'effectuer un très grand nombre d'essais avec une durée et un coût de l'expérimentation très importants. A cet effet, l'utilisation d'une stratégie expérimentale moderne telle que les plans d'expériences devient de nos jours un outil indispensable et nécessaire. Cette stratégie se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats.

La méthode des plans d'expériences vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser [1].

II.1. Définition des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une stratégie optimale permettant d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles et de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction des facteurs de variabilités, selon un modèle présumé [2].

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

$$y = f(x_i)$$

Avec :

y : réponse du système ;

x_i : facteurs ou variables d'entrées du système, ils peuvent être continus ou discrets, qualitatifs ou quantitatifs.

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 imposer aux facteurs d'entrées des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en déduire les relations entre facteurs et réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [3].

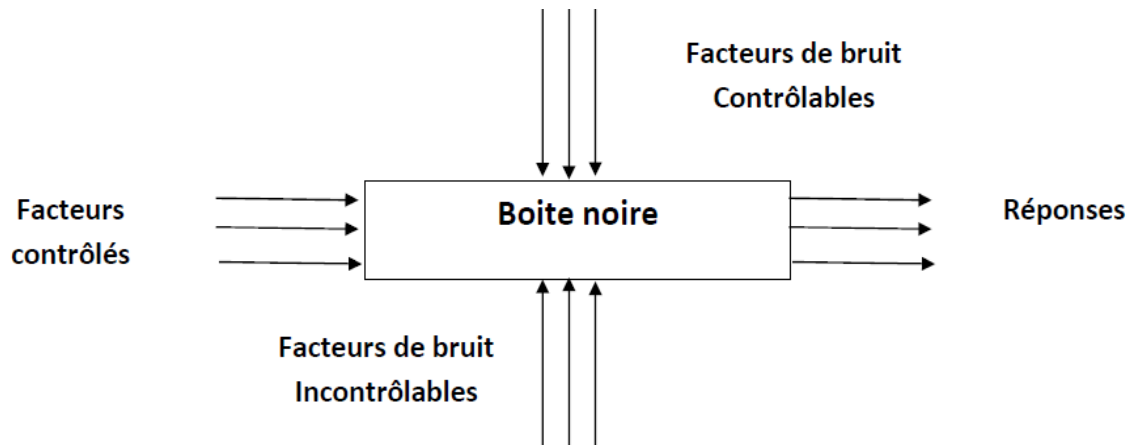


Figure II-1 : Système de la boîte noire.

II.2. Objectif et principe des plans d'expériences

L'objectif des plans d'expériences consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, mais seulement certains points choisis vis-à-vis du type du plan d'expériences adapté et de ses propriétés d'orthogonalité. Cependant leur principe repose sur le fait de varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai [4]. 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 leur réglage dit optimal par rapport à la réponse prédite.

L'objectif et le principe des plans d'expériences mettent l'accent sur le fait de programmer une méthodologie bien précise, articulée sur une succession d'étapes pour accomplir l'étude entamée. Cette succession d'étapes débute par une formalisation du problème qui consiste à recueillir toutes les informations concernant le processus étudié, puis vient l'étape de la planification qui a pour but d'élaborer la liste des essais expérimentaux et de fixer l'ordre de leur réalisation selon le plan adapté afin de passer à l'étape de l'expérimentation via laquelle une collecte de résultats est obtenue. Au final, ces derniers sont analysés, modélisés puis optimisés [5].

II.3. Avantages des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences définit par le principe « tous les facteurs à chaque moment », représente un nombre important d'avantage comparée à la méthode classique définit par « un facteur à un moment donné ». Ces avantages résident dans la [6] :

- diminution du nombre d'essais ;

- possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- détection des interactions entre les facteurs ;
- modélisation des réponses étudiées (conception d'un modèle mathématique) ;
- précision optimale des résultats.

II.4. Types des plans d'expériences

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents types de plans sont mis en œuvre. Les plus utilisés sont :

- les plans du premier degré : ces plans dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires ;
- les plans du second degré : ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, de Doehlert, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle des facteurs ;
- les plans des mélanges : ils sont adaptés aux facteurs avec contraintes (dépendants) tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus [7].

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...) [8]. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au plan factoriel complet à deux niveaux.

II.5. Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode des plans d'expériences et de répondre de façon optimale aux questions suivantes [9] :

- quels facteurs ont une influence sur le phénomène étudié ?
- s'il y a influence, que vaut-elle ?
- y a-t-il des interactions entre les facteurs et comment influencent-elles la réponse ?

Les plans factoriels complets à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limité 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. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour

les variables continues et pour les variables discrètes [10]. Ainsi, le nombre N de combinaisons possible (nombre d'essais), pour k facteurs, sur les deux niveaux est : $N = 2^k$. Le Tableau II.1 présente une matrice d'expériences pour trois facteurs à deux niveaux.

Tableau II.1 : Matrice d'expériences

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

L'établissement de la matrice d'expérience (Tableau II.1), et par la suite, du modèle exprimant la réponse en fonction des facteurs étudiés, nécessite la transformation des valeurs d'origine/réelles (z_1, z_2, \dots, z_k) de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites (x_1, x_2, \dots, x_k). La formule permettant ce passage est donnée par l'équation suivante [11] :

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

Avec :

$$z_j^0 = \frac{z_{jmax} - z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta z_j = \frac{z_{jmax} - z_{jmin}}{2}$$

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

Δz_j^0 : unité de variation suivant l'axe z_j ;

z_{jmax} et z_{jmin} : valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement.

II.5.1. Détermination de l'équation du modèle

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme de premier degré dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle [11] :

$$Y = X \cdot B \quad (\text{II} - 2)$$

Où :

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.

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré établi peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Les ordres de grandeur de ces coefficients sont donnés par la relation suivante [12] :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (\text{II} - 3)$$

Où :

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.

La propriété d'orthogonalité des facteurs fait de la matrice des effets X des plans factoriels, une matrice d'Hadamard, elle vérifie :

$$X^t X = N \cdot I \quad (\text{II} - 4)$$

Où : I est la matrice identité ;

II.5.2. Analyse statistique

Une fois l'équation de régression est obtenue, nous procédons à l'analyse statistique des résultats [13].

II.5.2.1. Vérification de la signification des coefficients

a) Cas où chaque essai est répété m fois

Nous déterminons la moyenne arithmétique des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad (\text{II} - 5)$$

Puis la variance de sondage :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)}{m-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II} - 6)$$

Où : m est le nombre de répétitions pour chaque essai et N est le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, nous calculons alors la variance de reproductibilité :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S^2}{N} \quad (\text{II} - 7)$$

- **Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois**

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)}{n_0 - 1} \quad (\text{II} - 8)$$

Où : $(n_0 - 1)$ est nombre de degrés de liberté, n_0 : le nombre de répétitions au centre du domaine d'étude et \bar{y}_0 : la moyenne arithmétique des mesures effectuées au centre du domaine, elle est calculée par :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II} - 9)$$

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 :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (\text{II} - 10)$$

Où : t_j suit une loi normale, b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et S_{bj} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II} - 11)$$

La table de Student (**Annexe A**) est utilisée pour déterminer la valeur t_α (f) pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degré de liberté f . Ainsi, si t_j est plus grand que la valeur tabulée $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f , le coefficient b_j correspondant est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression.

II.5.2.2. Validation de l'équation de régression

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 du temps.

a) Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher-Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 (II-8) par la formule :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{II} - 12)$$

Avec :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad (\text{II} - 13)$$

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

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

Si cette valeur calculée est inférieure à la valeur F (0.95, N- ℓ , $n_0 - 1$) tabulée (Annexe B), alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b) Test de signification globale du modèle

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} \quad (\text{II} - 14)$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II} - 15)$$

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher ($F_\alpha (f_1, f_2)$) pour le niveau de signification α et les nombres de degré de liberté $f_1(\ell - 1)$ et $f_2(N - \ell)$ (Annexe B), les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse y et l'équation est donc adéquate.

II.5.2.3. Coefficient de détermination

Une mesure de la qualité d'ajustement d'un modèle de régression est donnée par le coefficient de détermination :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II} - 16)$$

Plus la valeur de ce coefficient s'approche de 1, plus le modèle est représentatif. 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 :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (\text{II} - 17)$$

II.5.2.4. Validation expérimentale par des points au centre du domaine

Nous contrôlons la validité et stabilité des plans factoriels en ajoutant des points d'expériences situés au centre du domaine. Ces points sont importants et ils ont plusieurs rôles parmi lesquels on peut citer :

- servent à vérifier l'hypothèse de linéarité ;
- permettent d'obtenir une estimation de l'erreur expérimentale ;
- diminuent l'erreur de prédiction près du point du centre.

II.5.2.5. Analyse des résidus

Lorsque nous utilisons le modèle pour estimer la réponse, nous mesurons généralement un écart appelé résidu entre la valeur calculée et la valeur réelle. L'analyse de cet écart consiste à comparer ces derniers en fonctions des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs.

$$\varepsilon = \hat{y} - y$$

Nous pouvons ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées.

Références Bibliographiques

- [1] J. L. Goupy, Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue de statistique appliquée, 38, pp 5-44,1990.
- [2] J. Goupy, Les plans d'expériences, Revue Modulad, 2006.
- [3] F. Turgis, Amélioration de la fiabilité d'un système complexe Application ferroviaire : Accès voyageurs, Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes, France, 2013.
- [4] S. Meski, Etude de la rétention des métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences, Thèse de Doctorat, université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [5] S. Ziani, Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de patte de charbon modifiée, Mémoire de Majester, Université de Bejaia, Algérie, 2007.
- [6] S. Touazi, Modélisation par plans d'expériences d'un réacteur agité ouvert : Application à la cémentation du cuivre sur poudre de zinc, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2011.
- [7] J. Goupy, Plans d'expériences pour surface de réponses, Edition Dunod. Paris, 1999.
- [8] J. Goupy, Introduction aux plans des expériences, Edition Dunod. Paris, 2006.
- [9] K. Kimouche, Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse, Mémoire de Master, Université de Mentouri Constantin, Algérie, 2008.
- [10] S. Karem, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2004.
- [11] F. Rabier, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2007.
- [12] O. Britel, Modélisation et Optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté, Thèse de Doctorat, Université d' Agdal, Maroc, 2007.

[13] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences et l'analyse des plans factoriels à deux niveaux et du plan composite centré, Cours, Université de Bejaia, Algérie, 2015.

Ce chapitre illustre les différents aspects pratiques de notre étude. Il met le point sur les méthodologies suivies pour la caractérisation du charbon actif et sur le protocole expérimental utilisé pour étudier la capacité de ce charbon commercial (CC) à adsorber deux types de polluants : la tétracycline et l'amoxicilline.

III.1. Caractérisation du charbon commercial (CC)

Afin d'éliminer deux antibiotiques : la tétracycline et l'amoxicilline, nous avons utilisé le charbon actif commercial en poudre à cause de sa haute teneur en mésopores et en micropores. Pour cela, nous avons procédé à sa caractérisation afin de pouvoir nous en servir, plus tard, dans les interprétations.

III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

III.1.1.1. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle du charbon commercial (CC) a été déterminée via le procédé appelé : départ de liquide [1,2]. Pour ce faire, une masse connue du charbon séché 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 du charbon commercial (m_{CC}) et de la masse totale de la fiole remplie (m_T) permet de calculer la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) de CC à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} (g.cm^{-3}) = \frac{m_{CC}}{V_{réel\ du\ CC}} \quad (III - 1)$$

Avec :

$$m_T = m_{CC} + m_{eau} ; \quad V_{réel\ du\ CC} = V_{fiole} - V_{eau} ; \quad V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

III.1.1.2. Masse volumique apparente

La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique apparente de notre CC 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_{CC}) et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) de CC via l'équation ci-dessous :

$$\rho_{app} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{CC}}{V_{app}} \quad (\text{III} - 2)$$

III.1.1.3. Volume poreux total

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

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

III.1.1.4. Porosité

La porosité de notre CC est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \right) \quad (\text{III} - 4)$$

III.1.1.5. Taux d'humidité

Le taux d'humidité du CC est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons de CC de masses connues dans une étuve réglée à 110 °C. Au bout de 24 heures, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (\text{III} - 5)$$

Où :

m_1 : Masse du déchet avant étuvage ;

m_2 : Masse du déchet séché à 110 °C pendant 24 heures.

III.1.1.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [3].

Selon le protocole proposé par Rivera – Utrilla et al. [4], des solutions de 50 ml de de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leur pH sont ajustés aux pH désirés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH est constant, une masse $m_{CC} = 0,15g$ de charbon commercial est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{PZC} correspond au point où $pH_i = pH_f$.

III.1.2. Caractéristiques structurales

III.1.2.1. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IRTF)

Cette technique de caractérisation peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface de la molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles [5]. Elle consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau dans le domaine spectral infrarouge de nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1} , lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière.

La caractérisation du CC par spectroscopie infrarouge a été menée sur un spectromètre type IRAffinity-1, Shimadzu-8300 IR-TF. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . La pastille d'analyse a été préparée dans du bromure de potassium KBr à 97% (séchée préalablement à l'étuve pendant au moins 24h).

III.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

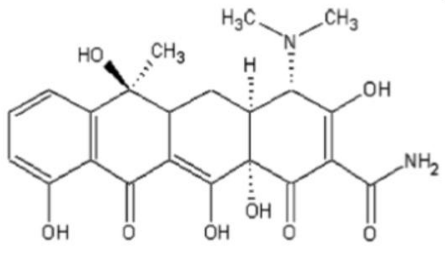
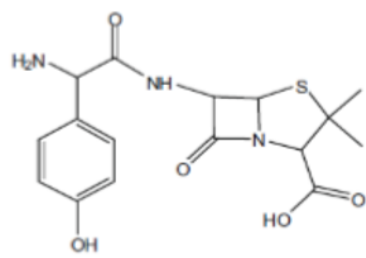
La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur l'arrangement atomique des matériaux étudiés. L'identification des phases présentes dans un échantillon ainsi que l'évaluation de ces paramètres de mailles, voire la détermination de sa structure cristalline, sont sans conteste les informations accessibles par cette méthode [6].

L'analyse des phases cristallines présentes au sein de notre CC a été effectuée sur un diffractomètre model Expert prof panalytical (MPD/système vertical θ/θ). Le diffractogramme est collecté dans les conditions d'utilisation $U= 40 \text{ kV}$, $I= 30 \text{ mA}$, pour une radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 4,008 \text{ \AA}$ et des angles (en 2θ) compris entre 20 et 60°, avec un pas de 0,01 et un temps de comptage de 5,715s par pas.

III.2. Application de la poudre du charbon commercial (CC) dans le procédé d'adsorption d'antibiotiques

Pour évaluer la poudre du charbon commercial (CC), nous l'avons testée comme adsorbant pour récupérer deux polluants organiques de classe antibiotique : l'oxytétracycline (OTC) et l'amoxicilline (AMX). Leurs formules développées et leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Formules développées et caractéristiques physico- chimiques de la tétracycline (TC) et de l'amoxicilline (AMX).

NOM	Tétracycline	Amoxicilline
Structure		
Formule brute	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
λ_{\max} (nm)	356	268
Masse molaire (g/mol)	444,4	365,4
pka	3,33 ; 7,78 ; 9,58	2,4 ; 7,4 ; 9,6
Solubilité (mg/l) a 25c ⁰	231	3430

III.2.1. Protocole expérimental

Toutes les expériences de récupération de l'amoxicilline et de la tétracycline, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch (Figure III-1).

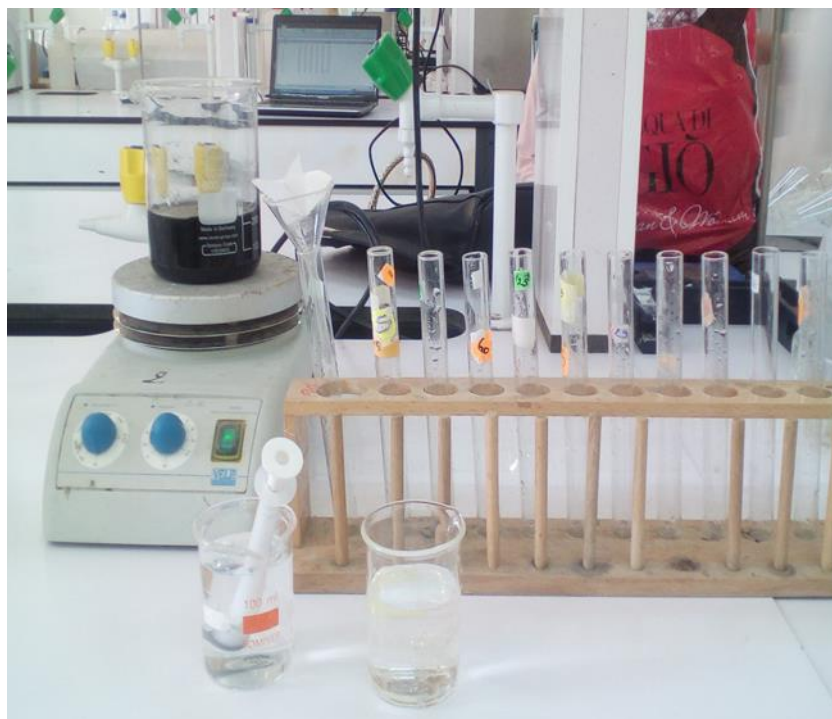


Figure III-1 : Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental que nous avons conçu pour effectuer cette étude est constitué d'un bécher de capacité de 500 ml, dans lequel nous versons un volume de 250 ml de solution à traiter (TC/AMX), de pH donné et de concentrations connues ($[TC]_0$, $[AMX]_0$) et une masse bien déterminée d'adsorbant CC (m_{susp}). Une fois le contact adsorbant-adsorbât est réalisé, nous fixons l'agitation magnétique à 300 tr/min pendant 90 min puis nous déclenchons rapidement le chronomètre pour prélever des échantillons du mélange réactionnel à des intervalles de temps bien défini jusqu'à 1h 30m. La séparation de la phase liquide (adsorbât) de la phase solide (adsorbant) est réalisée au moyen micro-filtre de porosité $45\mu\text{m}$.

Afin de déterminer la quantité adsorbée de l'amoxicilline et de la tétracycline par le charbon commercial en fonction du temps, les adsorbats ainsi filtrés sont analysés par mesure d'absorbance via un spectroscope UV-visible, aux longueurs d'onde : $\lambda = 268 \text{ nm}$ et de $\lambda = 356,5 \text{ nm}$ respectivement. Les résultats de cette analyse sont reportés aux gammes d'étalon de l'amoxicilline et de la tétracycline illustrées sur les courbes d'étalonnage (a) et (b) de la Figure III-2 respectivement.

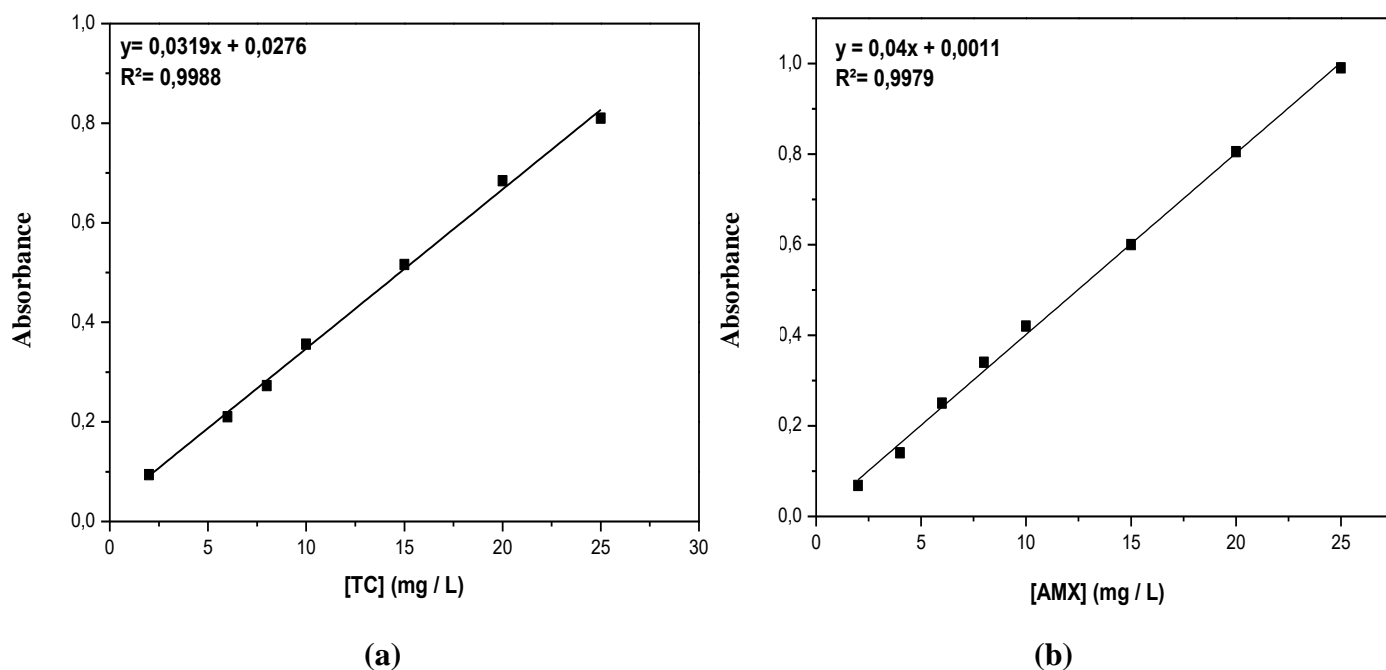


Figure III-2 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration en :
(a) : tétracycline à $\lambda = 356,5 \text{ nm}$; (b) : amoxicilline à $\lambda = 268 \text{ nm}$.

III.2.2. Analyse de la solution préparée par spectrophotométrie UV visible

La spectrométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Elle est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques [6]. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l C = -\log \frac{I_0}{I} \quad (\text{III} - 6)$$

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent ;

C : concentration de la solution à analyser ;

ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

l : épaisseur de la cuve.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude permet de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde désirée, en général à la longueur d'onde d'absorption maximale.

Références Bibliographiques

- [1] O. Zamoume, Etude de systèmes fixateurs à libération prolongée, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [2] 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.
- [3] A. Dehya, B. Boucherguine, Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2017.
- [4] 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.
- [5] F. Mansour, M. Al-Hindi, R. Yahfoufi. G. M. Ayoub, M.N. Ahmad, The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: Review, *Reviews in Environmental Science and Biochnology*, 17, pp109–145, 2018.
- [6] O. Mecheri, Etude comparative des performances de deux Hydroxyapatites synthétique et naturelle pour l'adsorption des métaux lourds, Mémoire de Master, Université de Skikda, Algérie, 2017.

Dans ce présent chapitre sont décrites les étapes de l'élaboration des modèles mathématiques décrivant l'influence des différents paramètres opératoires sur les quantités d'amoxicilline et de tétracycline adsorbées sur le charbon actif commercialisé dans un réacteur batch.

IV.1. Modélisation par le plan factoriel complet à deux niveaux (2^k)

IV.1.1. Plan d'expérimentation

Afin de pouvoir établir les équations des modèles mathématiques représentatifs des plans factoriels complets, adaptés pour l'étude de l'élimination de la tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon actif, il est recommandé de définir les paramètres expérimentaux constants et ceux qui sont variés au cours des expériences. De ce fait, le temps de séjours, le volume de la solution à traiter (V_R), la température du milieu réactionnel et la vitesse d'agitation sont gardés constants alors que la concentration initiale de l'adsorbât (TC, AMX), la masse de l'adsorbant (CC) et le pH de la solution prennent alternativement les valeurs indiquées dans Tableau IV.1.

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

Variables réelles	Niveaux		
	Minimal	Central	Maximal
	-1	0	+1
z_1 : pH	2	6	10
z_2 : [TC] ₀ / [AMX] ₀ (mg/l)	50	175	300
z_3 : [CC] (g/250ml)	0,125	0,6875	1,25

Par ailleurs, la réponse (y) à modéliser est le taux d'adsorption de la tétracycline (TC) et de l'amoxicilline (AMX) sur le charbon commercial (CC) qui est défini par :

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

Où :

C_0 : Concentration initiale en polluant (TC ou AMX) ;

C_t : Concentration en polluant (TC ou AMX) à l'instant t .

IV.1.2. Elaboration des modèles

IV.1.2.1. Modèle postulé : Modèle du 1^{er} degré

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet à deux niveaux (2^k) est généralement un modèle polynomial synergique de premier degré qui regroupe tous les facteurs étudiés. Dans notre cas, le modèle postulé est un modèle à 8 coefficients qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Où :

\hat{y} : réponse estimée et x_1, x_2, x_3 : variables centrées réduites ;

b_0 : valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2, b_3 : effets linéaires ;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : effets d'interactions doubles ;

b_{123} : effet d'interaction triple.

La matrice d'expérience formée à partir du plan factoriel complet, regroupent 8 combinaisons des trois facteurs retenus pour cette étude. Les valeurs des variables réelles et codées des différents paramètres opératoires ainsi que les taux d'adsorption de la TC et de l'AMX obtenus pour chaque essai après l'équilibre sont consignés dans le Tableau IV.2

Tableau IV.2 : Matrice des expériences du plan 2^3 de la TC et de l'AMX

N° d'essai	Matrice d'expériences codée			Matrice d'expériences réelle			Réponses mesurées	
	x_1	x_2	x_3	z_1	z_2	z_3	$y_{(TC)} (%)$	$y_{(AMX)} (%)$
1	-1	-1	-1	2	50	0,125	86,8141	55,8919
2	+1	-1	-1	10	300	0,125	98,7202	56,9307
3	-1	+1	-1	2	50	0,125	98,0850	64,7020
4	+1	+1	-1	10	300	0,125	99,8689	61,2284
5	-1	-1	+1	2	50	1,25	52,5396	85,9529
6	+1	-1	+1	10	300	1,25	74,1868	89,9513
7	-1	+1	+1	2	50	1,25	64,1225	88,5045
8	+1	+1	+1	10	300	1,25	55,7233	96,5504

Pour nous assurer de la reproductibilité des résultats et par la suite, estimer la variance de reproductibilité, l'essai effectué au centre du domaine d'étude est répété quatre fois pour chacun des polluants. Les valeurs de la réponse pour chacun de ces essais sont rassemblées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs des taux d'adsorption des deux polluants au centre du domaine d'étude

no	Réponse mesurée	
	$y_{0(TC)} (%)$	$y_{0(AMX)} (%)$
1	99,86	97,78
2	99,86	97,75
3	99,79	97,74
4	99,98	97,99

La moyenne des 4 essais au centre effectués pour chacun des polluants est :

- Dans le cas de la TC : $\bar{y}_{0(TC)} (%) = 99,87546042$
- Dans le cas de l'AMX : $\bar{y}_{0(AMX)} (%) = 97,81426098$

IV.1.2.2. Calcul des coefficients des modèles

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction des modèles élaborés pour l'adsorption de la TC et de l'AMX s'effectue via l'équation (II-3): $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$ (chapitre II). Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients des modèles d'adsorption de la TC et de l'AMX

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interaction			
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
TC	78,757	3,367	0,692	-17,114	-5,021	0	-2,412	-2,490
AMX	74,964	1,201	2,782	15,276	0	1,809	-0,494	1,069

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

IV.3.1. Signification des coefficients de l'équation de régression

Le test de Student permet de déterminer si parmi les coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs, lesquels seront éliminés de l'équation car leurs influences

sur le taux d'adsorption sont négligeables. Pour cela, on détermine, la variance de reproductibilité et l'écart type moyen de chacun des modèles :

- Dans le cas de la TC : $S_{rep(TC)}^2 = 6,17 \cdot 10^{-3}$; $S_{bj(TC)}^2 = 2,441 \cdot 10^{-2}$
- Dans le cas de l'AMX : $S_{rep(AMX)}^2 = 3,757 \cdot 10^{-3}$; $S_{bj(AMX)}^2 = 2,167 \cdot 10^{-2}$

puis on calcule, pour chaque modèle, les t_j correspondants à chaque effet. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Valeurs des t_j des modèles d'adsorption de la TC et de l'AMX

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interaction			
	t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
TC	2835,878	121,246	24,931	616,253	180,797	1,9893	86,869	89,677
AMX	3458,825	55,423	128,375	704,820	2,681	83,508	22,823	49,369

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 A**) est égale à : $t_\alpha(f) = t_{0,05} = 3,18$. Ainsi, pour la TC, la valeur de t_{13} calculée étant inférieure à la valeur tabulée, le coefficient correspondant b_{13} n'est pas significatif. On peut donc l'éliminer de l'équation du modèle. De même pour l'AMX, la valeur de t_{12} calculée étant inférieure à la valeur tabulée, le coefficient correspondant b_{12} n'est pas significatif, ce qui revient à l'éliminer de l'équation du modèle.

IV.3.2. Validation des modèles

IV.3.2.1. Recherche de biais

La recherche de biais se fait à l'aide de test de Fisher qui compare la variance résiduelle à la variance de reproductibilité : $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$.

Les valeurs des variances résiduelles $S_{rés}^2$ calculées pour chaque modèle ainsi que les valeurs des Fisher correspondants sont regroupées dans le Tableau IV.6. Les valeurs tabulées du test de Fisher $F_{0,95}(N-l, n_0-1)$ (**Annexe B**) étant supérieures à celles calculées, alors nous pouvons conclure que les modèles représentant les taux d'adsorption de la TC et de l'AMX sur CC ne sont pas biaisés.

Tableau IV.6 : Valeurs des variances de régression, des Fisher calculées et tabulées des modèles postulés

	Modèles	
	TC	AMX
$S_{rés}^2$	2,44.10 ⁻²	1,70.10 ⁻²
F_{cal}	3,95	7,18
$f_1(N-ℓ)$	1	1
$f_2(n_0-1)$	3	3
F_{tab}	10,1	10,1

IV.3.2.2. Validation de l'équation de régression

Les modèles étant sans biais, nous pouvons donc effectuer le test de Fisher pour la

signification de la régression :
$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)}$$

Les valeurs des Fisher calculées et tabulées des modèles postulés sont regroupées dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Valeurs des Fisher calculées et tabulées des modèles postulés.

	Modèles	
	TC	AMX
F_{cal}	4711,2187	12201,8174
$f_1(\ell - 1)$	6	6
$f_2(N - \ell)$	1	1
F_{tab}	19,3	234

Les valeurs tabulées du test de Fisher $F_{0,95}(\ell - 1, N - \ell)$ (**Annexe B**) étant inférieures à celle calculées, alors nous pouvons conclure que les deux équations de régression représentant les taux d'adsorption de la TC et de l'AMX sur charbon actif sont adéquates et valides à 95%. Ces deux équations s'écrivent :

- Dans le cas de la TC :

$$\hat{y}_{(TC)}(\%) = 78,757 + 3,367x_1 + 0,692x_2 - 17,114x_3 - 5,021x_{12} - 2,412x_{23} - 2,490x_{123}$$

- Dans le cas de l'AMX :

$$\hat{y}_{(AMX)}(\%) = 74,964 + 1,201x_1 + 2,782x_2 + 15,276x_3 + 1,809x_{13} - 0,49x_{23} + 1,069x_{123}$$

IV.3.2.3. Evaluation de la qualité des modèles

IV.3.2.3.1. Coefficients de corrélation

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on fait appel au coefficient de corrélation R^2 . Les valeurs de R^2 obtenues pour les deux modèles postulés sont :

- Dans le cas de la TC : $R^2_{(TC)} = 0,999$;

Dans le cas de l'AMX : $R^2_{(AMX)} = 0,999$.

Les valeurs de R^2 des deux modèles sont pratiquement égales à 1, chose qui indique que, quelque soit la molécule du polluant, toutes les variations de (y) dans le domaine d'étude choisi sont expliquées convenablement par les équations de régression postulées.

IV.3.2.3.2. Evaluation par un plan d'expérimentation

L'évaluation des modèles élaborés peut se faire aussi via le calcul des erreurs relatives données par la différence entre les valeurs des réponses expérimentales et celles prédites par le modèle suivant la relation ci-dessous :

$$\text{Erreurs } (\%) = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec :

y_i : réponse mesurée expérimentalement ;

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

Les résultats de la comparaison des réponses obtenues expérimentalement à celles calculées par les modèles de la tétracycline et de l'amoxicilline sont consignés dans le Tableau IV.8.

L'observation des erreurs relatives répertoriées dans ce Tableau, montre que l'écart maximal entre les taux d'adsorption de TC et de AMX (y_i) et ceux donnés par les modèles mathématiques prédits (\hat{y}_i) n'atteignent pas 3 %, ce qui permet d'avancer que les équations de premier degré retenues pour expliquer l'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline

sur le charbon actif (CC) en fonction du pH de la solution, de la concentration des polluants et de la masse du CC simulent très bien l'expérience que ce soit aux frontières ou au centre du domaine d'étude.

Tableau IV.8 : Valeurs des erreurs relatives calculées pour les modèles prédits de la tétracycline et de l'amoxicilline.

N° d'essai	Tétracycline			Amoxicilline		
	$y_{i(TC)}$ (%)	$\hat{y}_{i(TC)}$ (%)	Erreurs (%)	$y_{i(AMX)}$ (%)	$\hat{y}_{i(AMX)}$ (%)	Erreurs(%)
1	86,8141	86,8693	0,0636	55,8919	55,9500	0,1039
2	98,7202	98,6650	0,0559	56,9307	56,8726	0,1021
3	98,0851	98,1403	0,0563	64,7020	64,6439	0,08980
4	99,8689	99,8137	0,0553	61,2284	61,2865	0,0949
5	52,5396	52,4844	0,1051	85,9530	86,0110	0,0676
6	74,1868	74,2427	0,0745	89,9513	89,8932	0,0646
7	64,1225	64,0673	0,0862	88,5045	88,4464	0,0656
8	55,7233	55,7785	0,0991	96,5504	96,6085	0,0602
9	99,8617	78,7575	2,1104	97,7760	74,9640	2,3331
10	99,8602	78,7575	2,1104	97,7488	74,9640	2,3309
11	99,7959	78,7575	2,1104	97,7399	74,964	2,3302
12	99,9839	78,7575	2,1104	97,9923	74,9640	2,3500

IV.3.2.3.3. Analyse des résidus

L'analyse des résidus des deux modèles prédits de la TC et de l'AMX est illustrée sur les Figures IV-1 et IV-2 respectivement. Les résidus (ε) sont calculés à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{IV} - 3)$$

Quel que soit le polluant étudié, l'évolution de taux d'adsorption mesuré (y_i) en fonction du taux d'adsorption calculé (\hat{y}_i); (Figures IV-1 (a) et IV-2 (a)); révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques. Par ailleurs, les diagrammes des Figures IV-1 (b) et IV-2 (b), ne laissent 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 les modèles de régression choisis et cela quel que soit le polluant.

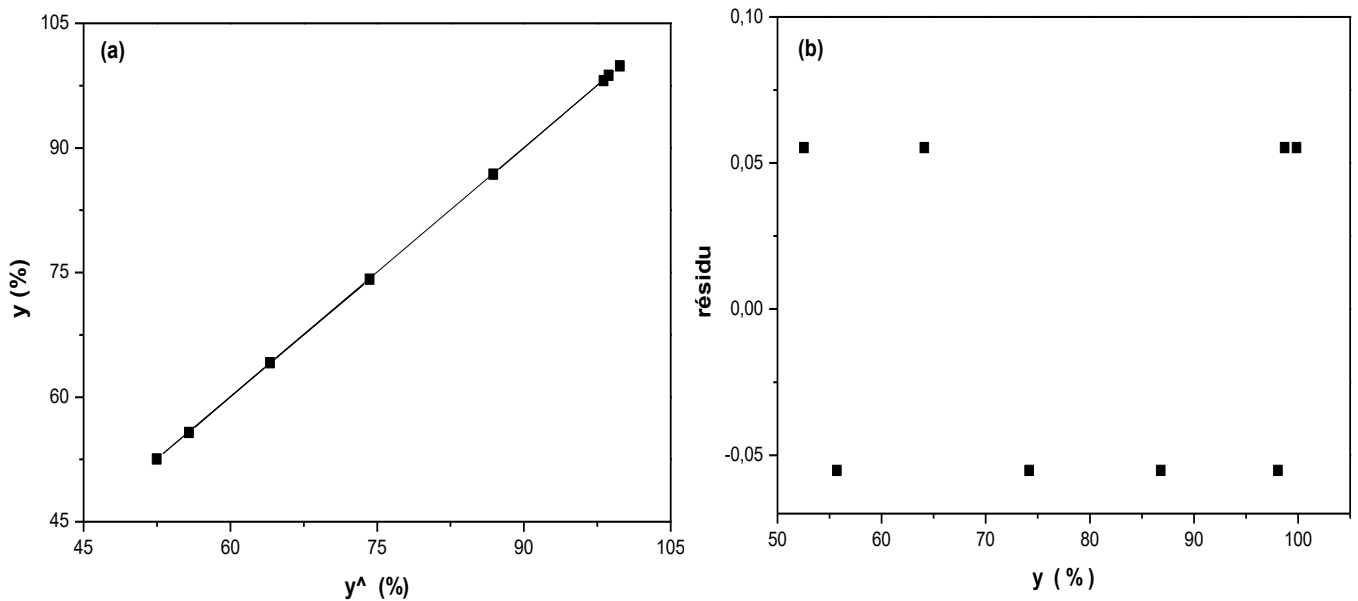


Figure IV-1 : Diagrammes des résidus du modèle de la TC.

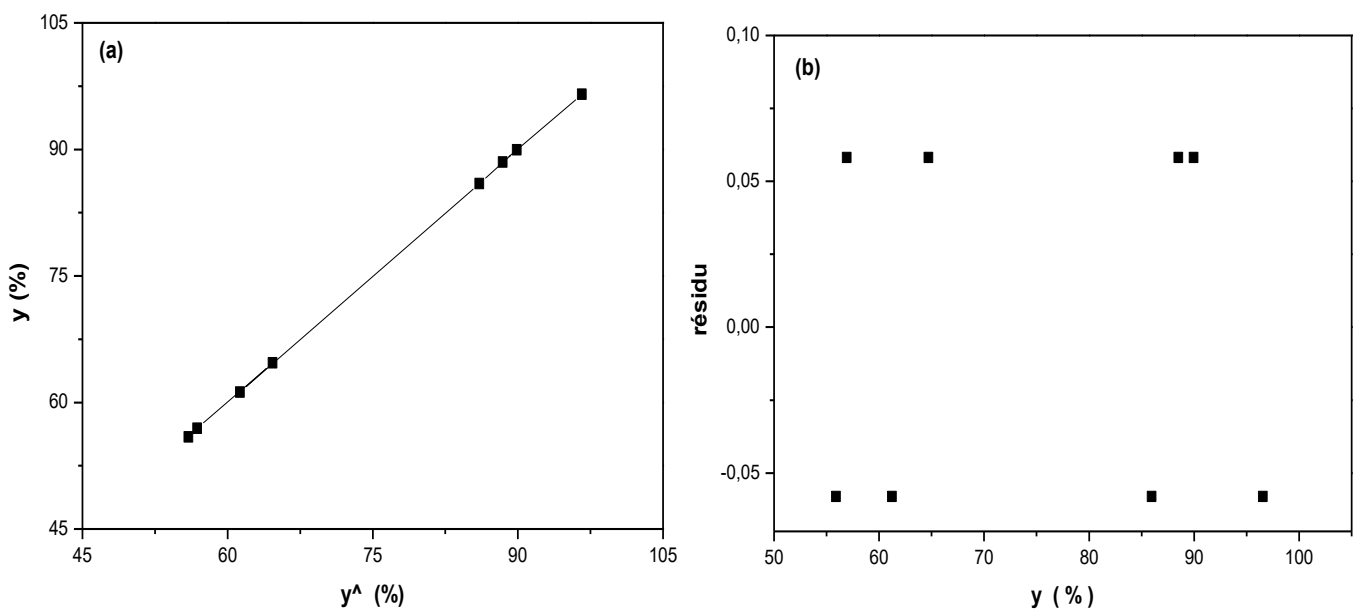


Figure IV-2 : (b) Diagrammes des résidus du modèle de l'AMX.

IV.4. Exploitation des modèles de 1^{er} degré

IV.4.1. Effet des paramètres linéaires et d'interaction

L'étude des effets principaux et d'interaction permet de distinguer l'influence des différents paramètres opératoires sur le taux d'adsorption. La première étude consiste à voir l'influence de chaque effet 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.

IV.4.1.1. Effet du pH de la solution à traiter

Les valeurs positives des coefficients de régression $b_{1(TC)} = +3,367$ et $b_{1(AMX)} = +1,201$ relatifs au pH de chaque modèle prédit $\hat{y}_{(TC)}$ et $\hat{y}_{(AMX)}$ indiquent que, majoritairement les milieux basiques favorisent mieux l'adsorption de la TC et de l'AMX contrairement aux milieux acides. Les courbes interprétant l'évolution du taux d'adsorption de la TC et de l'AMX en fonction du pH de la solution à traiter pour des valeurs constantes des deux autres paramètres sont illustrées sur les Figures IV-3 et IV-4 respectivement.

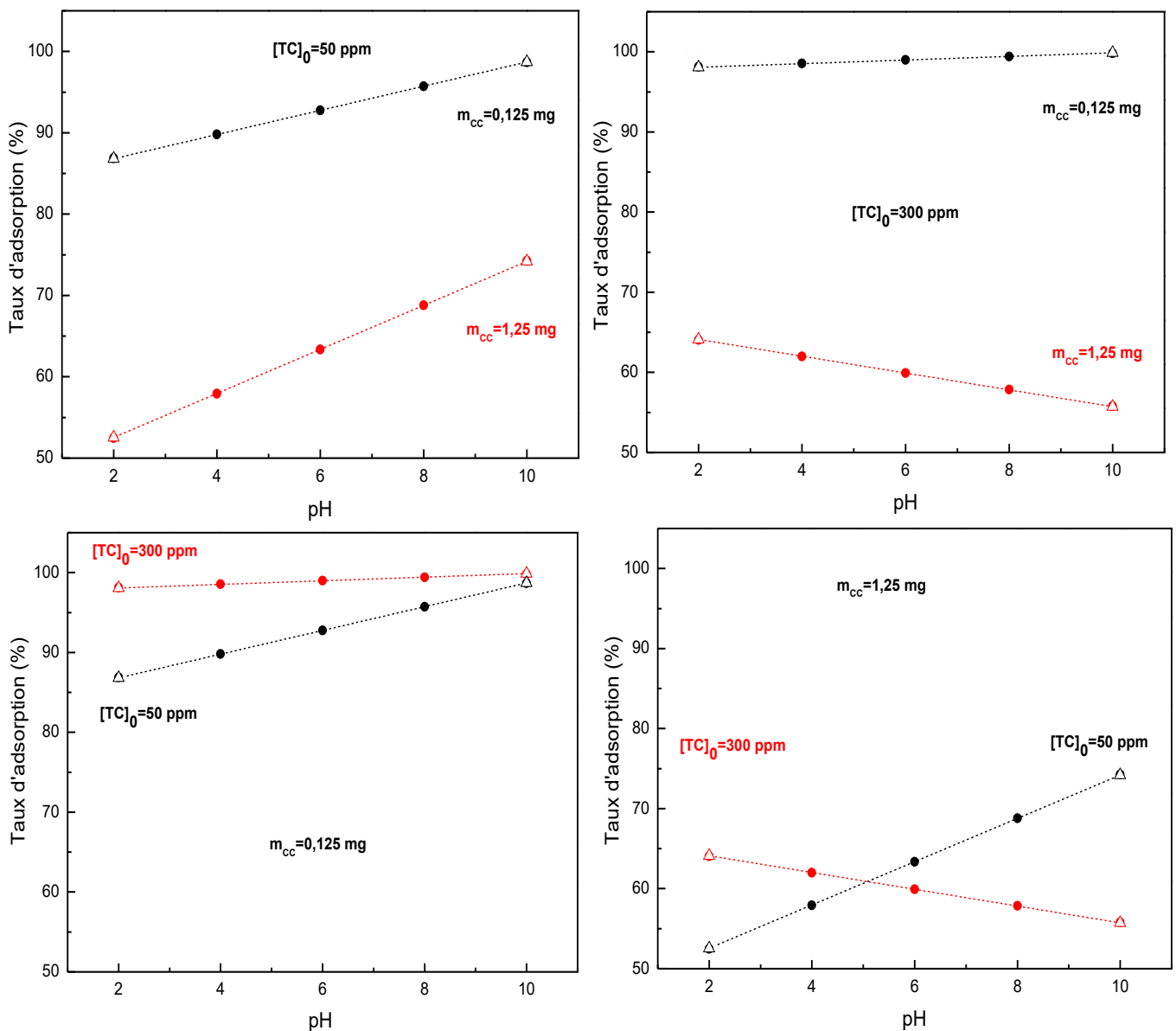


Figure IV-3 : Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (Δ).

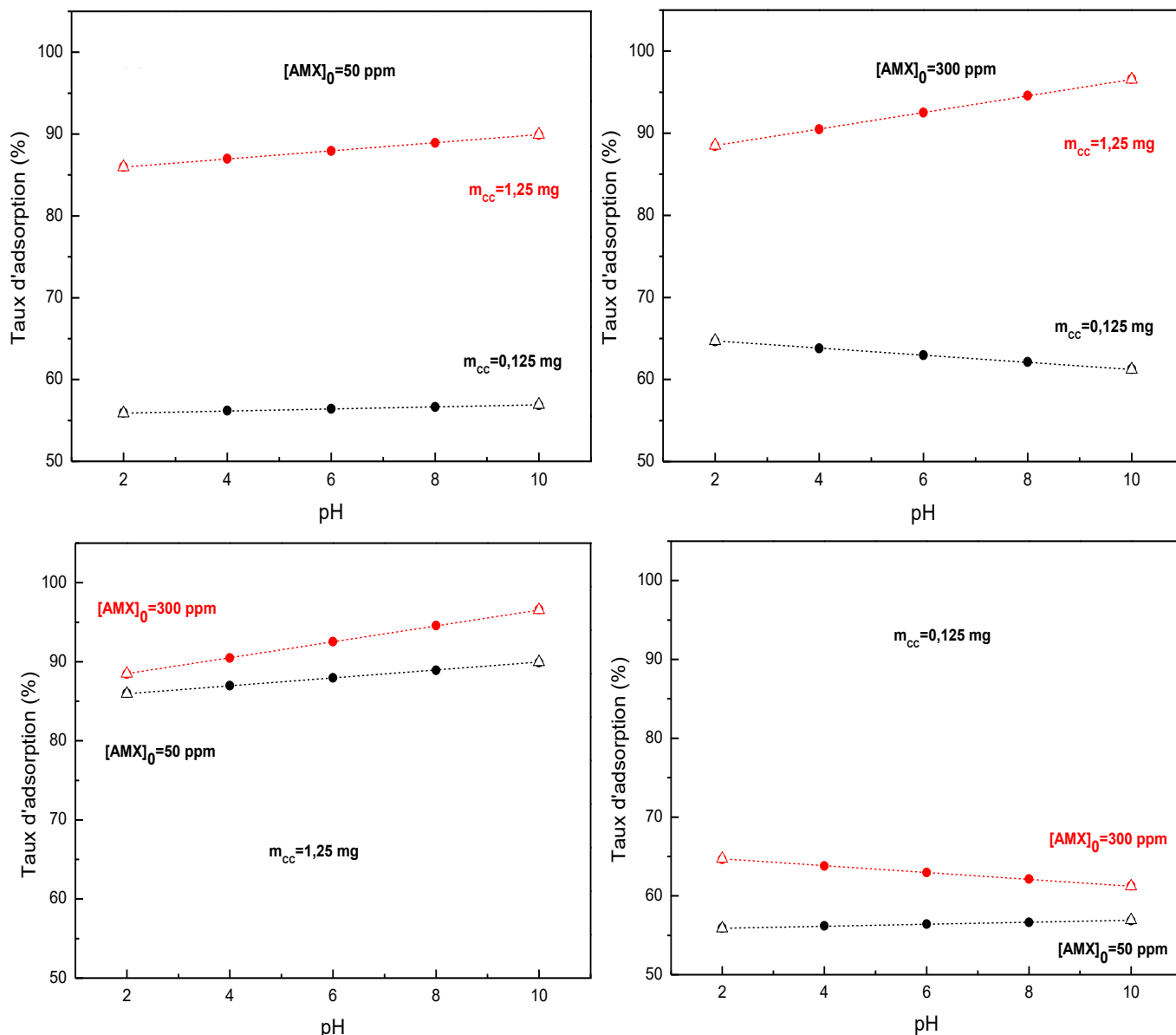


Figure IV-4 : Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de l'AMX.

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

La concordance observée entre les points expérimentaux et ceux théoriques nous autorise d'avancer que les modèles mathématiques retenus expliquent bien le phénomène étudié dans tout le domaine expérimental considéré. Les tracés montrent également que quelles que soient les conditions expérimentales, l'augmentation du pH de la solution a un effet bénéfique sur le taux d'adsorption. Dans le cas de la TC, un effet contraire est enregistré à concentration et masse de CC élevées, chose qui est due probablement au double effet que joue la présence des ions H^+ vis-à-vis des surfaces de l'adsorbât et de l'adsorbant lorsqu'ils sont présents en solution à des quantités importantes. En outre, les tracés révèlent l'existence

d'une interaction non négligeable $\text{pH}-[\text{TC}]_0$ ($b_{12} = -5,021$) notamment à $\text{pH} = 5$ pour une masse de CC élevée et aux alentours des pH basiques pour une masse faible. Cette interaction est liée au fait que la molécule de TC change de forme en fonction du pH du milieu ou elle se trouve (diagramme de spéciation). Par ailleurs, dans le cas de l'AMX, les courbes n'enregistrent aucune interaction dans le domaine d'étude considéré (absence de b_{12}).

IV.4.1.2. Effet de la concentration initiale en polluants

L'effet de la concentration traduit par les coefficients de régression $b_{2(\text{TC})} = +0,692$ et $b_{2(\text{AMX})} = +2,782$ dans les modèles prédits révèle d'une manière générale que le taux d'adsorption est meilleur en milieu concentré.

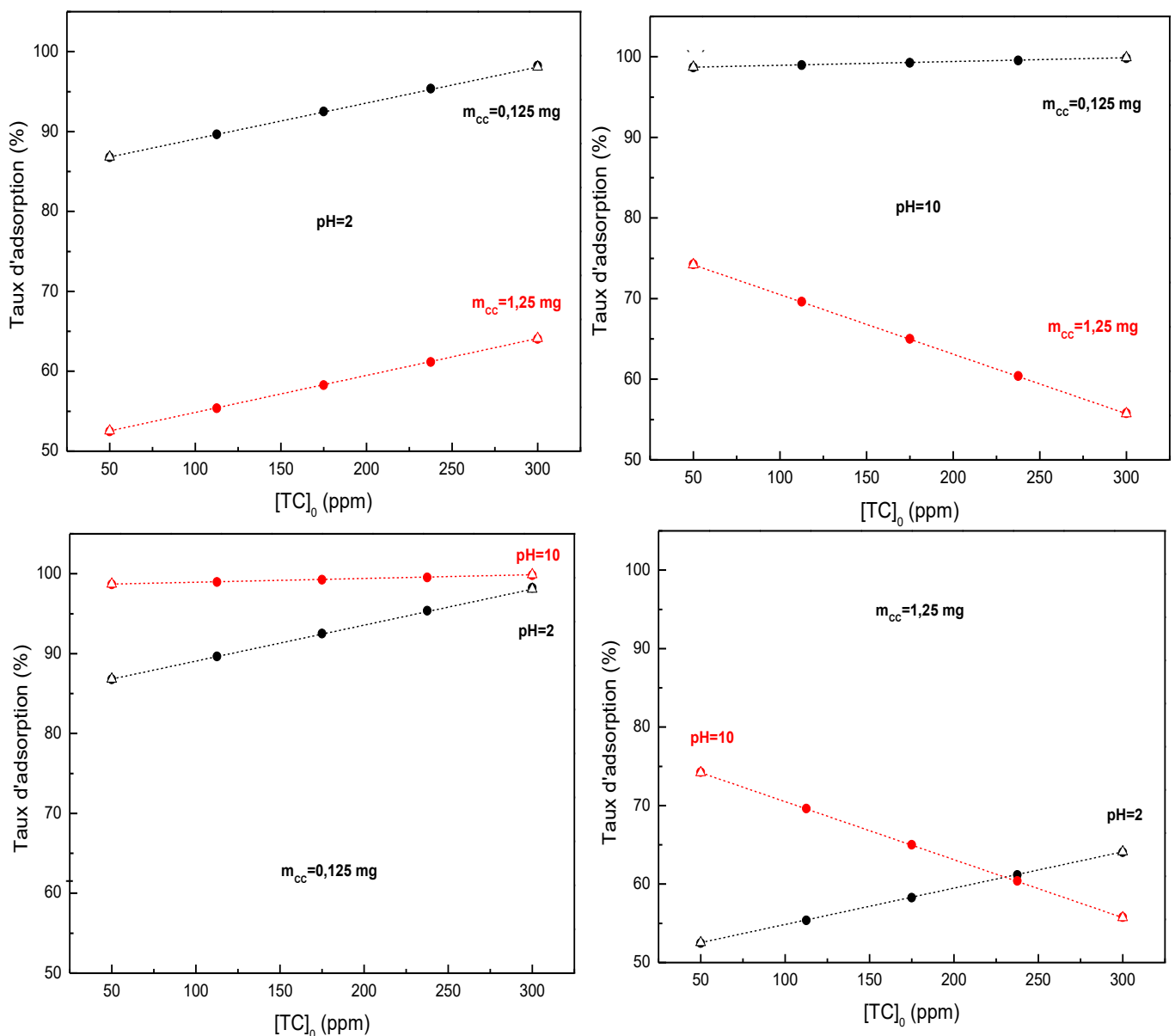


Figure IV-5 : Influence de la concentration initiale de la TC sur son taux d'adsorption
Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (Δ).

Les courbes de l'évolution du taux d'adsorption de la TC et de l'AMX en fonction de leurs concentrations pour des valeurs constantes des deux autres paramètres (Figures IV-5 et IV-6) décèlent que, quel que soit le polluant étudié et le pH de son milieu, l'augmentation de sa concentration engendre systématiquement l'augmentation du taux de son adsorption. Seule l'adsorption de TC enregistre un effet inverse à $\text{pH} = 10$, lorsque $[\text{TC}]_0 = 300 \text{ ppm}$ et $m_{\text{cc}} = 1,25 \text{ mg}$. Cependant, contrairement à l'AMX, la TC dénote une forte interaction $\text{pH}-[\text{TC}]_0$ dans le domaine d'étude choisi.

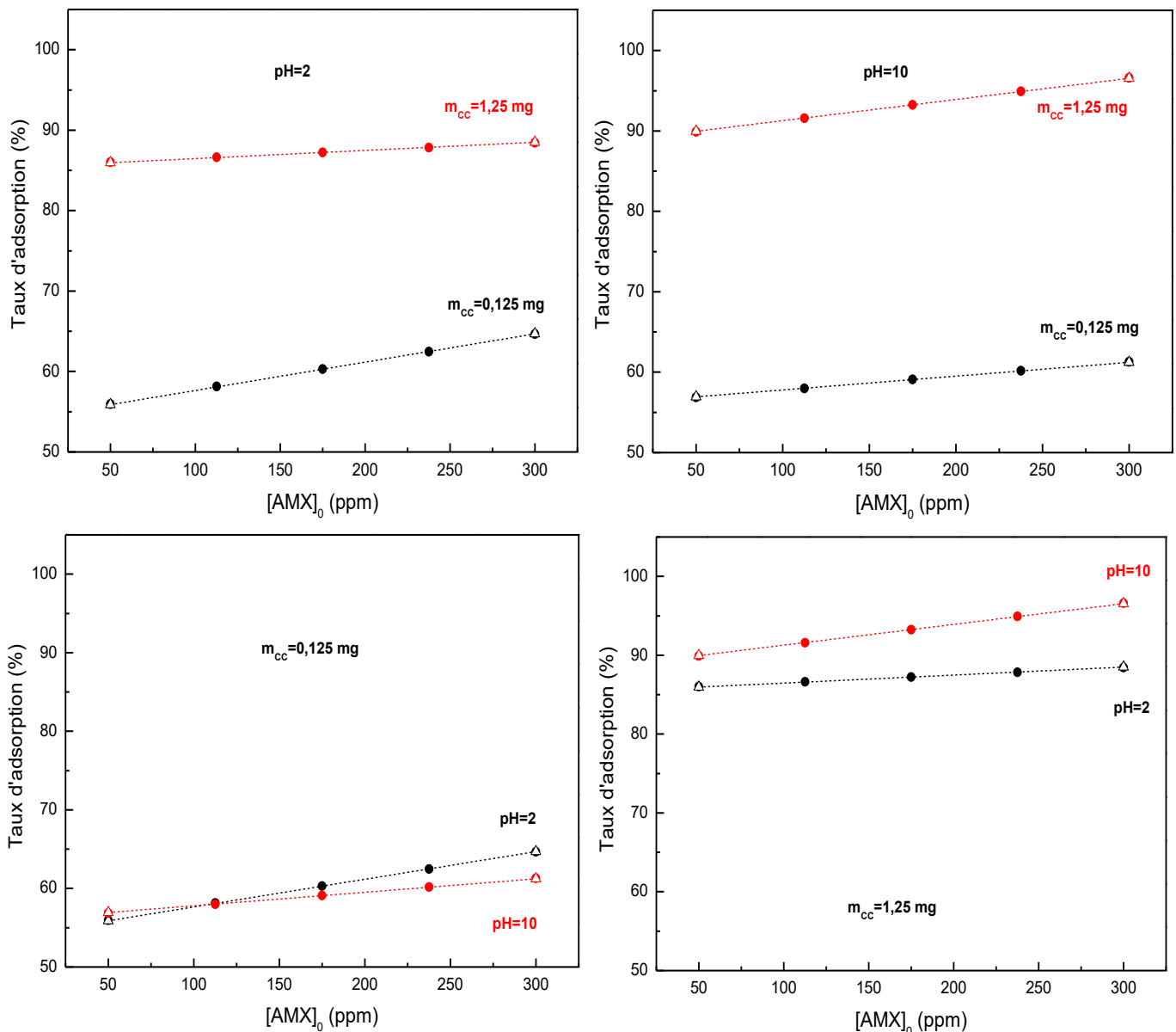


Figure IV-6 : Influence de la concentration initiale de l'AMX sur son taux d'adsorption. Comparaison entre les valeurs théoriques (●.....●) et expérimentales (Δ).

IV.4.1.3. Effet de la masse du CC

La valeur négative du coefficient de régression $b_{3(TC)} = -17,114$ interprète que le taux d'adsorption de la TC diminue lorsque la masse de CC passe de son niveau inférieur à son niveau supérieur. En revanche, la valeur positive du coefficient de régression $b_{3(AMX)} = +15,276$ révèle que pour avoir une bonne adsorption de l'AMX, il est préférable d'utiliser des masses importantes de CC. Les courbes donnant l'évolution du taux d'adsorption de la TC et de l'AMX en fonction de la masse de CC pour des valeurs constantes des deux autres paramètres sont illustrées sur les Figures IV-7 et IV-8 respectivement.

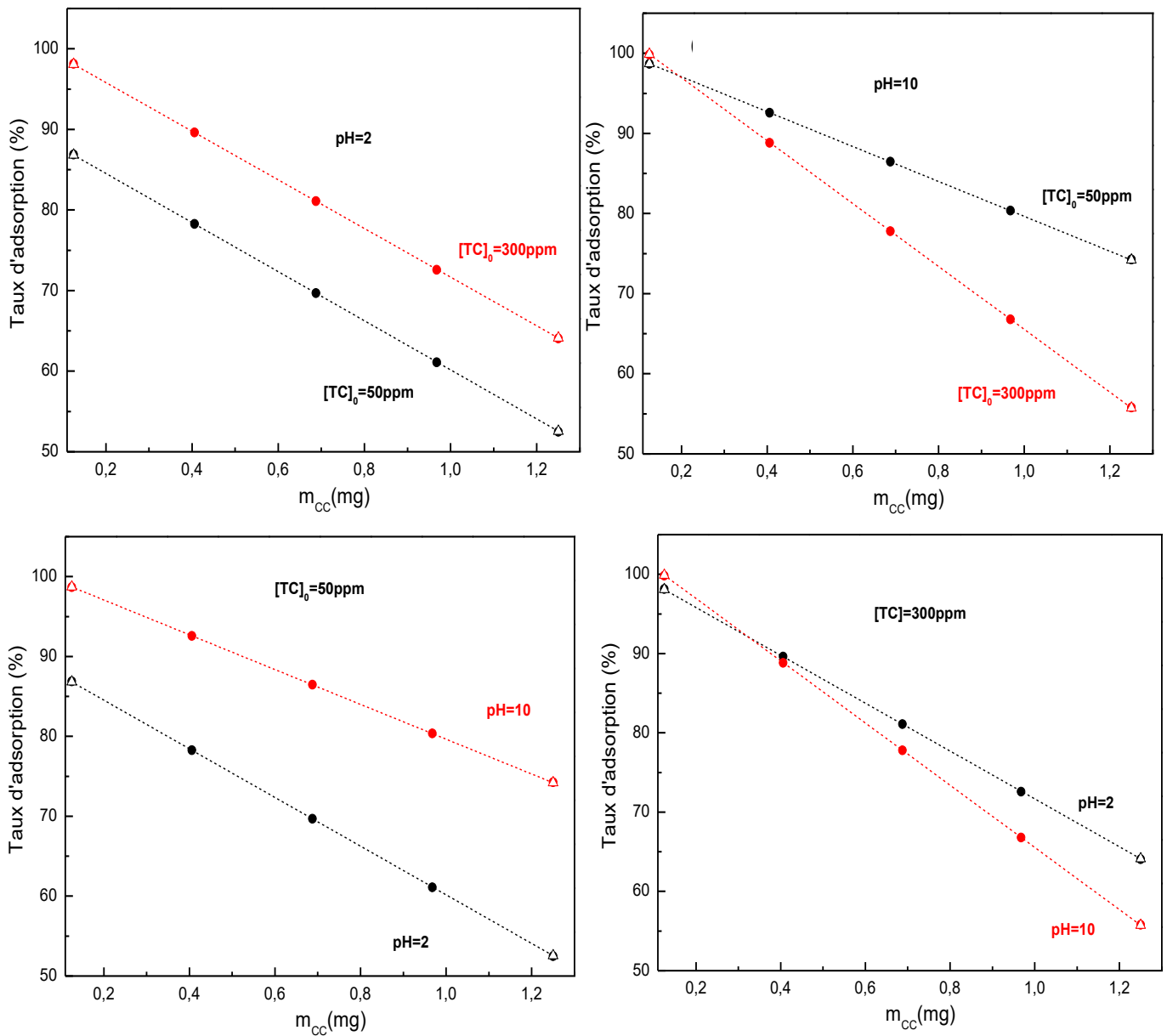


Figure IV-7 : Influence de la masse de CC sur le taux d'adsorption de la TC. Comparaison entre les valeurs théoriques (●) et expérimentales (Δ).

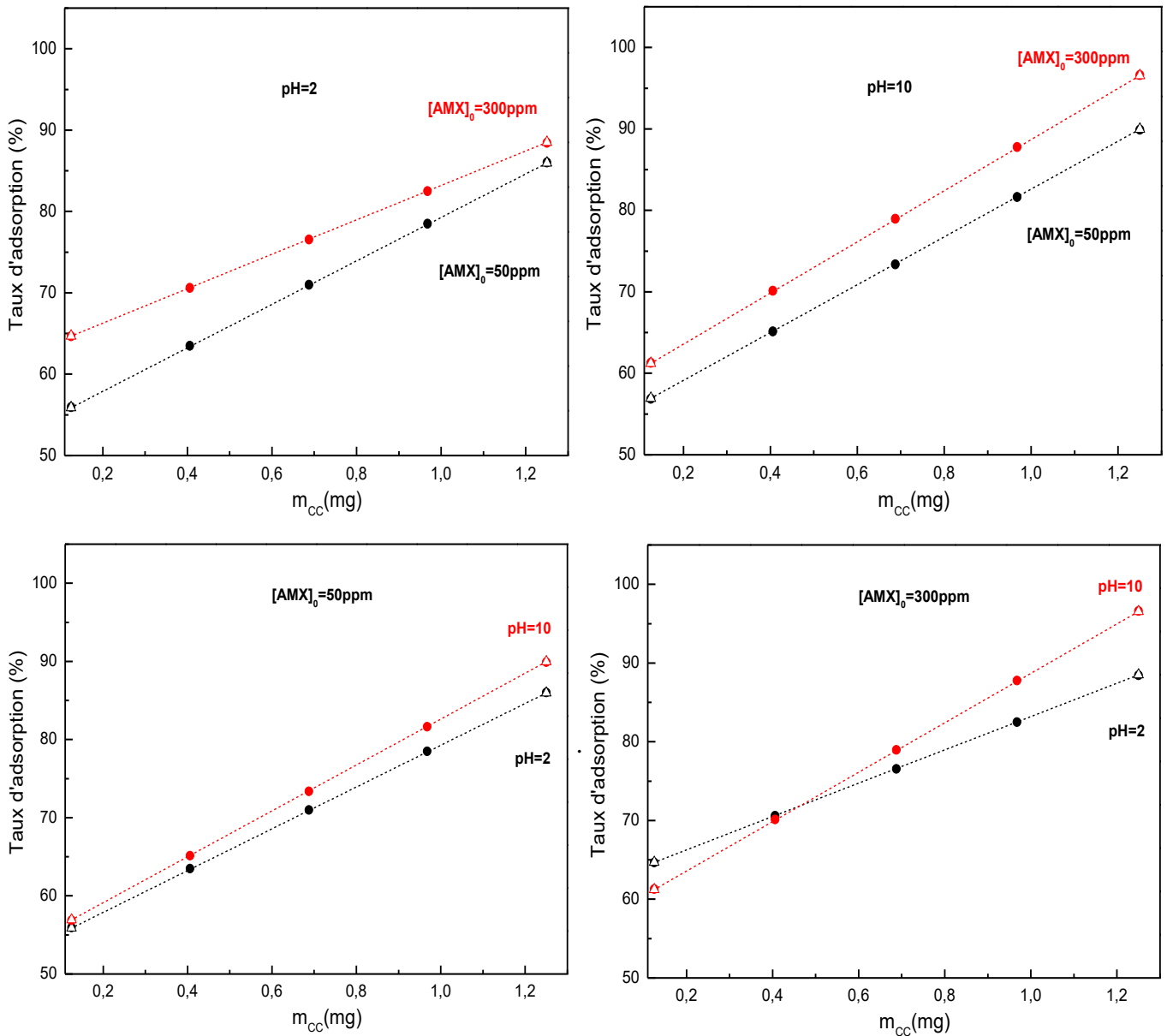


Figure IV-8 : Influence de la masse de CC sur le taux d'adsorption de l'AMX.

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

L'effet négatif de la masse de CC sur le taux d'adsorption de la TC se voit clairement via les pentes négatives des courbes de la Figure IV-7 qui, traduit la diminution du taux d'adsorption de la TC en fonction de l'augmentation de la masse de CC et cela quel que soit le pH de la solution. Ainsi, pratiquement 99% de TC est adsorbée à faible masse de CC, tandis que seulement une moyenne de 55% est adsorbée à masse élevée. Il est à noter que les courbes enregistrent une interaction moyenne entre $[TC]_0$ - m_{CC} ($b_{23(TC)} = -2,412$). Par ailleurs, contrairement à la TC, l'AMX voit son adsorption augmentée en fonction de la masse de CC ajoutée quel que soit le pH de la solution (Figure IV-8), ce qui interprète son

effet bénéfique. Cependant, les tracés laissent apparaître des interactions moyennement faibles entre pH-mCC ($b_{13(AMX)} = +1,809$).

Au final de cette exploitation, nous pouvons dire que chaque effet principal influe directement sur le taux d'adsorption du polluant, mais que l'étude séparée de ces effets ne reflète pas toujours la réalité globale du processus.

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats de la caractérisation du charbon commercialisé (CC), de l'étude des effets des paramètres opératoires sur le phénomène d'adsorption de la tétracycline (TC) et de l'amoxicilline (AMX) par le CC, de la cinétique et des isothermes d'adsorption adaptées pour décrire le processus ainsi étudié. De plus, il vient pour renforcer ce qui a été lancé et prédit par les modèles postulés dans le chapitre IV.

V.1. Caractérisation et analyse du charbon commercialisé (CC)

V.1.1. Analyse spectroscopique FTIR

Le spectre d'adsorption infrarouge du charbon commercialisé, illustré sur la Figure V-1, révèle la présence d'une série de bandes d'absorption à 3675, 2982 et 2887 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la liaison C-H. Une vibration d'élongation de l'hydrogène du groupement hydroxyde est enregistrée aux alentours de 3400 cm^{-1} , elle peut être attribuée aux fonctions carboxyles, phénols ou alcools présents dans la structure du charbon [1]. En revanche, les petites bandes observées dans le domaine de 1630 à 1320 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des groupes C=O, C=C et aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons OH. La bande large qui s'étale vers 1060 cm^{-1} , quant à elle, représente la liaison C-O. Les mêmes constatations ont été observées par Benamraoui [2].

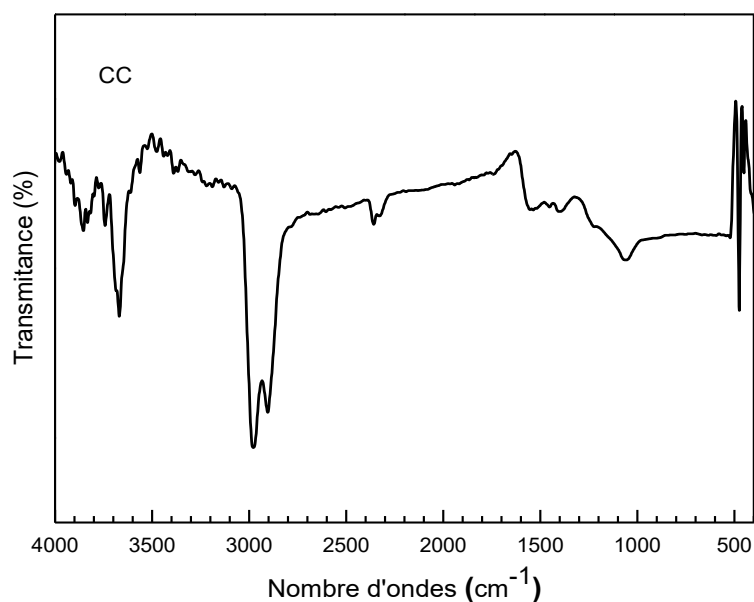


Figure V-1 : Spectre FTIR de la poudre du charbon commercialisé (CC).

V.1.2. Analyse par DRX

Le diffractogramme du CC acquis dans l'intervalle $2\theta \in [10^\circ - 80^\circ]$ (Figure V-2), dévoile une structure typiquement amorphe interprétée par des pics de diffraction larges et mal définis [3].

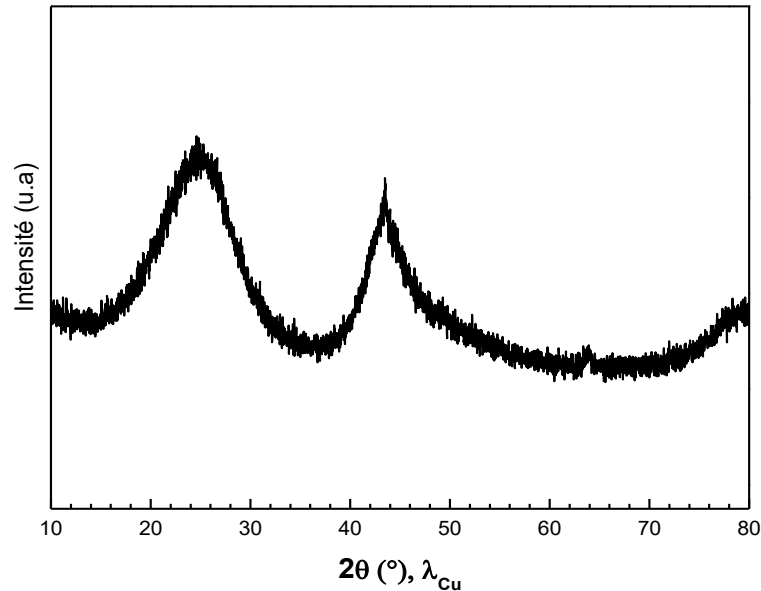


Figure V-2 : Diffractogramme de la poudre du charbon commercialisé (CC).

V.1.3. Analyse texturale du CC

Les valeurs calculées de la masse volumique réelle, masse volumique apparente, volume poreux totale, porosité, humidité et pH_{PZC} de la poudre de CC utilisée sont consignées dans le Tableau V.1.

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

Paramètres	Valeurs expérimentaux
$\rho_{\text{réelle}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	3,4240
$\rho_{\text{app}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0,2523
VPT ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	3,6715
Porosité ε (%)	92,69
Humidité (%)	96
pH_{PZC}	7,57

D'après les résultats du tableau ci-dessus, la poudre CC présente une porosité et un VPT assez important, chose qui nous permet de le qualifier comme un bon adsorbant. Cependant, concernant le point de charge zéro (pH_{PZC}), la valeur trouvée est pratiquement proche de celle

présentée par Boudrahem et al [4]. Ainsi, en dessous de cette valeur de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,57$, la surface du CC est globalement positive, et au-dessus, elle est négative[5].

V.2. Etude de l'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le CC

V.2.1. Calcul des quantités adsorbées

Afin de calculer la quantité de la TC et de l'AMX adsorbée à l'instant t par la poudre CC, nous avons utilisé l'équation suivante :

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

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.2.2. Effet des conditions opératoires sur le processus d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en adoptant différentes conditions opératoires qui nous ont permis, non seulement, de modéliser le phénomène d'adsorption mais de tirer aussi les conclusions sur l'effet qu'exerce ces derniers vis-à-vis du processus étudié.

V.2.2.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en polluant

L'évolution de la quantité de TC et d'AMX adsorbée par la poudre CC en fonction du temps à différentes concentrations initiales en TC et AMX est représentée sur les Figures V-3 et V-4 respectivement.

L'allure de ces courbes montre que les quantités de TC et d'AMX adsorbées par le CC augmentent en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier qui dépend de la concentration initiale de la solution à traiter. Au fait, quelque soit le polluant, son adsorption est pratiquement rapide aux premières minutes et devient progressivement lente à l'approche de l'équilibre. Cela s'explique par le fait qu'au début du phénomène d'adsorption, les sites actifs de l'adsorbant sont accessibles et prêts à accueillir l'adsorbât, cependant au fur et à mesure, ces sites se saturent et la surface de CC se recouvre totalement par les molécules du polluant, ce qui ralentit le processus et crée un équilibre entre les molécules de l'adsorbât retenues par le CC et celles qui se trouvent au sein de la solution [6].

Concernant la TC (Figure V-3), il est à noter qu'à concentration modérée, les pH basiques favorisent son adsorption surtout à faible masse de CC (y (%) \approx 99 % adsorbées à

pH = 10, $m_{CC} = 0,125$ g). En revanche, à concentration et masse élevées, il est préférable de travailler à pH acides (≈ 64 % adsorbées à pH = 2, $[TC]_0 = 300$ ppm, $m_{CC} = 1,25$ g). Cette constatation peut être expliquée par le fait qu'à des masses élevées de CC, les molécules de ce dernier se colmatent et la présence des ions H^+ crée une certaine dispersion entre ces molécules grâce à leur caractère agressif.

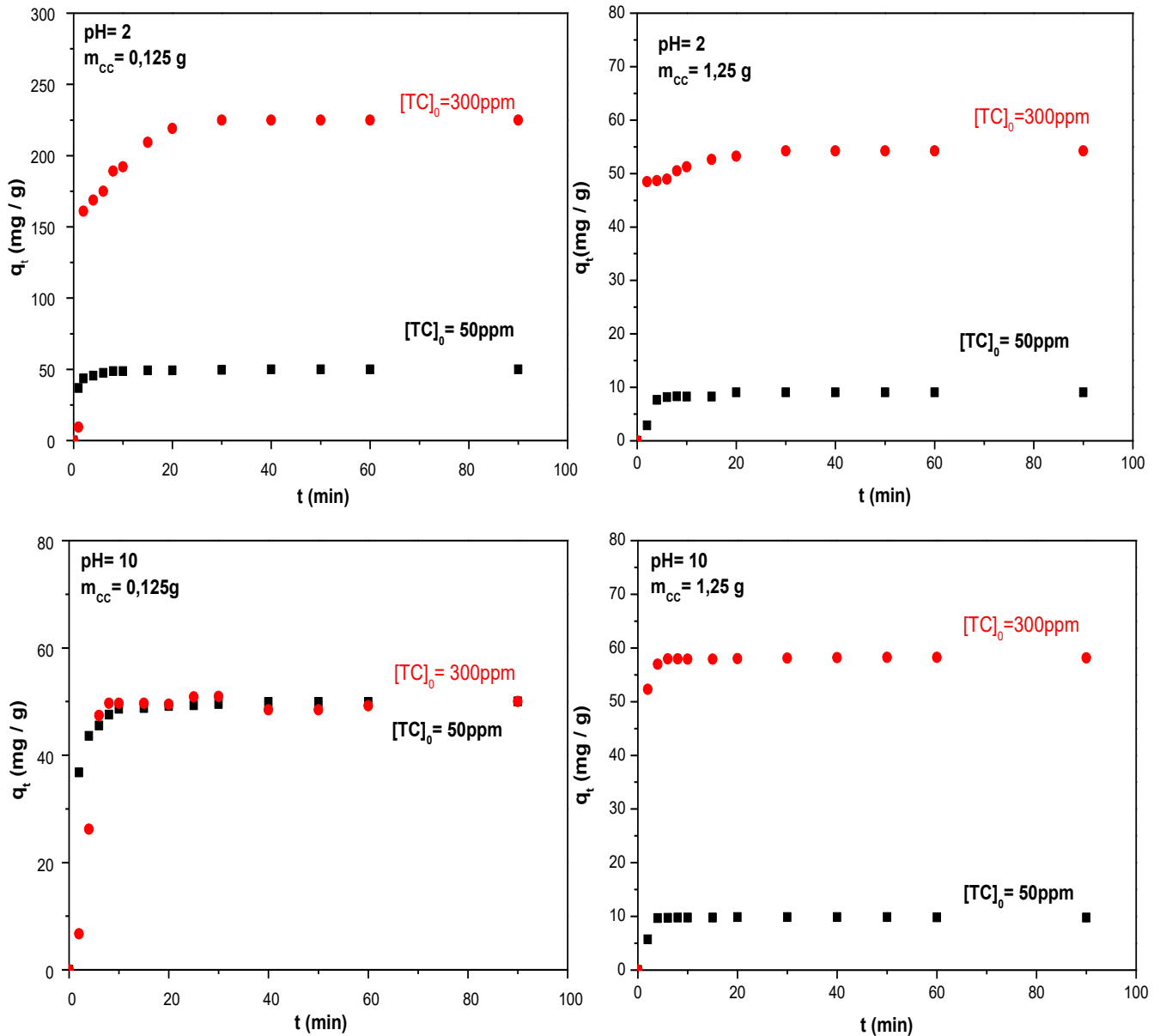


Figure V-3 : Evolution de la quantité de TC adsorbée par CC à différentes concentrations en fonction du temps à $T = 25$ °C et $v_{agit} = 300$ tr/min.

Dans le cas de l'AMX (Figure V-4), cette dernière voit son adsorption évoluer à pH basique et à masse de CC élevée et cela quelque soit la concentration de l'AMX utilisée. En effet, le gradient croissant de concentration agit comme un moteur pour surmonter les

résistances de transfert de masse de l'AMX entre la phase aqueuse et la surface CC [7]. Par conséquent, un taux d'adsorption de 96,5 % est enregistré à $\text{pH} = 10$, $[\text{AMX}]_0 = 300 \text{ ppm}$ et $m_{\text{CC}} = 1,25 \text{ g}$, expérience qui correspond dans le plans factoriel complet adapté à la coordonnée (+1, +1, +1) (Chapitre IV).

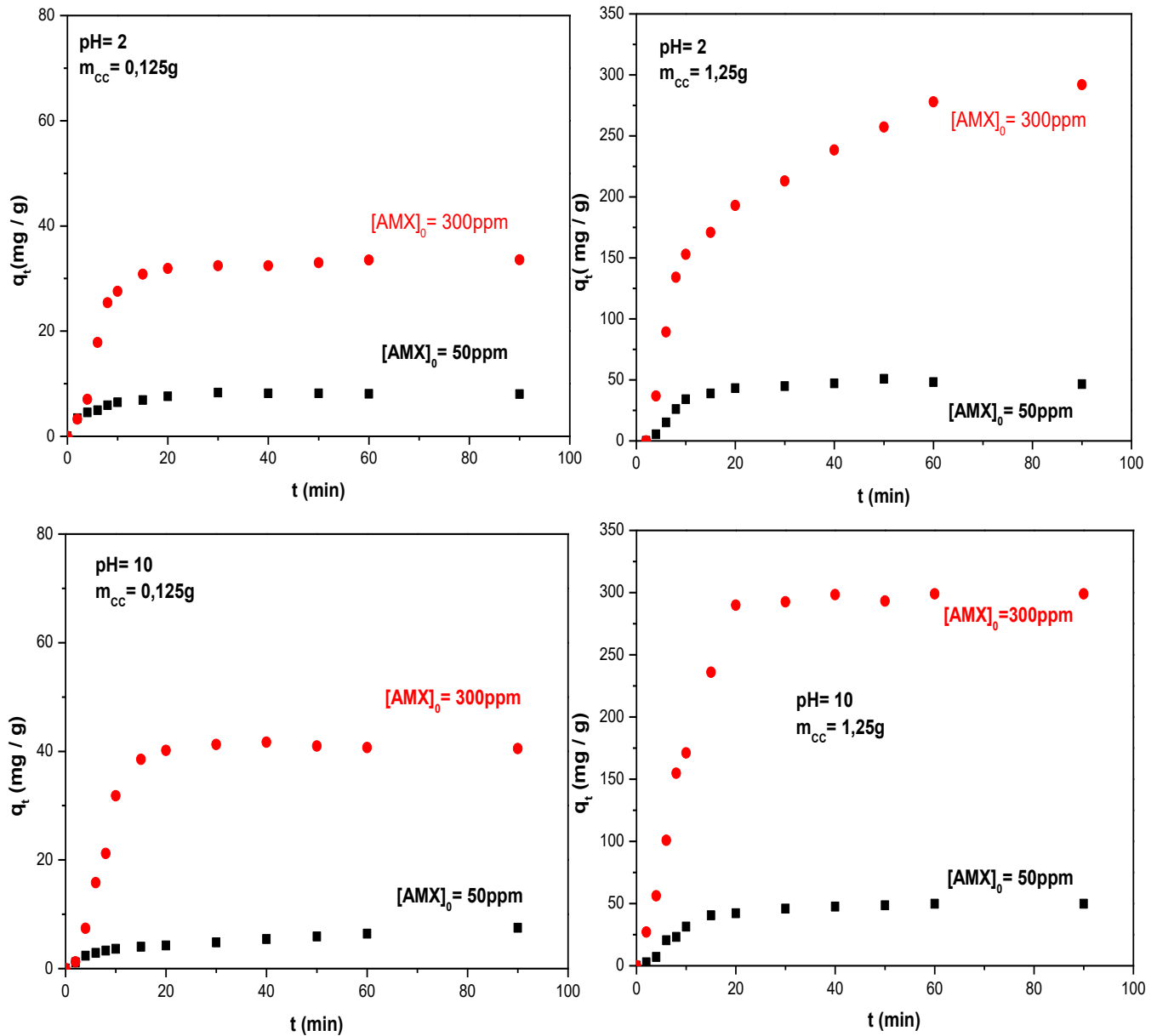


Figure V-4 : Evolution de la quantité de l'AMX adsorbée par CC à différentes concentrations en fonction du temps à $T = 25 \text{ °C}$ et $v_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$.

V.2.2.2. Effet de pH

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 et l'AMX est illustré sur les Figures V-5 et V-6 respectivement.

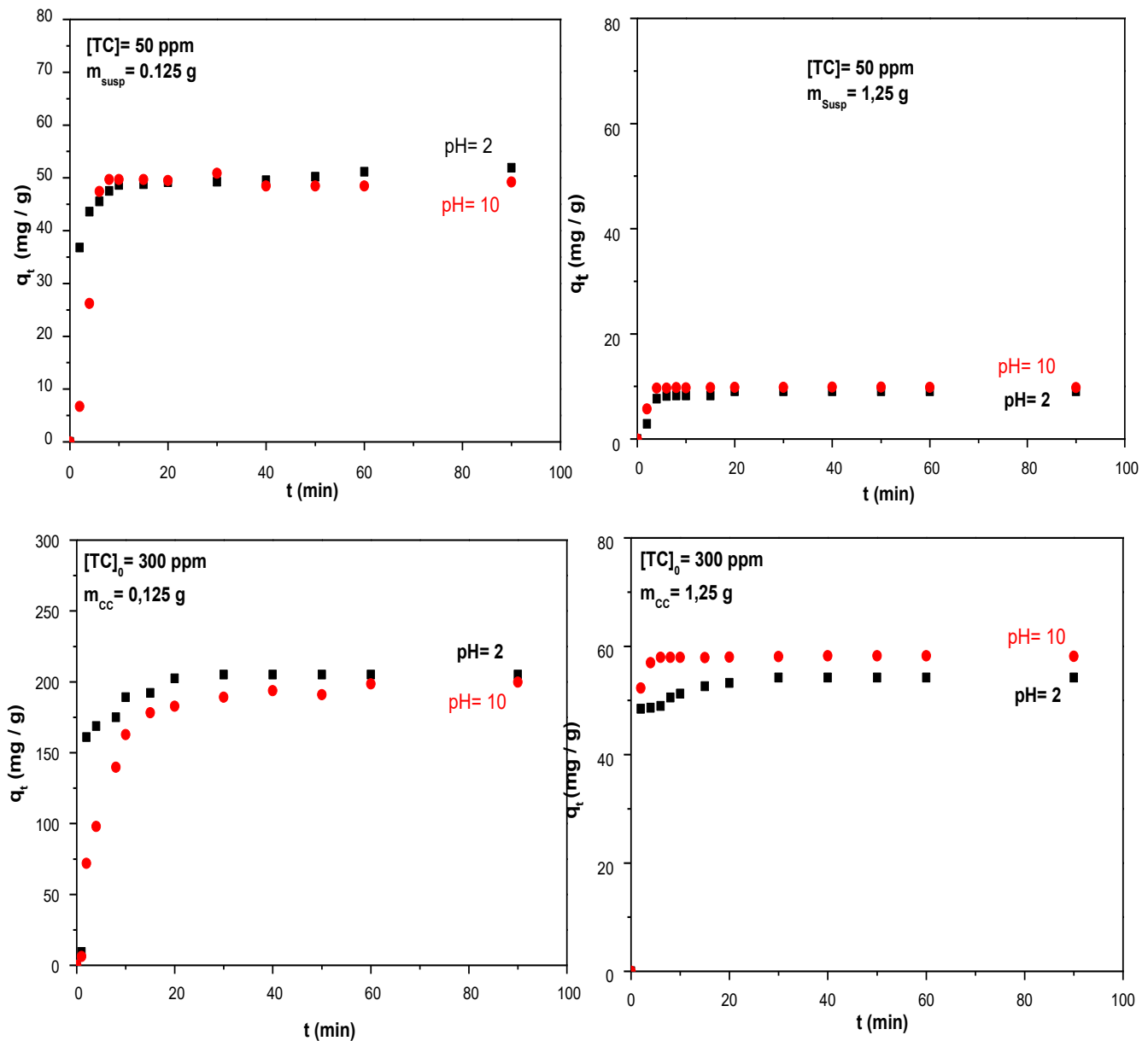


Figure V-5 : Effet du pH de la solution sur la quantité de TC adsorbée sur le CC à $T = 25\text{ °C}$ et $v_{agit} = 300\text{tr/min}$.

D'après les tracés des Figures V-5 et V-6, le pH de la solution influe modérément sur l'élimination de la TC et de l'AMX. En effet, cette influence est probablement liée à la nature des groupements (charges) développés à la surface des molécules de la TC, de l'AMX et aussi du CC en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent [8].

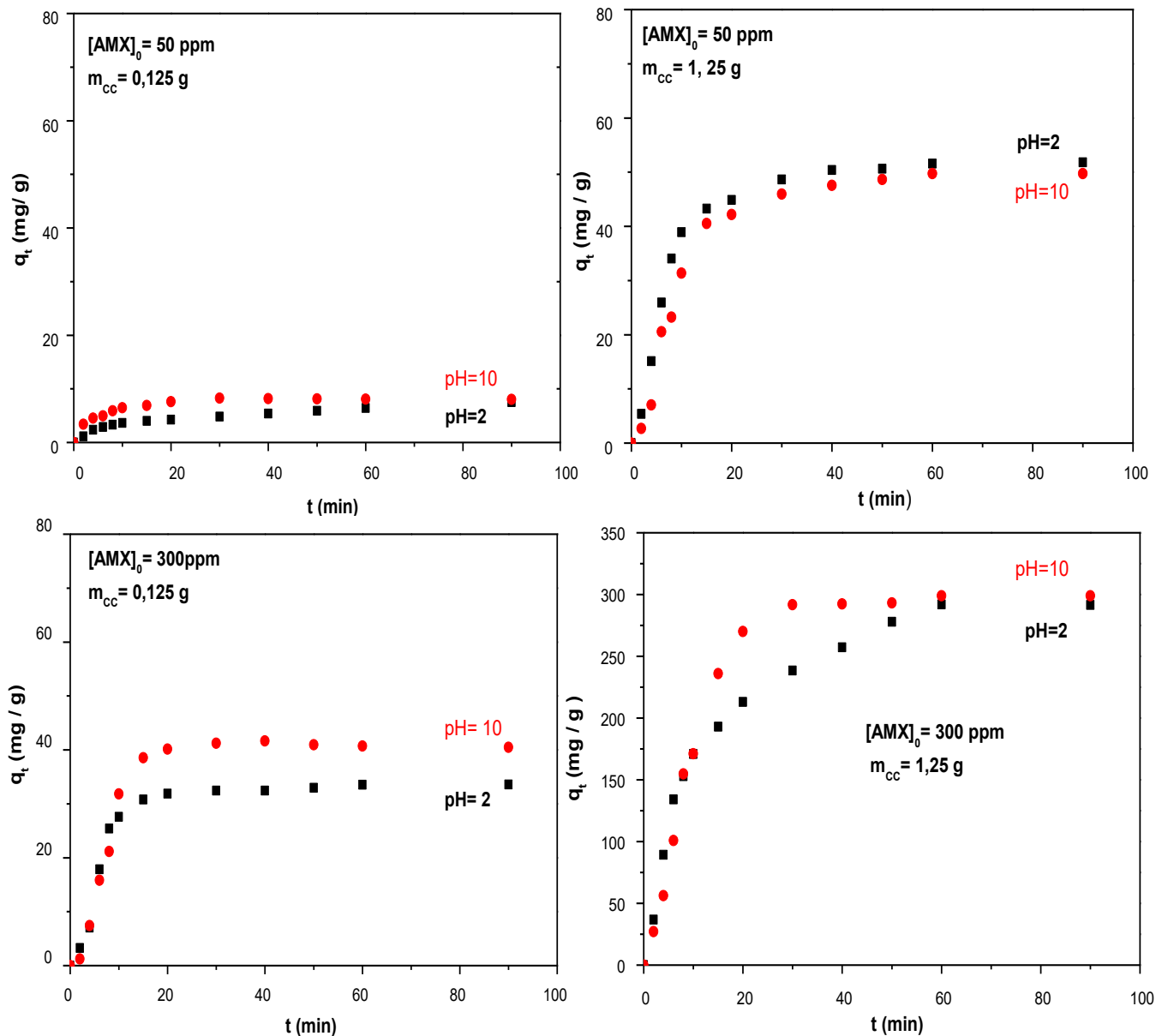


Figure V-6 : Effet du pH de la solution sur la quantité de l'AMX adsorbée sur le CC à $T = 25$ °C et $v_{agit} = 300$ tr/min.

Pour expliquer les résultats trouvés, nous nous sommes référés au diagramme de spéciation de la TC (Figure V-7), de l'AMX (Figure V-8) et au $pH_{(PCZ)}$ de CC ($pH_{PCZ} = 7,57$). A cet effet, les quantités de TC adsorbées par la poudre CC à $pH = 10$ et $pH = 2$ sont probablement attribuées à la contribution des liaisons ($\pi - \pi$) des noyaux aromatiques de l'adsorbât et de l'adsorbant et non pas aux différentes formes ioniques de TC développées en fonction de pH de la solution, du fait qu'à $pH = 10$, la TC se trouve sous deux formes : 50% de TCH^- et 50% de TC^{2-} et le CC développe une surface chargée négativement, tandis qu'à $pH =$

2, la TC se trouve à 95 % sous forme TCH_3^+ et à 5 % sous forme TCH_2^+ et le CC développe une surface chargée positivement [9].

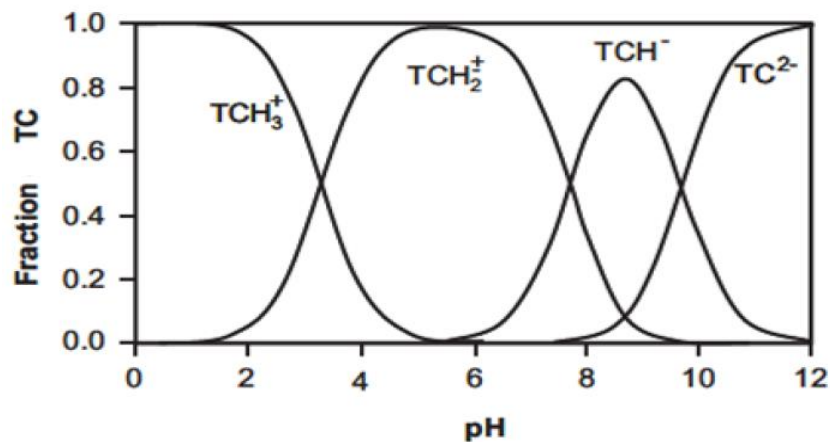


Figure III-7 : Diagramme de spéciation de la TC en fonction du pH [10].

De même, les quantités de l'AMX adsorbées par la poudre de CC dans cette gamme de pH sont probablement attribuées aux liaisons ($\pi - \pi$) des noyaux aromatiques de l'adsorbât et de l'adsorbant et non pas aux différentes formes ioniques de la molécule de l'AMX développées en fonction de pH de la solution (Figure V-8). En effet à pH = 10, l'AMX se trouve à 70 % chargée négativement et à pH = 2 elle est sous sa forme positive.

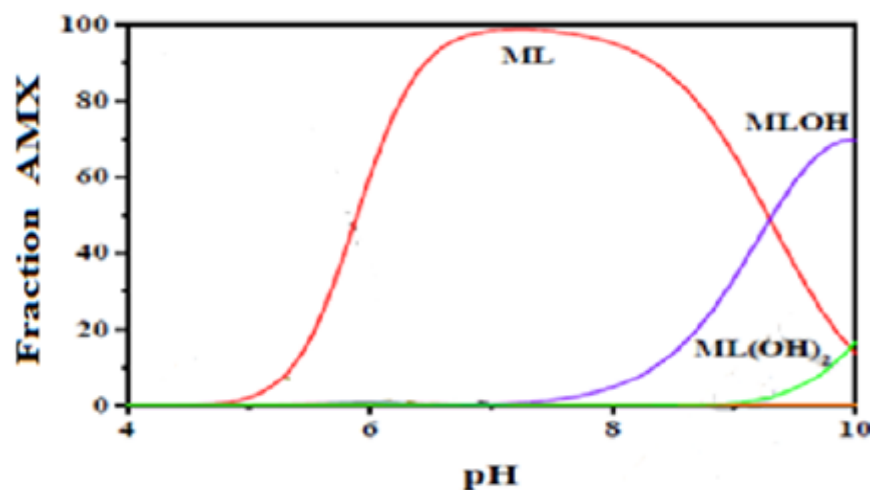


Figure V-8 : Diagramme de spéciation de l'AMX en fonction du pH [11].

V.2.2.3. Effet de masse sur la quantité adsorbée

La surface de contact adsorbât/adsorbant joue un rôle déterminant dans le phénomène de l'adsorption. De ce fait, l'effet de la masse de CC sur l'élimination de la TC et de l'AMX est montré sur les Figures V-9 et V-10.

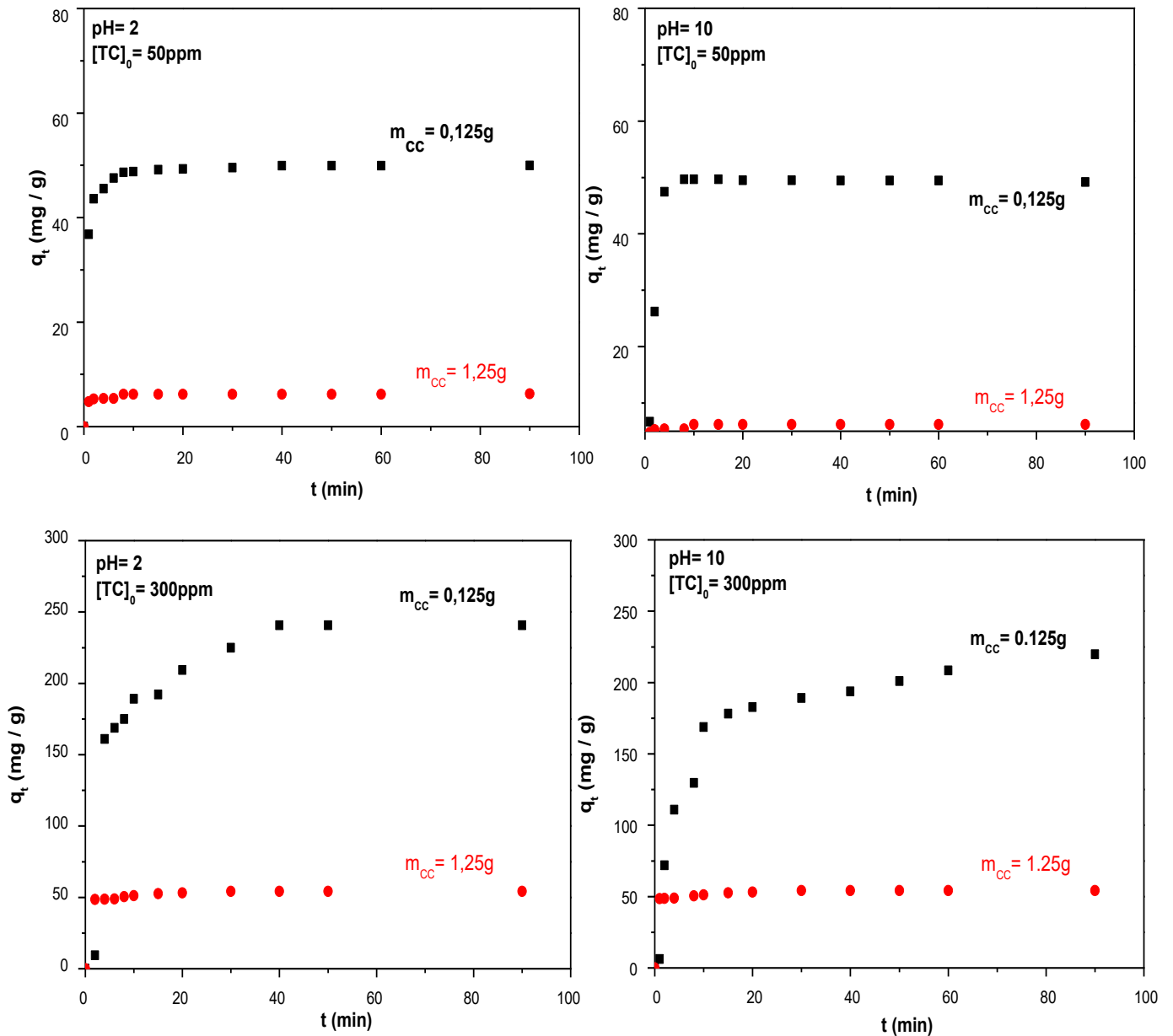


Figure V-9 : Effet de la masse de CC sur la quantité de la TC adsorbée à $T = 25^\circ\text{C}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.

En ce qui concerne la TC, les courbes de la Figure V-9 révèlent une capacité d'adsorption qui varie inversement avec la masse de CC utilisée, son effet dans le modèle prédit est $b_{3(\text{TC})} = -17,114$. Au fait, l'effet inverse qu'exerce la masse de CC sur l'adsorption de la TC peut être expliqué par le phénomène d'agglomération des particules de la poudre CC, qui freine l'agitation et la dispersion des particules et empêche ainsi les sites actifs de réagir [12].

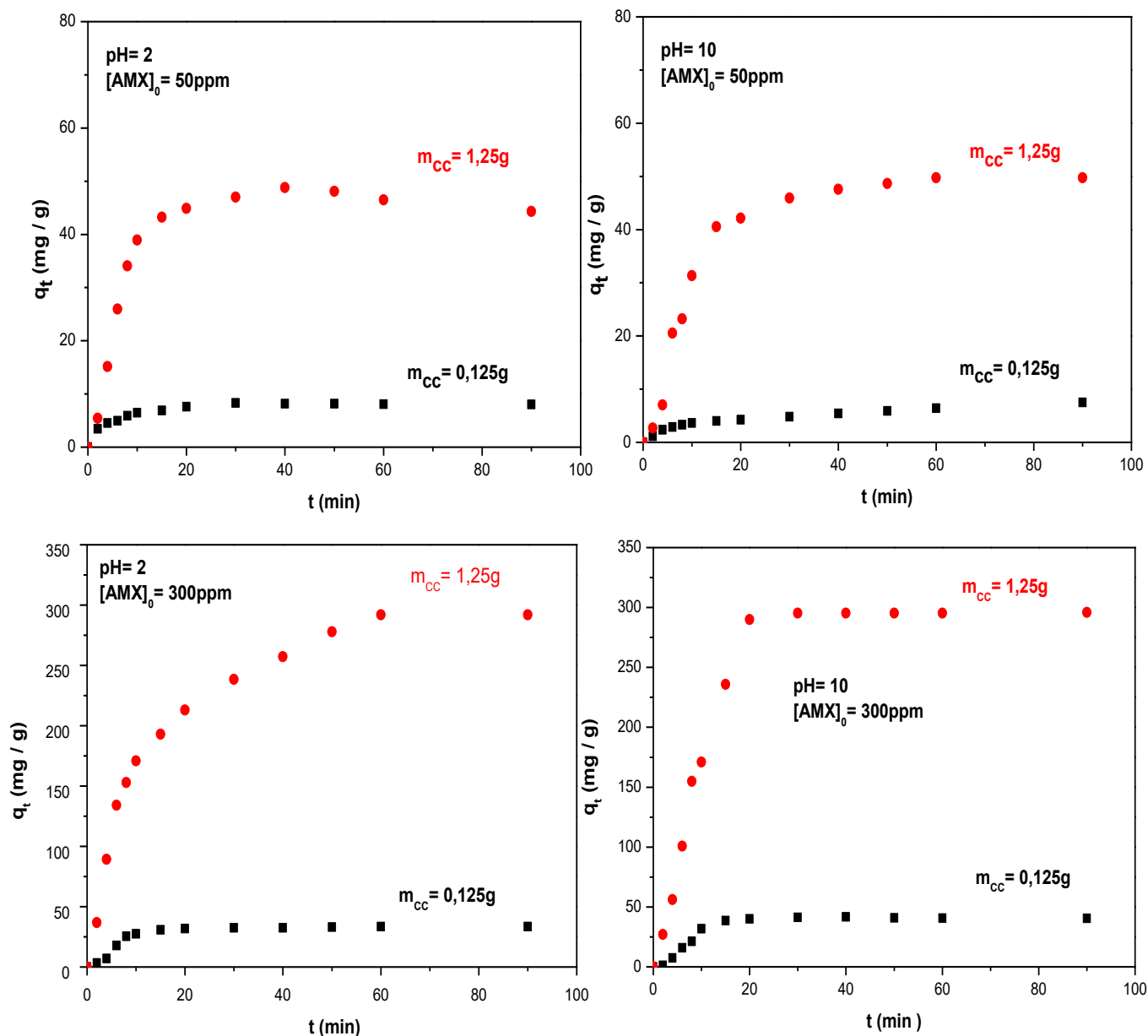


Figure V-10 : Effet de la masse de CC sur la quantité de l'AMX adsorbée à $T = 25\text{ °C}$ et $v_{agit} = 300\text{tr/min}$

Contrairement à la TC, l'AMX voit ses quantités adsorbées augmenter au fur et à mesure que la masse de CC augmente de 0,125 à 1,25 g ($b_{3(AMX)} = +15,276$), ce qui est probablement due, non seulement, à l'augmentation de la surface de contact adsorbât/adsorbant, mais aussi à la solubilité de l'AMX ($S = 3430\text{ mg/L}$ à 25 °C) et à sa masse moléculaire. En effet, une quantité de suspension modérée, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces absorbantes seront plus exposées, ce qui

facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres et actifs à la surface des poudres de CC aux molécules d'AMX [13].

V.3. Cinétique d'adsorption

V.3.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

La trace de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps a révélé que la cinétique du premier ordre ne décrit pas le phénomène de l'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.

V.3.2. Cinétique de pseudo-second ordre

La Figure V-11 illustre le tracé des droites $\frac{t}{q_t} = f(t)$ correspondant aux différentes concentrations de TC et d'AMX étudiées à deux valeurs de pH. Les résultats obtenus à partir de ces tracés sont répertoriés dans les Tableaux V-2.

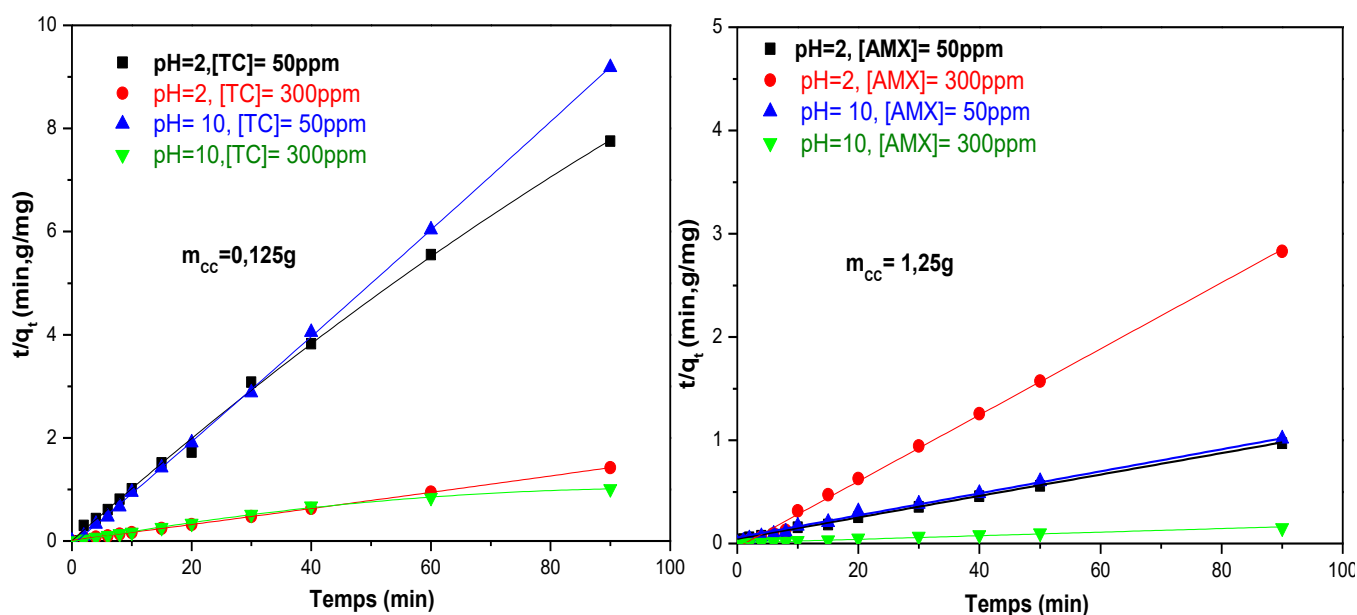


Figure V-11 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de la TC et de l'AMX sur CC.

Les droites regroupées sur la Figure V-11 interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2 > 0,995$) (Tableau V.2) et un écart systématiquement faible entre $q_e(exp)$ et $q_e(th)$ ($\Delta q_e \approx 4 \text{ mg/g}$). 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 et de l'AMX sur la poudre de CC.

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

Molécules	Milieu	C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mg.min)	R ²	q _{e th} (mg/g)	q _{e exp} (mg/g)
TC m _{cc} = 0,125 g	pH = 2	50	0,054	0,998	10,49	8,70
		300	0,024	0,999	60,10	57,66
	pH = 10	50	-0,095	0,999	9,73	8,07
		300	0,0004	0,998	73,33	70,11
AMX m _{cc} = 1,25 g	pH = 2	50	0,004	0,998	92,33	90,81
		300	-0,026	0,999	32,15	36,66
	pH = 10	50	0,004	0,997	86,28	82,85
		300	0,017	0,995	42,49	44,51

V.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC, nous avons tracé la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) en fonction de $t^{1/2}$ (Figure V-12).

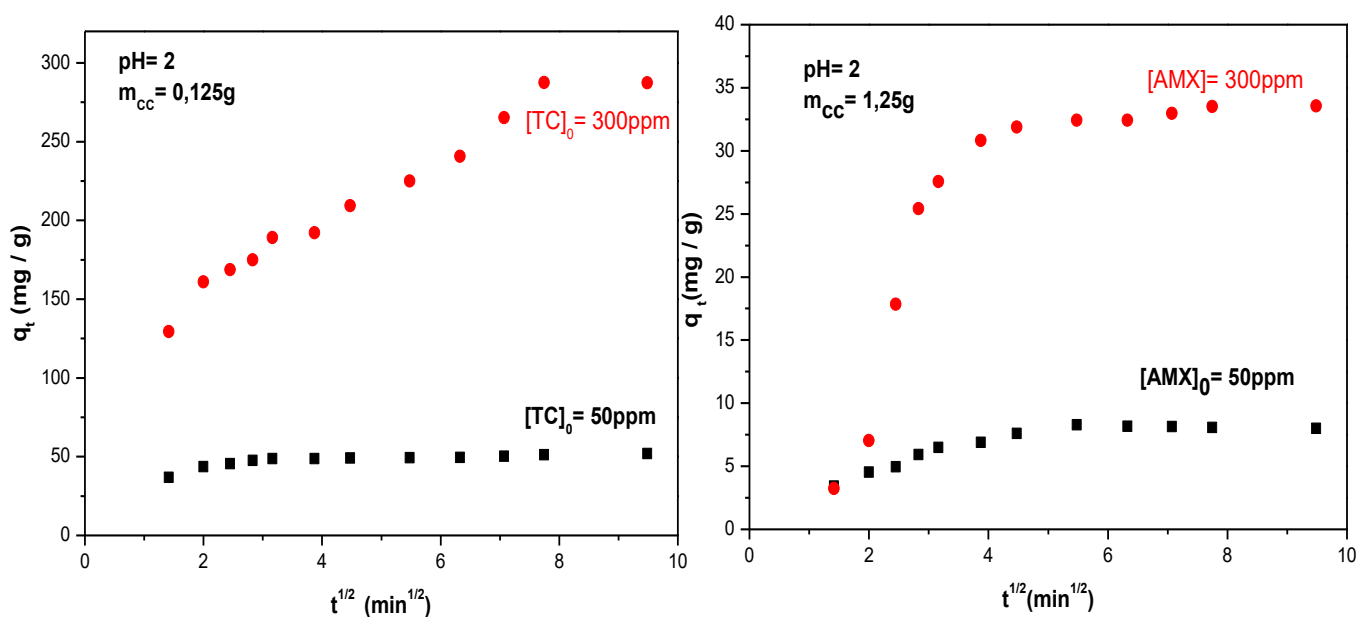


Figure V-12 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la TC et de l'AMX sur CC à $T = 25^\circ\text{C}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.

Nous remarquons que les courbes de la Figure V-12 présentent deux segments de droites et cela quelque soit le polluant étudié. Le premier segment, passe par l'origine, traduit la

diffusion intra-particulaire des polluants à l'intérieur du pore CC, 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 CC [14]. Par ailleurs, la déviation de la droite obtenue pour l'AMX à 300 ppm, pH = 2 et $m_{CC} = 1,25$ g par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé ($\theta = 11,23$). 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-12 permettent de déterminer les constantes de vitesse k_{di} qui sont rassemblées dans le Tableau V.3.

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

Conditions	Concentration (ppm)	K_{di} (g. mg ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
TC : pH = 2, m _{CC} = 0,125g	50	4,45	0,99
	300	31,40	0,94
AMX : pH = 10, m _{CC} = 1,25g	50	1,72	0,99
	300	5,075	0,99

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 proche de 1. Par conséquent, nous pouvons dire que la cinétique du phénomène d'adsorption de la TC et de l'AMX par CC est limitée par un ensemble d'étapes constitué de diffusion intra-particulaire et d'équilibre. Pour l'AMX, les concentrations élevées entraîne l'apparition d'une autre étape qui est la diffusion externe

V.4. Isothermes d'adsorptions

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 lieux (C_e). La Figure V-13 représente les isothermes d'adsorption, à différents pH de solution et à T = 25 °C, de la TC à $m_{CC} = 0,125$ g et de l'AMX à $m_{CC} = 1,25$ g.

D'après les tracés de la Figure V-13, les isothermes d'adsorptions de la TC et de l'AMX sur le CC sont de type L dans la classification de Giles et al ce qui permet de dire que les espèces adsorbées se fixe sur un site bien défini de CC, 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.

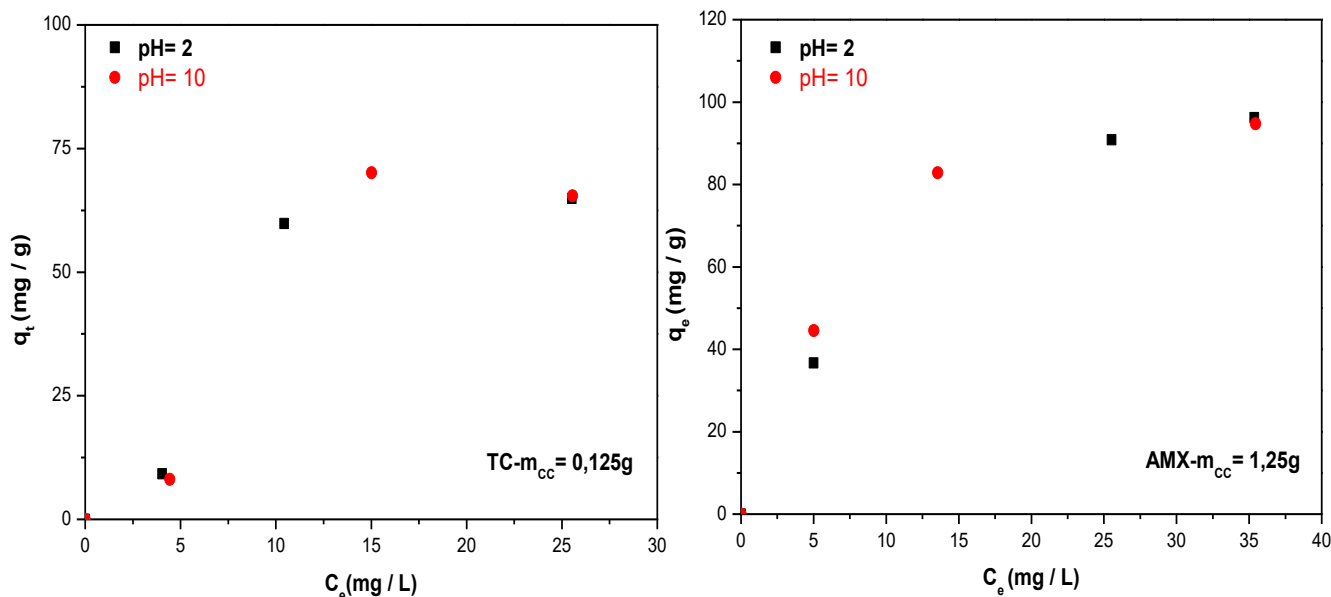


Figure V-13 : Isothermes d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC à T = 25 °C et $v_{agit} = 300tr/min$.

V.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé les équilibres d'adsorption de la TC et de l'AMX par deux modèles classiques : Langmuir et Freundlich. Ainsi, les représentations linéaires des valeurs expérimentales d'adsorption de la TC et de l'AMX sur la poudre de CC, à différents pH, selon les modèles de Langmuir ($1/q_e = f(1/C_e)$) et de Freundlich ($lnq_e = f(ln C_e)$) sont reportées sur les Figure V-14 et V-15 respectivement.

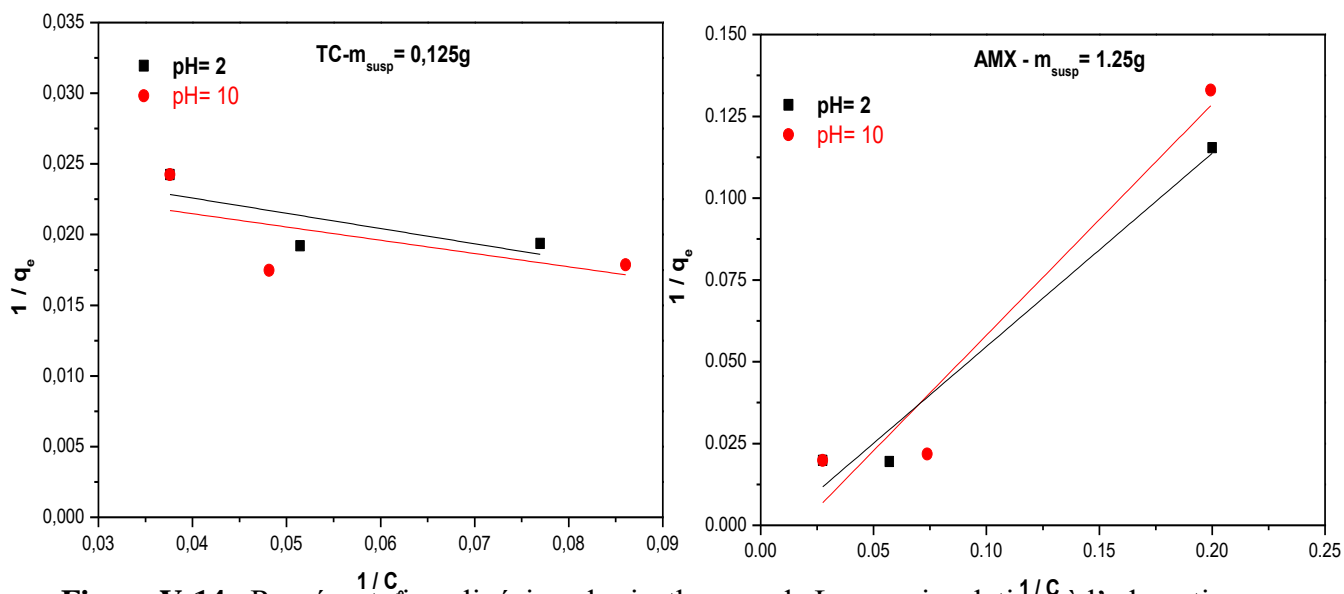


Figure V-14 : Représentations linéaires des isothermes de Langmuir relatives à l'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.

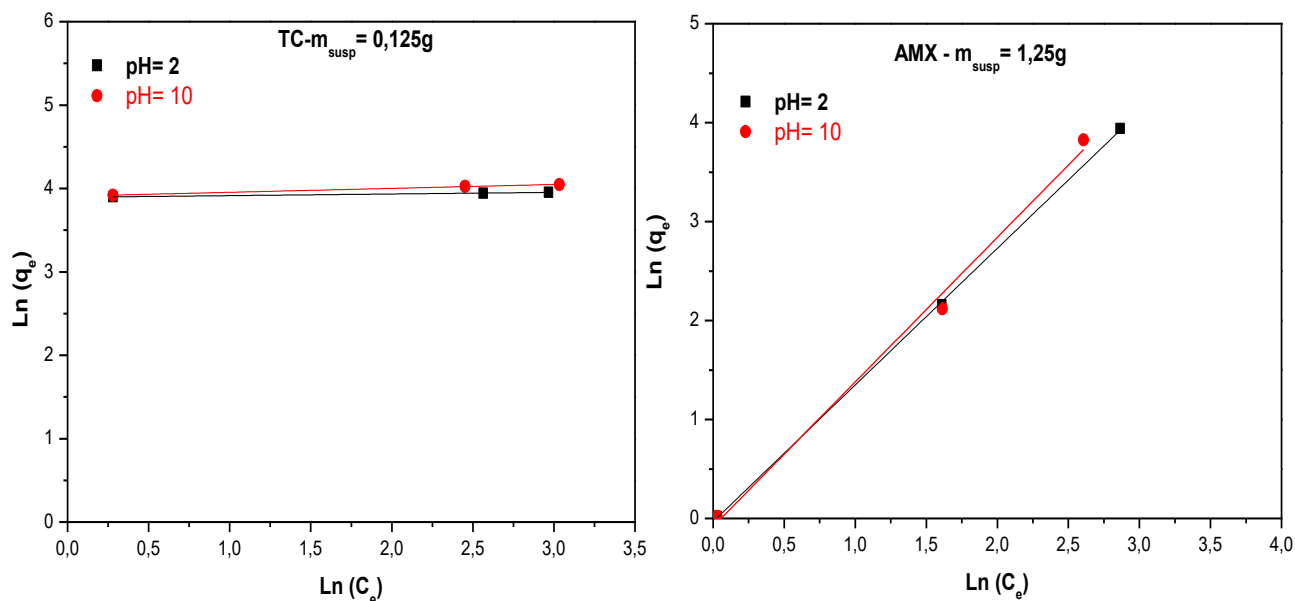


Figure V-15 : Représentations linéaires des isothermes de Freundlich relatives à l'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.

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

Tableau V.4 : Constante de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.

	Milieu	Langmuir			Freundlich			
		$K_L(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	R^2	K_f	$1/n$	n	R^2
TC m=0,125g	pH=2	-0,249	37,17	0.5628	49,75	0,47	2,27	0.9985
	pH=10	-1	39,68	0.3955	49,11	0,198	5,50	0.9999
AMX m=1,25g	pH=2	-0,0076	222,22	0.9731	0,968	1,381	0,724	0.9998
	pH=10	-0,0177	80	0.9396	0,899	1,455	0,587	0.9895

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs de n sont comprises entre 1 et 5 pour la TC et de 0 à 1 pour l'AMX, ce qui montre que l'adsorption est difficile pour le premier et facile pour le second. Cependant, les valeurs de $(1/n)$ inférieures pour la TC et un peu supérieur pour l'AMX, interprètent que le processus d'adsorption des deux antibiotiques sur le charbon commercialisé est favorable.

Au vu des coefficients de corrélation (R^2) obtenus à partir des droites, on peut dire que l'adsorption de la TC et de l'AMX obéit au modèle de Freundlich.

Références Bibliographiques

- [1] T. H. Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal*, 158, pp 129–142, 2010.
- [2] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de Magister, Université de Setif, Algérie, 2014.
- [3] G. Amimer, S. Kedadouche, Adsorption seule 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.
- [4] F. Boudrahem, S. Ziani, F. Aissani-Benissad, Application of response surface methodology based on central composite design for optimization of yellow bezacryl sorption on shoe soles waste, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, DOI 10.1002/ep.
- [5] H. R. Pouredal, N. Sadegh, Effective Removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, 11, pp 64-73, 2014.
- [6] D. Zhanga, J. Yin, J. Zhaoc, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, pp 1504–1512, 2015.
- [7] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation, *Environmental Technology*, 27, pp 183–192, 2006.
- [8] W. A. Khanday, B. H. Hameeda, Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption, *Fuel*, 215, pp 499–505, 2018.
- [9] 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.
- [10] H. Ruiming, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation, *Journal of Molecular Liquids*, 247, pp 171–181, 2017.

[11] H. Mansouri, R. J. Carmona, A. G. Berenguer, S. S. Najara, A. Ouederni, O. Ania, Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, pp 252–260, 2015

[12] 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

[13] P. Cardiano, F. Crea, C. Foti, O. Giuffré, S. Sammartano, Potentiometric, UV and ^1H NMR study on the interaction of Cu^{2+} with ampicillin and amoxicillin in aqueous solution, 301, pp 46-301, 2017.

[14] L. Limousy, I. Ghouma, A. Ouederni, M. Jeguirim, Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, *Process Engineering for Pollution Control and Waste Minimization*, 24, pp 9993–10004, 2017

Ce travail effectué au niveau du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira, avait pour objectif d'éliminer, par un charbon actif commercialisé (CC), deux molécules d'antibiotiques couramment utilisées en médecine humaine et vétérinaire : la tétracycline (TC) et l'amoxicilline (AMX), qui sont par ailleurs classées dans la gamme des polluants émergents.

Au cours de cette étude, nous avons adapté la méthode des plans d'expériences afin de pouvoir trouver une relation fiable qui lie la réponse mesurée aux facteurs étudiés. A cet effet, nous avons utilisé les plans factoriels complets à deux niveaux (2^k) dans le but de concevoir des modèles mathématiques synergiques de premier degré qui, traduisent l'évolution du taux d'élimination ou d'adsorption (réponse y_i) de chacun de ces polluants par le charbon commercialisé en fonction des paramètres opératoires étudiés (facteurs), à savoir : le pH de la solution à traiter (x_1), la concentration initiale en polluants (x_2) et la masse utilisée de charbon commercialisé (x_3).

La validation par les tests statistiques (ANOVA), des modèles prédits obtenus pour chaque polluant après expérimentation, confirme que ces derniers interprètent et simulent parfaitement le phénomène d'adsorption étudié ($\approx 100\%$). Néanmoins, l'analyse et l'exploitation de ces deux modèles nous a permis de mettre en relief les constatations suivantes :

- dans le cas de la TC, le taux d'adsorption est lié modérément au pH de la solution ($b_{1(TC)} = +3,367$) et fortement à la masse de CC utilisée ($b_{3(TC)} = -17,114$). L'effet de la concentration de la TC n'est pas aussi important ($b_{2(TC)} = +0,692$). Ainsi, l'augmentation de pH engendre une augmentation systématique du taux d'adsorption contrairement à la masse de CC qui, elle témoigne un effet néfaste à des quantités élevées. Par ailleurs, l'influence combinée de deux facteurs à la fois, en abstraction du troisième illustre des interactions entre pH-[TC]₀ ($b_{12} = -5,021$) et entre [TC]₀-mcc ($b_{23(TC)} = -2,412$) ;
- dans le cas de l'AMX, le taux d'adsorption est lié modérément au pH de la solution ($b_{1(AMX)} = +1,201$) et à la concentration de l'AMX ($b_{2(AMX)} = +2,782$) mais fortement à la masse de CC ($b_{3(AMX)} = +15,276$). Ainsi, l'augmentation de ces trois paramètres favorise l'adsorption de l'AMX. En revanche, le modèle enregistre des interactions entre pH- mcc ($b_{13} = +1,809$) et entre [TC]₀-mcc ($b_{23(TC)} = -0,490$) ;

- il est possible de cerner une plage optimale approximative des paramètres opératoires influant sur le taux d'adsorption sans passer, au préalable, par le modèle de second ordre.

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 :

- quel que soit le polluant étudié, l'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint au bout des cinq premières minutes ;
- la quantité de polluant adsorbé par le charbon commercialisé augmente lorsque le pH de la solution et la concentration en polluant augmentent. Cependant, dans le cas de l'adsorption de la TC, il est préférable de travailler avec des masses de CC faibles contrairement à l'adsorption de l'AMX qui est favorisée à des masses de CC élevées,
- la cinétique d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC répond davantage au modèle du pseudo second ordre ($R^2 > 0,99$) ;
- la modélisation des isothermes d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC a montré que le modèle qui décrit mieux le phénomène étudié et celui de Freundlich.

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 d'autres molécules médicamenteuses ou colorantes ;
- étude de l'effet d'autres paramètres comme la vitesse d'agitation, la température, la force ionique et la compétition entre les molécules ;
- utilisation d'autres modèles des plans d'expériences afin de pouvoir pousser l'étude dans le sens de l'optimisation (plans composites centrés, plan de Doehlert, plan Box-Behnken ...etc.

9Table de la loi 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	19,5	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

Table de Student

Unilatéral Bilatéral	0,01 0,20	0,05 0,10	0,025 0,05	0,01 0,02	0,005 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

Résumé

L'objectif principal de cette étude est la modélisation par un plan factoriel complet à deux niveaux du procédé d'adsorption de deux polluants émergents, à savoir l'amoxicilline (AMX) et la tétracycline (TC) sur le charbon actif commercialisé dans un réacteur agité fermé. A cet effet, les modèles mathématiques élaborés, qui interprètent le taux d'adsorption de l'AMX et la TC en fonction des conditions opératoires, ont conduit à des équations de premier degré qui nous ont permis de détecter l'effet linéaire de chacun des paramètres influents ainsi que leurs éventuelles interactions.

L'étude cinétique a révélé que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 5 min de contact de l'AMX et de la TC avec le charbon commercialisé et que, quel que soit la molécule, la vitesse du process est régit par le modèle du pseudo second ordre et par la diffusion intra particulaire. La modélisation des isothermes d'adsorption de l'AMX et de la TC par le charbon commercialisé répond mieux au modèle de Freundlich ($R^2 = 0,999$).

Mots clés : Tétracyclines, amoxicilline, adsorption, charbon actif, plans d'expériences, plans factoriels complets à deux niveaux

Abstract

The main objectives of this work were to study, in batch reactor, the removal of two emerging pollutants, namely amoxicillin (AMX) and tetracycline (TC), from aqueous solution using an activated carbon as adsorbent and to investigate the individual and interactive effects of the initial concentration of pollutant, adsorbent dosage, and pH of solution on the adsorption response by using full 2^k factorial design at tow levels.

The experimental results and statistical analysis approved that first order model can adequately represent the experimental data at 95% confidence level, and 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 and it is controlled by the intra-particle diffusion model. Langmuir adsorption isotherm gave a satisfactory fit of the equilibrium data ($R^2 = 0,999$).

Key words : Tetracyclines, amoxicillin, adsorption, activated carbon, experimental design, full 2^k factorial design

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو نمذجة العوامل الخارجية المؤثرة على عملية ادمصاص الأموكسيسيلين (AMX) والتتراسيكلين (TC) على الفحم التجاري في مفاعل مغلق باستعمال تصاميم تجريبية متبعة على أساس التغيير في المستويين الأدنى و الأعلى للعوامل المدروسة. لهذا الغرض، النماذج الرياضية المفضلة التي تفسر معدل ادمصاص (AMX) و (TC) وفقا للعوامل المؤثرة، بينت بأن المعادلات من الدرجة الأولى هي التي تفسر هذه الظاهرة. دراسة هذه المعادلات مكنتنا من اكتشاف تأثير كل عامل على حدى و أيضا على بعضهما البعض .

كشفت الدراسة الحركية أن توازن الادمصاص قد تم التوصل إليه بعد 5 دقيقة من تلامس كل من AMX و TC مع الفحم التجاري ، وبغض النظر عن الجزيء المدروس، فإن التحكم في سرعة العملية يتم من خلال نموذج شبه الدرجة الثانية المرفوق بانتشار الجسيمات TC و AMX داخل جسيم على الفحم التجاري. إن نمذجة إيزوترم ادمصاص AMX و TC بواسطة الفحم التجاري ملائمة أكثر لنموذج فريندليش ($R^2 = 0,99$) .

الكلمات الدالة : التتراسيكلين، أموكسيسيلين، ادمصاص، الفحم المنشط، التصاميم التجريبية، الخطط كاملة من مستويين.

