

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Génie de l'Environnement

Mémoire
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
Master

Domaine : Sciences et Technologies Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

M^{elle} Haddour Fairouz & M^{elle} Benkerrou Lamia

Thème

Elimination de la tétracycline par adsorption sur un charbon actif préparé à partir d'un mélange de déchets : marc de café et coquilles de noyaux d'abricot

Soutenue le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	
Mme AISSANI Farida	Professeur	Université de BEJAIA	Présidente
Mr BOUDRAHEM Farouk	Professeur	Université de BEJAIA	Examineur
Mme KHENNICHE Lamia	MCA	Université de BEJAIA	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

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 promotrice, Madame Lamia KHENNICHE, 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 au Professeur F.AISSANI pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant le jury de ce mémoire. Nous tenons également à remercier le Professeur F.BOUDRAHEM pour 'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail avec enthousiasme et de faire partie de ce jury.

Nous tenons à remercier aussi Mme K.MADI, Mr I.YAHIAOUI pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs amabilités.

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...

Dédicace

Je dédie ce 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 frères

«Djamel, Youcef, Abed-el-karim, Younes, kheireddine »

Ma très chère sœur « Linda»

Mes belles sœurs « Nassima, Mounia, Salma et Saida »

Mes nièces et mes neveux

«Ahlem, Tiriza, Farah, Ritadj, Asma, Yasmine, Imen,

Zineddine, Ayoub, Adem, mahdi »

A ma camarade Benkerrou Lamia et sa famille.

Tous les enseignants de la spécialité de Génie des procédés.

Toutes mes amies

Tous les gens que j'aime et qui m'aiment.

FAIROUZ

Dédicace

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A la mémoire de mes grands-parents.

A mes très chers frères « Rafik » et « Massyl ».

A ma très chère sœur « Rosa ».

A mes oncles et mes tantes.

A toute ma famille.

A mon cher ami « Aimad ».

A toute mes amies et mes collègues le long de mes études et surtout mes très chères « Lamia », « Nabila », « Salma », « Wassou » et « Bouchra » je ne peux vous remercier assez pour votre véritable amitié.

A ma camarade Haddour Fairouz et toute sa famille.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Lamia



SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie I : Généralités sur les produits pharmaceutiques et le procédé d'adsorption.....	3
I.1. Problématique des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	3
I.2. Le devenir des antibiotiques se trouvant dans l'environnement perçu par certains chercheurs.....	3
I.3. Tétracycline.....	4
I.4. Cadre réglementaire pour la gestion des rejets des polluants d'origine pharmaceutique.....	7
I.5. Petit historique sur le phénomène d'adsorption.....	7
I.6. Définition du processus d'adsorption.....	7
I.6.1. Adsorption physique.....	8
I.6.2. Adsorption chimique.....	8
I.6.3. Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	8
I.6.3.1. Facteurs liés à l'adsorbant	8
I.6.3.2. Facteurs liés à l'adsorbat	8
I.6.3.3. Les conditions opératoires.....	9
I.6.4. Cinétique d'adsorption.....	9
I.6.4.1. Modèle de pseudo- premier ordre.....	10
I.6.4.2. Modèle de pseudo-second d'ordre.....	10
I.6.4.3. Le modèle de diffusion intra particulaire.....	11
I.6.5. Equilibre d'adsorption - isothermes d'adsorption.....	11
I.6.5.1. Isotherme de type <i>L</i> (<i>Langmuir</i>).....	12
I.6.5.2. Isotherme de type <i>S</i> (<i>Sigmoïde</i>).....	12
I.6.5.3. Isotherme de type <i>H</i>	13
I.6.5.4. Isotherme de type <i>C</i>	13

I.6.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	12
I.6.6.1. Modèle de Langmuir.....	13
I.6.6.2. Modèle de Freundlich.....	15
I.7. Adsorbants.....	16
I.7.1. Définition.....	16
I.7.2. Les types d'adsorbants.....	16
a. Les argiles.....	16
b. Les zéolithes.....	16
c. Les alumines activées.....	17
d. Les gels de silice.....	17
e. Le charbon actif.....	17
I.8. Procédés de fabrication du charbon actif.....	18
I.9. Noyaux d'abricot et le charbon actif.....	18
I.10. Marc de café et le charbon actif.....	20
I.11. Domaines d'utilisations du charbon actif.....	21
I.12. Caractéristiques du charbon actif.....	22
I.12.1. Propriétés texturales.....	22
I.12.2. pH du point de charge zéro.....	24
I.12.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	24
I.13. Le charbon actif ferromagnétique.....	24
Partie II : Plans d'expériences.....	25
II.1. Introduction.....	25
II.2. Définition des plans d'expériences.....	25
II.3. Objectif et principe des plans d'expériences.....	26
II.4. Avantages des plans d'expériences.....	26
II.5. Types des plans d'expériences.....	27
II.6. Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k).....	27
II.6.1. Détermination de l'équation du modèle.....	29
II.6.2. Analyse statique.....	29
II.6.2.1. Vérification de la signification des coefficients.....	29
a. Cas où chaque essai est répété m fois.....	29
b. Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois.....	30
II.6.2.2. Validation du modèle.....	30
a. Recherche de biais du modèle.....	31
b. Test de signification de la régression.....	31
II.6.2.3. Coefficient de régression.....	31
II.6.2.4. Analyse des résidus.....	32

II.7. Plans composites centrés.....	32
II.7.1. Propriétés des plans composites.....	32
a. Modèle mathématique postulé.....	32
b. Matrice de calcul.....	33
c. Critères d'optimalité.....	33
Références bibliographiques	

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits chimiques utilisés.....	35
II.2. Préparation et caractérisation de charbon actif utilisé.....	36
II.2.1. Origine du précurseur.....	36
II.2.2. Préparation du charbon actif.....	36
II.3. Caractérisation des charbons préparés.....	36
II.3.1. Détermination du pH de point de charge zéro (pH_{pzc}).....	36
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
II.4. Méthodes et appareils de mesure.....	37
II.4.1. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV-visible.....	37
II.4.2. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	38
II.4.3. Mesure de pH des solutions préparées.....	39
II.4.4. Mesure de la conductivité de l'eau de lavage du charbon préparé.....	39
II.5. Etude du processus d'adsorption de la tétracycline sur le charbon actif.....	39
II.5.1. Procédure expérimentale.....	39
II.5.2. Calcul de la quantité adsorbée.....	40
II.5.3. Rendement d'adsorption.....	40
Références bibliographiques	

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Caractéristiques des charbons actifs préparés.....	41
1. pH de point de charge zéro (pH_{pzc}).....	41
2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	43
III.2. Modélisation par les plans d'expérience.....	42
III.2.1. Elaboration du modèle.....	42
III.2.1.1. Elaboration du modèle de premier degré (plan factoriel complet à deux niveaux).....	43

III.2.1.2. Détermination de l'équation du modèle.....	43
III.2.1.3. Calcul des coefficients du modèle.....	45
III.3.1.4. Analyse statistique de l'équation de régression.....	45
III.3.1.5. Validation du modèle.....	47
III.3. Optimisation.....	50
III.3.1. Surfaces de réponses et courbes iso-réponse	50
III.3.2. Validation du modèle par l'expérience.....	54
Références bibliographiques	
Conclusion.....	55

Liste des figures
Chapitre I
Etude bibliographique

Figure I.1. Structure chimique de la tétracycline (a) et spéciation de la tétracycline (TC) en fonction du pH (b).....	5
Figure I.2. Schéma de l'adsorption de polluants sur la surface d'un charbon actif.....	7
Figure I.3. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	9
Figure I.4. Les différentes courbes des isothermes d'adsorptions.....	12
Figure I.5. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	14
Figure I.6. Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage.....	20
Figure I.7. Dimensions de pores pouvant existés dans un charbon actif.....	22
Figure I.8. Types de pores.....	23
Figure I.9. Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieux aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou de séparateur magnétique.....	24
Figure II.1. Système de la boîte noire.....	26
Figure II.2. Variables centrées réduites.....	28
Figure II.3. Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k=2$).....	32

Chapitre II
Matériels et méthodes

Figure II.1. Le pH mètre utilisé.....	37
Figure II.2. Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.....	38
Figure II.3. Courbe d'étalonnage en TC (mg/L).....	39
Figure II.4. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	40

Chapitre III

Résultats et discussions

Figure III.1. Spectre infrarouge du charbon préparé.....	41
Figure III.2. Diagramme des résidus.....	48
Figure III.3. Interaction entre la concentration initiale et le pH.....	49
Figure III.4. Interaction entre la concentration initiale et la masse du charbon.....	49
Figure III.5. Interaction entre le pH et la masse du charbon.....	50
Figure III. 6. Surface de réponse dans le pH –masse du charbon ($C_0 = 16.14\text{mg/L}$).....	51
Figure III.7. Courbe iso-réponse dans le pH –masse du charbon ($C_0=16.14\text{mg/L}$).....	52
Figure III.8. Surface de réponse dans la concentration initiale et la masse du charbon (pH= 4.5).....	52
Figure III.9. Courbe iso-réponse dans la concentration initiale et la masse du charbon (pH= 4.5).....	53
Figure III.10. Surface de réponse dans la concentration initiale et le pH ($C_{\text{charbon}} = 1.24 \text{ g/L}$).....	53
Figure III.11. Courbe iso-réponse dans la concentration initiale et le pH ($C_{\text{charbon}} = 1.24\text{g/L}$).....	54

Liste des tableaux

Chapitre I

Etude bibliographique

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques de TCs.....	6
Tableau I.2. Composition élémentaire du marc de café.....	20
Tableau II.1. Matrice des expériences.....	28
Tableau II.2. Valeurs de ω et n_0 de selon les propriétés recherchées pour le plan composite.....	34

Chapitre II

Matériels et méthodes

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....	35
Tableau II.2. Tableau résume les valeurs de λ_{\max} et ϵ de la tétracycline.....	39

Chapitre III

Résultats et discussions

Tableau III.1. Groupements fonctionnels correspondants au spectre infrarouge des charbons préparés.....	42
Tableau III.2. Valeurs des paramètres à différents niveaux.....	43
Tableau III.3. Matrice du plan factoriel complet (2^k).....	44
Tableau III.4. Matrice des essais au centre du domaine.....	44
Tableau III.5. Coefficients du modèle.....	45
Tableau III.6. Valeurs de t_j	46

Liste des abréviations

TC : Tétracycline.

pKa : Constante d'acidité.

CA : charbon actif.

CAF : charbon actif ferromagnétique.

pH_{pzc} : pH point zéro charge.

APE : Le module de déviation relative.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

NA : Noyau d'abricot.

MC : Marc de café.

C₀ : Concentration initiale.

IN : indice d'iode.

Abs : Absorbance

b₀ : Terme constant de l'équation de régression

b_j : Effets linéaires

b_{uj} : Effets d'interaction

b_{jj} : Effets quadratiques

C : Concentration molaire de la solution

C_{jj} : Éléments de la diagonal de la matrice de dispersion

f (n₀ - 1) : Nombre de degrés de liberté

HCl : Acide chlorhydrique

K : Nombre de facteurs

l : Nombre de coefficients significatif

M : Nombre de répétitions pour chaque essai

N : Nombre d'expériences

NaCl : Chlorure de Sodium

n₀ : Essais au centre du domaine

N_f : Nombre d'essais du plan factoriel

N₀ : Nombre d'essais en étoiles

NaOH : Hydroxyde de sodium

pH : potentiel d'hydrogène

R : Rendement

R² : Coefficient de régression

\bar{R}^2 : Valeur corrigé du coefficient de régression multiple

S_t² : Variances de sondage

S_{rep}² : Variance de reproductibilité

S_{b_j} : L'écart quadratique moyen

S_{rés}² : Variance résiduelle

t : temps

T : Température

UV. Visible : Ultra-Violet Visible

V : Volume

x_i : Facteurs ou variables codées d'entrée du système

[X^T X]⁻¹ : Matrice inverse de la matrice [X^TX]

[X] : Matrice des variables indépendantes

y : Réponse expérimentale

Y : Réponse du système

ŷ : Valeur prédite par le modèle

z₁ : Facteur contrôlé (variable réelle)

z₁[°] : Variable réelle correspondant au centre du plan ou parfois niveau fondamental.

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j

Z_{min} : Valeur minimale de la variable réelle

Z_{max} : Valeur maximale de la variable réelle

Z_j : exprimés en variables centrées réduites

ω : distance

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

ε : Coefficient d'extinction

λ : Longueur d'onde

ω : Vitesse d'agitation



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la pollution de l'environnement est devenue de plus en plus importante pour ne pas dire incontrôlable. 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 fait, la pollution concerne 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 et ce après ingestion [3].

Les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain, de l'agriculture et surtout de 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 faibles concentrations, est devenue une réalité qui continue à susciter l'intérêt de plusieurs organismes ; les chercheurs, les 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, pour en citer quelques-uns à titre d'exemple : la filtration membranaire, la précipitation chimique, les boues activées, la photo-catalyse 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. Ce procédé est reconnu 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).

Les charbons actifs sont des adsorbants très sollicités en raison de leurs grandes performances 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]. Ils sont plus attrayants lorsque leur coût est réduit en valorisant des déchets pour être utilisés comme précurseur.

Intéressées par cet axe de recherche, nous nous sommes focalisées, dans le présent travail, sur l'étude de l'effet de quelques paramètres ayant une influence sur le procédé d'adsorption de la tétracycline par un charbon actif préparé à partir d'un mélange de déchet, à savoir le marc de café et la

coquille de noyau d'abricot. 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 cet antibiotique en un minimum d'essais.

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

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le charbon actif, l'adsorption et quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination des molécules organiques et inorganiques sur des charbons actifs préparés à partir de déchets de marc de café et la coquille de noyau d'abricot. Nous avons également introduit des notions fondamentales relatives aux plans d'expériences, en mettant l'accent sur le plan factoriel complet et le plan composite centré pour déterminer l'équation du modèle décrivant le processus d'adsorption et déterminer les valeurs optimales des facteurs étudiés.

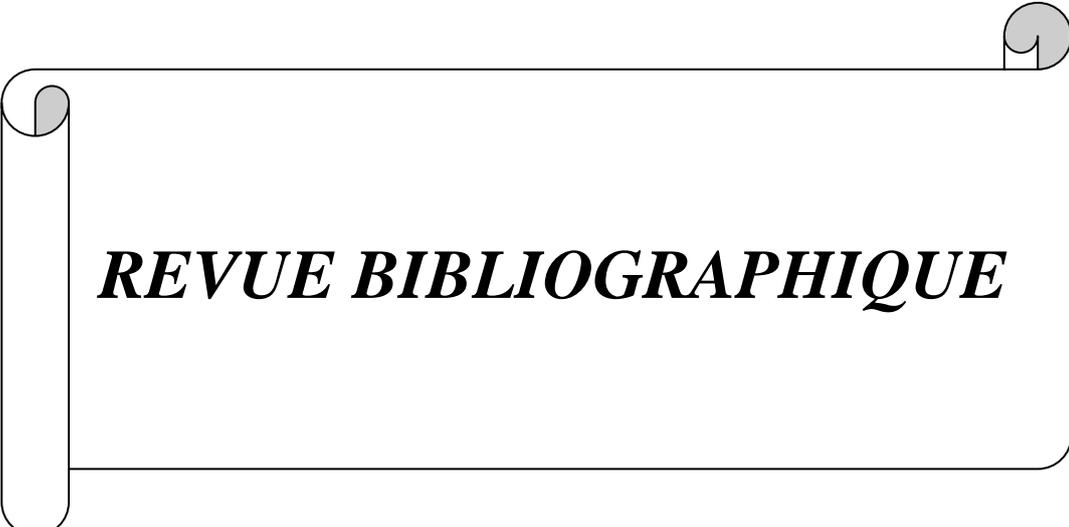
Le deuxième chapitre porte sur la description du protocole de préparation de charbon actif à partir des déchets choisis ainsi que les techniques de caractérisation utilisés pour déterminer quelques caractéristiques physico-chimiques du matériau testé. La procédure expérimentale de mise en œuvre des expériences d'adsorption de la tétracycline sur le charbon testé a également été décrite.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation de l'adsorption de la tétracycline par le charbon actif préparé à partir du mélange marc de café et coquille du noyau d'abricot en utilisant la technique des plans d'expériences. Il expose toutes les étapes suivies lors de l'élaboration du modèle de 1er degré et toutes les interprétations adaptées pour les valider et les exploiter.

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

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 (2009) 803–814.
- [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).



REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I

Généralités sur les produits pharmaceutiques et le procédé d'adsorption

I.1. Problématique des produits pharmaceutiques dans l'environnement

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 certains nombres 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[2]. Ainsi, la présence de résidus des produits médicamenteux ; 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 [1, 3,4]. 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 [4]. 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 [5].

I.2. Le devenir des antibiotiques se trouvant dans l'environnement perçu par certains chercheurs

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. 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. La présence des antibiotiques à usage humaine et vétérinaire dans l'écosystème aquatique est devenue un problème écologique sérieux. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces antibiotiques par des voies de traitement biologique ou physico-chimique [6]. Selon plusieurs auteurs [7] les antibiotiques ne peuvent pas être éliminés efficacement à l'aide des procédés de traitement de l'eau classique, tels que la coagulation, floculation, la sédimentation et la filtration (seulement 5%). D'autre part, bien que l'oxydation avancée puisse convertir les molécules d'antibiotiques en composés simples, voire même les minéraliser complètement, ces procédés sont très

couteux [8] et difficiles à maintenir pour l'élimination totale de composés comprenant des antibiotiques à l'échelle industrielle. Plusieurs auteurs [9,10] s'accordent à dire que le procédé d'adsorption est très efficace, simple à concevoir et à utiliser et il est relativement peu couteux et non affecté par la toxicité potentielle comme pour les processus à base biologique. L'efficacité du procédé dépend fortement du type d'adsorbant, des propriétés de l'adsorbant et de la composition du flux à traiter [11] les adsorbants les plus largement rapportés par plusieurs auteurs [7,12] pour l'élimination des antibiotiques sont les charbons actifs, les résines échangeuse d'ions, la bentonite, biosorbants ...etc.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à la classe des antibiotiques et plus précisément à la molécule de tétracycline.

I.3. 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 [13,4]. Sa structure générale est présentée sur la **figure I.1**.

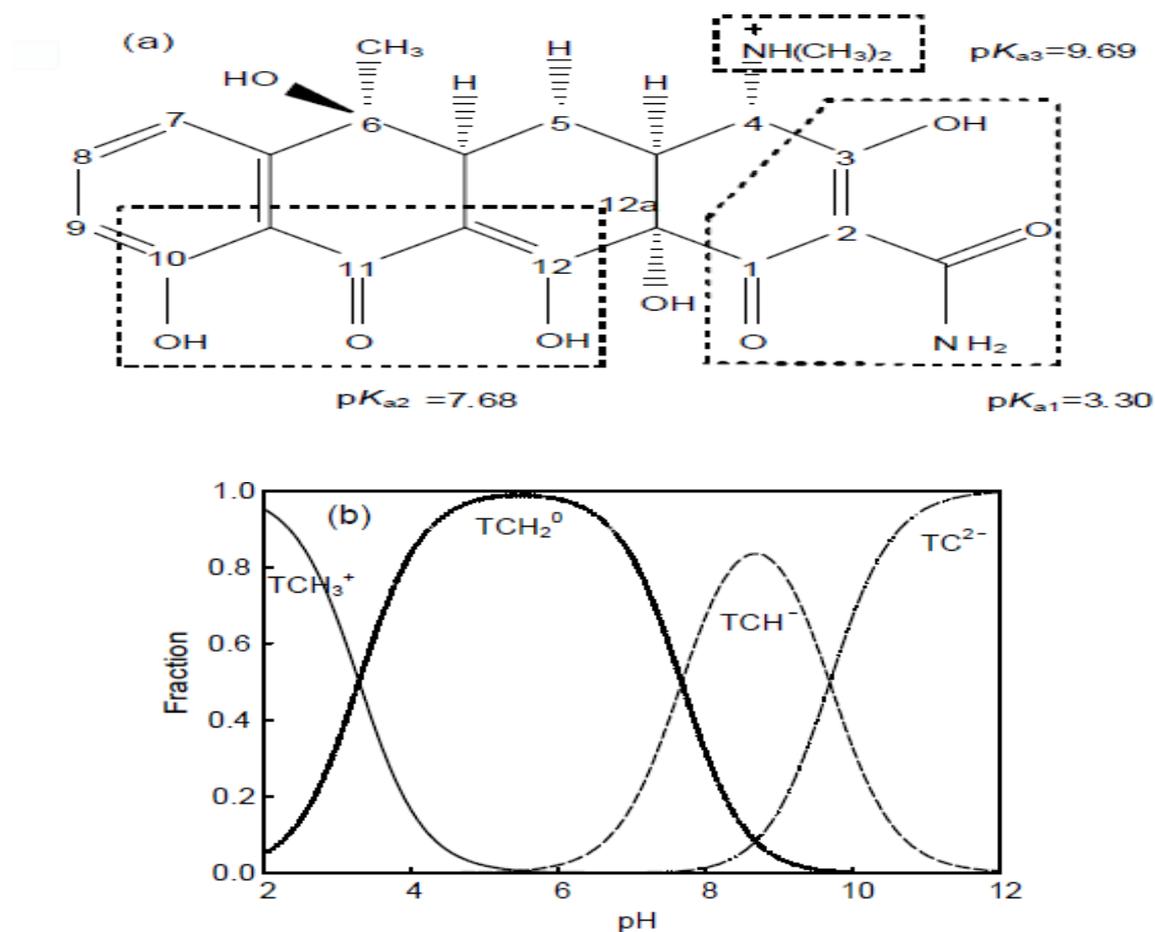
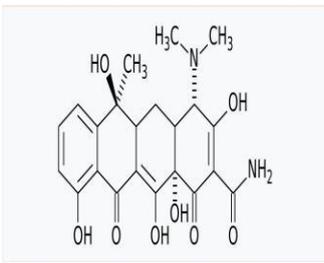
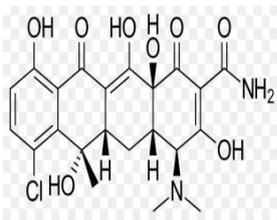


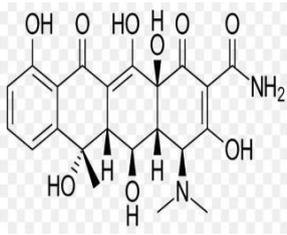
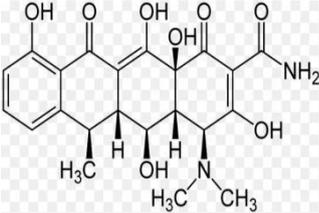
Figure I.1. Structure chimique de la tétracycline (a) et spéciation de la tétracycline (TC) en fonction du pH (b)[14].

La tétracycline est un produit soluble qui, en milieu neutre ou basique, se présente sous forme anionique avec différents pKa : $pK_{a1} = 3,3$; $pK_{a2} = 7,7$; $pK_{a3} = 9,7$ [15]. 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 [16].

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 varie entre 1 et 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ et sont ainsi très proches des concentrations environnementales moyennes de tétracyclines mesurées dans l'eau de surface (1 $\mu g \cdot L^{-1}$ aux États-Unis) [17].

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques de TCs[18].

Molécules	Formule brute	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pka
Tétracycline (TC)	$C_{22}H_{24}N_2O_8$		444,43 g/mol	/	$pK_{a1}=3,3$ $pK_{a2}=7,7$ $pK_{a3}=9,7$
Chlortétracycline	$C_{22}H_{23}ClN_2O_8$		478,88 g/mol	2,31 g/L	$pK_{a1}=3,3$ $pK_{a2}=7,4$ $pK_{a3}=9,3$

Oxytétracycline	$C_{22}H_{24}N_2O_9$		460,434 g/mol	0,2 g/l	$pka_1=3,3$ $pka_2=7,7$ $pka_3=9,7$
Doxycycline	$C_{22}H_{24}N_2O_8$		444,4 g/mol	/	$pka_1=3,3$ $pka_2=7,4$ $pka_3=9,3$

I.4. Cadre réglementaire pour la gestion des rejets des polluants d'origine pharmaceutique

L'impact environnemental des médicaments est déjà pris en considération dans la réglementation européenne existante ou en préparation pour les autorisations de mise sur les 43 marchés des médicaments à usage humain ou vétérinaire. Néanmoins, cette réglementation n'envisage pas toutes les conséquences écologiques, notamment à long terme, des rejets de résidus de ces substances médicamenteuses et de leurs métabolites. A l'heure actuelle il n'existe aucune norme gouvernementale imposant des limites de concentrations d'antibiotiques dans les eaux naturelles [19].

I.5. Petit historique sur le phénomène d'adsorption

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensable. En 1777, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [20].

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par Kayserpour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme "adsorption" qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [21].

Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface; ce phénomène constitue "l'adsorption" [22].

I.6. Définition du processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules en phase fluide appelés l'adsorbats sur une surface solide appelé adsorbant. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation (**figure I.2**). Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes [23].

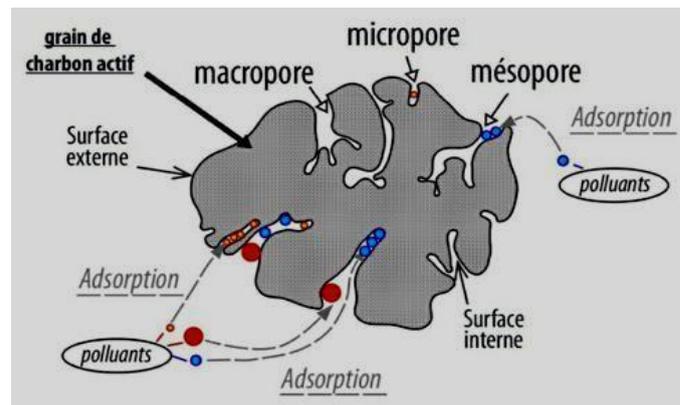


Figure I.2. Schéma de l'adsorption de polluants sur la surface d'un charbon actif [23].

Selon la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.6.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions comme les zéolithes ou présentant des groupements fonctionnels de surface comme les charbons actifs. Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie, inférieure à 40 kJ.mol^{-1} , elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [24].

I.6.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption puisqu'elle est comprise entre 100 et 400 kJ.mol^{-1} . Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif [24,25].

I.6.3. Les facteurs influençant sur l'adsorption [26]

Le processus d'adsorption est affecté par les caractéristiques de l'adsorbant, d'une part et des propriétés de la molécule à éliminer d'autre part. Les conditions opératoires ont également une grande contribution dans le déroulement du procédé. Parmi ces facteurs, on distingue :

I.6.3.1. Facteurs liés à l'adsorbant

- La nature des groupements fonctionnels de surface [27] ;
- La texture (surface et distribution des pores) qui dépend de la nature du précurseur utilisé pour la préparation du charbon actif et du mode d'activation [27].

I.6.3.2. Facteurs liés à l'adsorbat

- Sa masse moléculaire ;
- sa polarité ;
- la taille de la particule ;
- sa solubilité.

I.6.3.3. Les conditions opératoires

Il s'agit des conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus. On notera que les plus influents sont [9,27] :

- le pH du milieu ;
- les concentrations en adsorbant et adsorbat ;
- la température ;
- le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- la vitesse d'agitation ;
- existence d'espèces compétitives pour les mêmes sites actifs d'adsorption (cas des mélanges).

I.6.4. Cinétique d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels. Quatre étapes peuvent être distinguées :

1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;

2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;

3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;

4/- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [28].

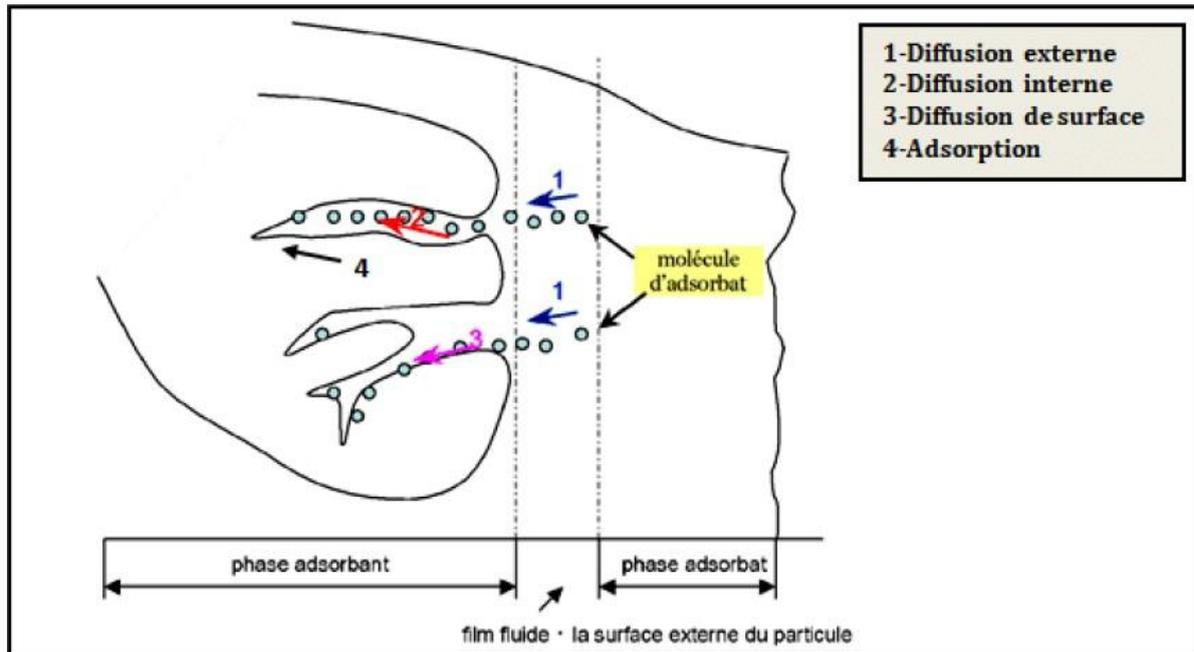


Figure I.3. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [28].

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un solide en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier la ou les étapes contrôlant la vitesse de processus. Trois étapes limitantes sont généralement considérées dans la littérature :

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant (diffusion externe)
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs (diffusion interne)
- La réaction d'adsorption elle-même.

Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, etc[29].

I.6.4.1 Modèle de pseudo- premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant (t) et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, le processus est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit [29] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

q_e, q_t : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps (t). k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

En appliquant les conditions limites $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t= t$, puis en intégrant l'équation nous obtenons :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

La constante de vitesse k_1 , et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e), peuvent être obtenues, respectivement, à partir de la pente et de l'interception entre $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

I.6.4.2 Modèle de pseudo-second d'ordre

De nombreux auteurs ont également utilisé ce dernier modèle pour déterminer la cinétique d'adsorption de paracétamol en utilisant différents adsorbants. Ce modèle est représenté par la formule suivante [29] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

q_e, q_t : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t.

k_2 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre (g/mg.min).

En séparant les variables et en intégrant l'équation aux conditions limite, $t=0, q_t = 0$ et $t=t, q_t=q_t$; on obtient l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

On peut déterminer les valeurs de k_2, q_e en traçant la courbe de t/q_t en fonction de t.

I.6.4.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [29] :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + \delta$$

Où :

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g min}^{1/2}$) ;

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

δ : valeur liée à l'épaisseur de la couche limite ;

t : temps (min).

La constante k_{int} est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.6.5. Equilibre d'adsorption - isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbat ainsi que les conditions opératoires.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité du soluté adsorbée sur le solide en fonction de concentration à l'équilibre si l'adsorbat en phase liquide, ou en fonction pression à l'équilibre si l'adsorbat en phase gazeuse.

La quantité adsorbée du soluté est calculée en utilisant la relation suivant [30]:

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

Avec:

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

V: volume de solution (ml)

m: Masse de l'adsorbant (g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

Le majeur intérêt de l'isotherme d'adsorption est la possibilité de donner des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...etc.

La classification de Giles et al. [31] est la plus connue. Quatre classes principales sont identifiées, elles sont basées sur la configuration de la partie initiale de l'isotherme : classe S (*Sigmoïde*), L (*Langmuir*), H (*Haute affinité*) et C (*Partition constante*) (**figure I.4**). Les sous groupes sont reliés au comportement du système aux concentrations élevées.

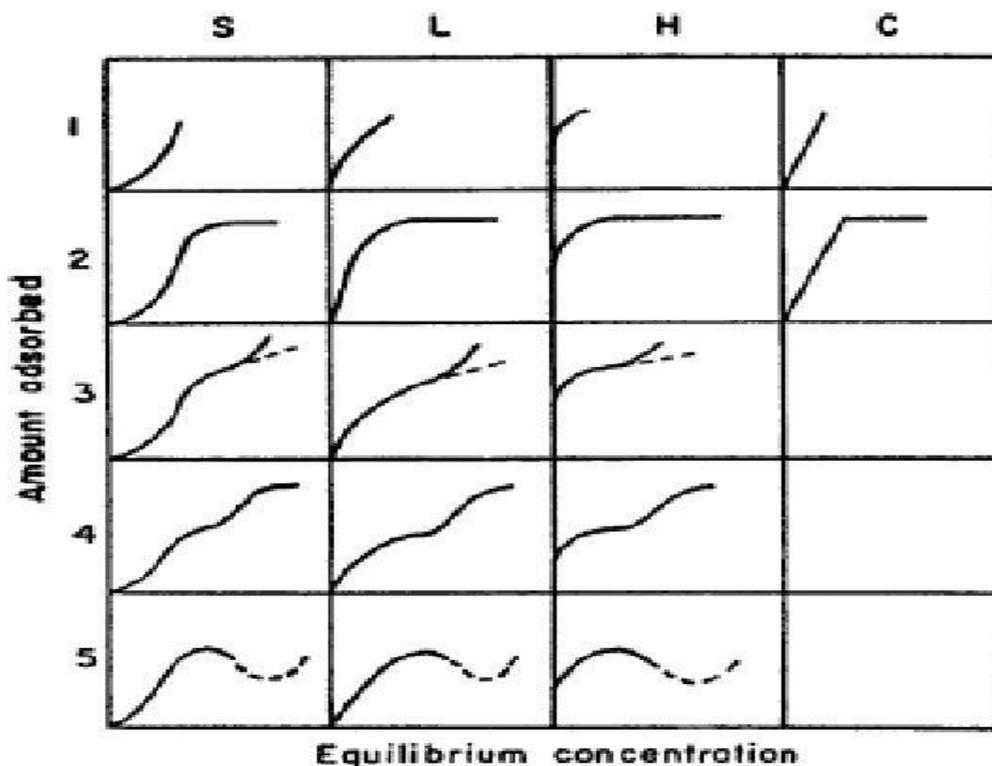


Figure I.4. Les différentes courbes des isothermes d'adsorptions[31].

I.6.5.1. Isotherme de type *L* (*Langmuir*)

Le type *L* indique l'adsorption bi-fonctionnelle[32]. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Donc elle présente aux faibles concentrations de la solution, et une concavité tournée vers le bas, elle est aussi caractérisée par de faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées (**figure I.4**).

I.6.5.2. Isotherme de type *S* (*Sigmoïde*)

C'est la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés, elle présente aux faibles concentrations de la solution une concavité tournée vers le haut. Dans la plupart du temps décrit une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant-adsorbat.

La courbe Sigmoïde présente un seul point d'inflexion (**figure I.4**).

I.6.5.3. Isotherme de type *H*

Ce type d'isotherme révèle que les interactions entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont très fortes. Elle représente un cas extrême du type *L* où la pente initiale est très élevée (**figure I.4**). Le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

I.6.5.4. Isotherme de type *C*

Dans ce type la droite passe par l'origine (**figure I.4**), cela signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport nommé coefficient de distribution ou coefficient de partage. Enfin, elle décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant.

I.6.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante. La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun des modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter de deux à cinq paramètres. Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

I.6.6.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle décrit quantitativement la formation d'une monocouche adsorbée sur la surface externe de l'adsorbant.

Le modèle de Langmuir repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- Les sites d'adsorption sont répartis de manière uniforme sur la surface du solide ;
- L'adsorption ne donne lieu qu'à la formation d'une couche mono-moléculaire ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- Il y a équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution.

Sur la base de ces hypothèses, La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre est donnée par l'équation suivante [33] :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme de solide (mg/g).

q_m : quantité maximale du soluté adsorbée par gramme de solide nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

b : constante de Langmuir relative à l'énergie libre d'adsorption (L/mg).

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

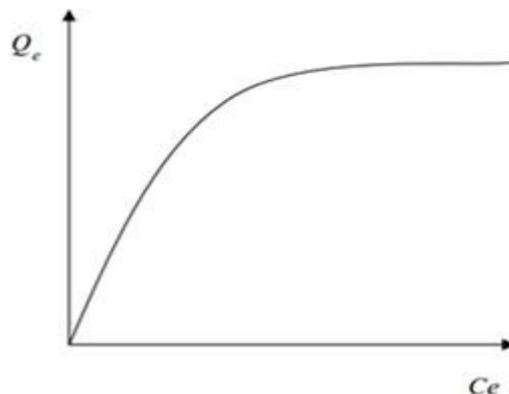


Figure I.5. Isotherme d'adsorption de Langmuir [33].

Cinq formes linéarisées de l'équation de Langmuir sont utilisées dans la littérature correspondant à

l'expression suivante : $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$

D'où :

$$1. \text{ Langmuir Forme 1 (F}_1\text{)} : \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$

$$2. \text{ Langmuir Forme 2 (F}_2\text{)} : \frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e + \frac{1}{b q_m}$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant C_e/q_e en fonction de C_e .

$$3. \text{ Langmuir Forme 3 (F}_3\text{)} : q_e = \left(\frac{-1}{b} \right) \frac{q_e}{C_e} + q_m$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant q_e en fonction de q_e/C_e .

$$4. \text{ Langmuir Forme 4 (F}_4\text{)} : \frac{q_e}{C_e} = (-b) q_e + b q_m$$

q_m et b sont déterminées à partir de la droite obtenue en portant q_e/C_e en fonction de q_e .

$$5. \text{ Langmuir Forme 5 (F}_5\text{)} : \frac{1}{C_e} = \left(\frac{1}{b q_m} \right) \frac{1}{q_e} - b$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $1/C_e$ en fonction de $1/q_e$.

Le caractère favorable de l'adsorption peut être exprimé en termes du paramètre d'équilibre sans dimension noté R_L .

$$\text{Avec } R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$$

Où b est la constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale du soluté.

Si :

$0 < R < 1$ l'adsorption est favorable ;

$R > 1$ l'adsorption est défavorable ;

$R=0$ l'adsorption est irréversible ;

$R=1$ l'adsorption est linéaire.

On remarque que R sans unité.

I.6.6.2. Modèle de Freundlich

Un modèle applicable aux solutions à faibles concentration. Ce modèle admet que l'énergie d'adsorption varie selon le site mis en jeu et donc la surface de l'adsorbant n'est pas énergiquement uniforme[33]. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- adsorption en multicouches ;
- Pas de phénomène de saturation ;
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées;
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F : constante relative à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

n : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

La forme linéaire est donnée par l'expression suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

La détermination des paramètres K_F et n se fait à partir de la droite obtenue en portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

La valeur de $1/n$ représente l'intensité d'adsorption, qui s'informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [34].

- Isotherme est linéaire de type C : $1/n = 1$.
- Isotherme est convexe de type S : $1/n > 1$ l'adsorption est défavorable
- Isotherme est concave de type L : $1/n < 1$ l'adsorption est favorable
- Isotherme de type H : $1/n \lll 1$

I.7. Adsorbants

I.7.1 Définition

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante qui n'est autre que la surface du solide par unité de masse, peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [28].

I.7.2. Types d'adsorbants

Les adsorbants peuvent être de nature minérale ou organique. Ils peuvent exister à l'état naturel ou synthétisée.

a. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbant [35].

b. Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, \text{NSiO}_2)$ ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $N \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de N et la structure cristallographique.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la structure cristallographique. Ils ont structure microporeuse fait de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbant. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$. mais, ils présentent une bonne sélectivité [35].

c. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du tri hydroxyde d'alumines $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduite à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [35].

d. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des

liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m²/g [36].

e. Le charbon actif

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux riches en carbone. Les matières premières utilisées pour fabriquer du charbon actif sont très variées. On peut notamment citer le bois, la paille, les brais de houille, les noyaux de fruits, les coquilles de noix de coco, le marc de café ou les résidus de caoutchouc. La fabrication de ce matériau poreux se réalise soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait en deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique. Le principe de cette fabrication réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation ou pyrolyse transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte [23].

❖ Type de charbon actif

Le charbon actif est disponible sous 4 formes différentes :

- Charbon actif en poudre ;
- Charbon actif en granulé
- Charbon actif en bâtonnet ;
- Charbon actif en fibre.

I.8. Procédés de fabrication du charbon actif

L'obtention du charbon actif se fait essentiellement en 3 étapes :

-1ère étape : Lavage et séchage de la matière première.

-2ème étape : Pyrolyse ou carbonisation de la matière première :

Cette étape consiste à une décomposition thermique de matières carbonées et s'effectue à des températures inférieures à 700°C sous atmosphère inerte ou sous vide [37].

Dans cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes se regroupent en réseau aromatique avec une structure en feuillet s'arrangeant d'une manière irrégulière provoquant ainsi des interstices donnant naissance à la porosité primaire du matériau carbonisé [38].

-3ème étape : L'activation :

Cette étape est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques afin d'assurer un meilleur développement des volumes des pores d'où la surface spécifique ainsi que la structure poreuse déjà créée lors de l'étape de carbonisation [39].

Cette activation permet d'éliminer les structures carbonées désorganisées.

-L'activation physique consiste en une oxydation thermique de la matière première et à ouvrir les pores bouchés par la pyrolyse (réaction avec la vapeur d'eau qui favorise une porosité aux dimensions larges [40-41] ;

-L'activation chimique compte à elle est réalisée à des températures plus basses par l'ajout d'un agent chimique (acide phosphorique, acide sulfurique, la soude...) qui permet d'ouvrir les pores et d'oxyder la surface permettant ainsi d'obtenir une surface spécifique plus importante [42].

I.9. Noyaux d'abricot et le charbon actif

L'origine des charbons actifs est à base de diverses matières, riche en matière carbonées: tels que les dérivés lignocellulosiques, des charbons minéraux et des polymères. Vue le coût économique de ces charbons industriels, plusieurs investigations sont orientées vers la préparation des charbons à partir des déchets végétaux tels que les noyaux d'olives, bois, noix de cocos, coques d'amandes, noyaux de dattes et noyaux d'abricots etc... par un traitement physique et chimique adéquat. Par conséquent, les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés industriellement pour l'élimination des composés indésirables et des gaz. Selon les statistiques de la FAO (2006-2007), l'Algérie présente un taux de 3.5 % de la production mondiale en abricots[43].

Ce précurseur est actuellement très étudié par différents chercheurs à travers le monde, notamment en Turquie, Iran, Algérie, Pakistan et la Roumanie.

Dans le travail précédent [43], l'adsorption du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du plomb (Pb) et du cadmium (Cd) qui existent dans les eaux usées industrielles sur le charbon préparé à partir des coquilles de noix, de noisette, de pistache, d'amande et de noyau d'abricot a été réalisée. Tous les coquillages ou déchets agricoles utilisés étaient broyés, tamisés à une taille définie et carbonisés dans un four. Le temps et la température de chauffage ont été optimisés à 15 min et 800 degrés °C, respectivement, pour atteindre une efficacité d'élimination maximale. L'efficacité d'élimination a été optimisée en fonction du pH initial, du débit et de la masse de l'adsorbant. L'élimination optimale s'est produite à pH 6-10, débit de 3 ml/min et 0,1 g d'adsorbant.. Les résultats ont montré que les cations étudiés de manière significative peuvent être éliminés par les sources de carbone. L'efficacité du charbon pour éliminer les cations des eaux usées réelles produites par les industries du cuivre a également été étudiée. Les résultats ont montré que non seulement ces cations peuvent être considérablement éliminés par les charbons indiqués ci-dessus, mais que l'efficacité d'élimination est également bien supérieure dans les échantillons réels. Ces résultats ont été en adoption à ceux obtenus par mélange standard des eaux usées synthétiques.

Mouni et al. [44] ont préparé un charbon actif à faible coût à base de noyaux d'abricots (ASAC) activés chimiquement avec l'acide sulfurique. Ils ont évalué cet adsorbant sur l'élimination de

Pb²⁺ en solution aqueuse. L'ASAC présente une forte capacité d'adsorption de Pb²⁺ pour des solutions de faibles concentrations en Pb²⁺.

Soleimani et al. [45, 46] ont aussi travaillé sur le noyau d'abricot d'Iran pour la rétention de l'or contenu dans les eaux usées de galvanoplastie. L'effet des paramètres tels que la masse, la granulométrie de l'adsorbant, le pH et la vitesse d'agitation du mélange sur la récupération de l'or a été étudié. Les résultats ont montré que, dans les conditions optimales de fonctionnement plus de 98 % des ions aureus ou auriques ont été adsorbés sur le charbon actif au bout de 3 h. En outre, l'or adsorbé pourrait être récupérer à partir de cet adsorbant par une méthode adéquate. Le procédé implique un contact d'un adsorbant chargé en or avec une base forte à une température ambiante, suivi par une élution avec une solution aqueuse contenant un solvant organique. Il n'a été constaté que les coquilles dures actives des noyaux d'abricots possèdent la capacité de remplacer le charbon actif commercial importé et coûteux dans les procédés d'adsorption de l'or.

Someda et al. [47] ont aussi utilisé des coquilles de noyaux d'abricot qu'ils ont carbonisé à 500°C, pour produire des adsorbants ayant une affinité quantitative permettant de piéger certains noyaux radioactifs et chimiques. L'adsorbant a montré une stabilité thermique jusqu'à 500 °C. Les spectres de diffraction RX montrent que l'adsorbant est principalement de structure amorphe. Le charbon analysé présente une teneur prédominante des centres acides à la surface avec des propriétés hydrophiles. Le point isoélectrique (pH_{PZC}) a été déterminé et vaut 4.2 ceci lui confère une nature acide de la surface adsorbante. L'adsorption du Cs⁺, Co²⁺ et Eu³⁺ sur charbon préparé a été étudié dans en solution aqueuse pour différentes variables et la capacité de sorption varie de 0.23 à 1.15 meq.g⁻¹.

I.10. Marc de café et le charbon actif

Le marc de café présente plusieurs propriétés physiques et chimiques. De ces propriétés découlent des possibilités de valorisation et d'utilisation de cette matière. Au regard des différentes utilisations possibles du marc de café, les impacts environnementaux, économiques et sociaux sont étudiés afin de pouvoir juger de la pertinence de récupérer le marc de café de manière spécifique [48].

En ce qui concerne la morphologie des grains de marc de café, la **figure I.7** illustre un grain de marc de café issu des commerces et prise par microscopie électronique à balayage.

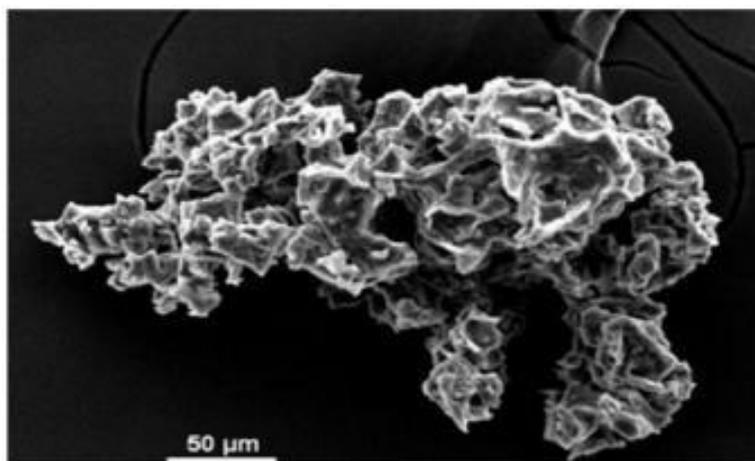


Figure I.6. Grain de marc de café commercial par microscopie électronique à balayage [48].

Le carbone est l'élément majoritaire du marc de café.

Le **tableau I.2** présente la composition élémentaire du marc de café.

Tableau I.2.Composition élémentaire du marc de café [48].

Éléments	Quantités
Carbone (C)	49,7 %
Hydrogène (H)	s.d.
Azote (N)	2,3 %
Oxygène (O)	s.d.
Ratio H/C	s.d.
C/N	22

La quantité de marc de café produite annuellement est très importante et vient s'ajouter à une grande quantité de déchets et de polluants qu'il faudrait éliminer pour préserver notre environnement.

La production de cette denrée qui ne cesse d'augmenter peut être utilisée après sa transformation en charbon actif.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à ce déchet et ont pu préparer des charbons actifs présentant des capacités d'adsorption intéressantes [49].

Boudrahem et al [50] ont préparé un charbon actif à partir de marc de café avec un taux d'imprégnation de 50% de H_3PO_4 . Ils rapportent que la capacité maximale d'adsorption de Cd (II) est de 46,95 mg /g et celle de pb (II) est de 89,28mg/g .Ils ont conclu que le charbon actif avait une meilleure performance d'adsorption sur de faibles concentrations pour les ions des métaux.

Flores et al [51] ont étudié l'adsorption de métronidazole, de diméridazole et de diatrizoate sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café et de coquilles d'amandes. Les charbons actifs obtenus à partir de résidus de café et de coquilles d'amandes sont méso-poreux. La capacité d'adsorption de métronidazole par unité de surface de charbon actif varie entre $0,91.10^{-3}$ et $4,02.10^{-3}$ mmol /M et la capacité d'adsorption de diazoate est comprise entre 0,63 et 2,70 mmol /m².

Khenniche et al. [52] ont préparé un charbon ferromagnétisé à partir du marc de café. Le charbon obtenu a servi à éliminer efficacement deux antibiotiques, puisque pour 97 et 62% d'une solution de 5mg/L de la tétracycline et la sulfaméthazine respectivement, ont été adsorbés sur 0.5 g/L de charbon à et pH acide.

I.11. Domaines d'utilisations du charbon actif [53]

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

- En catalyse ; il est utilisé pour la déchloration des eaux potables et autres liquides et aussi en tant que support catalytique ;
- En chimie ; le charbon actif est utilisé pour le traitement des effluents liquides, la décoloration du sucre et la décaféination du café ;
- En purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimique et alimentaires ;
- En purification des eaux ; celui-ci est utilisé pour le traitement des eaux potables ou industrielles ;
- En filtration ; il est utilisé dans les systèmes de filtration de l'air contaminé ainsi que les systèmes de filtrations des aquariums, filtration des eaux potables, filtres à cigarette et masques à gaz ;
- En industrie ; le charbon actif est utilisé pour l'extraction de l'or des minerais par fixation de celui-ci, le stockage de l'hydrogène ainsi que le traitement des eaux usées.

I.12. Caractéristiques du charbon actif

Les différentes caractéristiques du charbon actif sont fortement liées au type de la matière première utilisée, au type du mode d'activation, à la nature de l'agent d'imprégnation ainsi qu'aux conditions de carbonisation:

I.12.1. Propriétés texturales

La texture du charbon actif est essentiellement caractérisée par 2 paramètres [54]:

- L'aire spécifique,
- La porosité.

Ces propriétés texturales lui confèrent une capacité d'adsorption de plusieurs espèces chimiques ;

En effet, le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique ainsi qu'une distribution très variée de la taille des pores que l'on peut répartir en 3 groupes selon l'IUPAC (International Union Of pure and Applied Chemistry) (**figure I.8**) [55]:

- Les macropores : les pores de largeur supérieur 50nm ;
- Les mésopores : les pores de largeur comprise entre 2 et 50nm ;
- Les micropores : les pores de largeur inférieure à 2nm et sont aussi appelées nanopores.

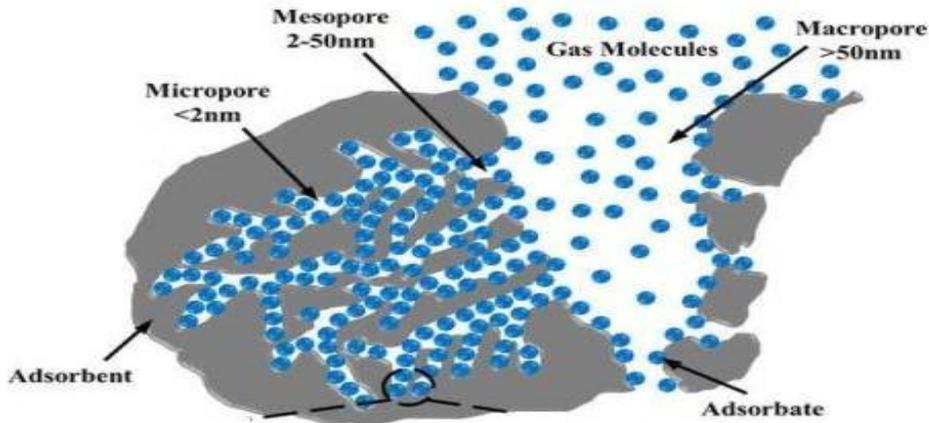


Figure I.7. Dimensions de pores pouvant existés dans un charbon actif[55].

Le mot pore vient du mot grec «poros» qui signifie passage. Ceci indique le rôle d'un pore agissant comme un passage entre les surfaces externe et interne d'un solide, permettant à la matière, telle que les gaz et les vapeurs, de passer dans, à travers ou hors du solide. Presque tous les adsorbants utilisés en catalyse ou à des fins de purification/séparation possèdent une porosité, et c'est la seule méthode pratique pour introduire des surfaces très améliorées dans un solide [56].

Quatre termes sont généralement utilisés pour décrire l'accessibilité de la porosité: (**figure I.9**) :

- Pore ouvert : un pore qui est relié à la surface externe d'un solide et permet le passage d'un adsorbat à travers le solide
- Pore fermé : un vide à l'intérieur du solide qui n'est pas relié à la surface externe et est donc isolé
- Pores de transport : ils relient différentes parties de la surface externe du solide à la microporosité interne
- Pores aveugles : sont reliés aux pores de transport, mais ne conduisent à aucun autre pore ou surface

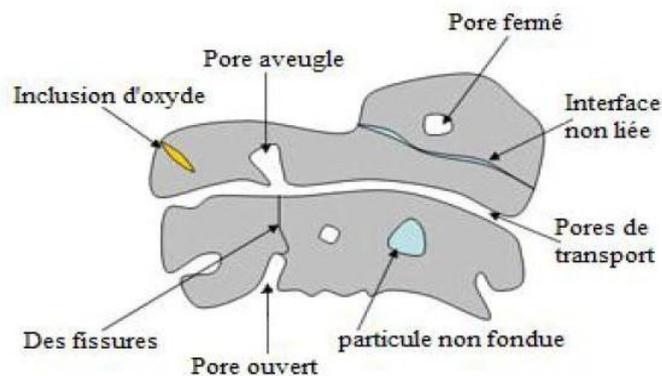


Figure I.8. Types de pores [56].

L'**indice d'iode** est un indicateur relatif de la porosité d'un charbon actif. Cet indice ne fournit pas nécessairement une évaluation de la capacité du charbon à absorber certaines particules mais il peut être utilisé comme approximation de la surface spécifique pour certains types de charbons actifs. La plage typique est de 500 à 1200 mg/g, ce qui équivaut à une surface de carbone entre 900 et 1100 m²/g [57,58].

I.12.2. pH du point de charge zéro

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH de la solution pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il permet de déterminer le caractère acide, neutre ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Si le $\text{pH}_{\text{solution}} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette du solide est positive Si le $\text{pH}_{\text{solution}} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette du solide est négative [28].

I.12.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption [28].

I.13. Le charbon actif ferromagnétique

Le ferromagnétisme est la propriété que possède certaines substances à s'aimanter et même très fortement lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur et de conserver une partie

de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Certains corps solides présentent en absence de champ magnétique appliqué une aimantation spontanée : c'est le ferromagnétisme [59]. Un charbon ferromagnétique est obtenu en utilisant un sel de fers tels que, le sulfate de fer ou le chlorure de fer comme agent d'imprégnation au cours de son activation chimique.

Le charbon actif comporte une structure carbonée dotée de micropores. Après un certain temps d'utilisation, le matériau est saturé de produits adsorbés, il faut donc, soit de le remplacer, soit de le régénérer pour pouvoir l'utiliser à nouveau.

Les processus de régénération sont très onéreux. De plus, le charbon régénéré, même s'il est encore actif, a toujours perdu une partie plus ou moins importante de ses capacités d'adsorption.

Les processus de traitement, moins onéreux, sont souvent préférés : les polluants sont extraits sous un flux de vapeur d'eau, puis évacués par désorption et retraités.

Dans tous les cas, il faut commencer par récupérer le charbon actif sur son site d'utilisation, ce qui implique des manipulations en général longues et fastidieuses.

Sous cet angle, il est extrêmement intéressant de disposer d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques permanentes, car le processus de récupération est considérablement facilité (**figure I.10**) : il suffit en effet d'appliquer un champ magnétique externe au moyen d'un aimant permanent ou d'un électro-aimant amené au-dessous du lit de matériau à récupérer, ce qui a pour effet de faire coller immédiatement le matériau sur la surface de l'aimant ou de l'électro-aimant [59].

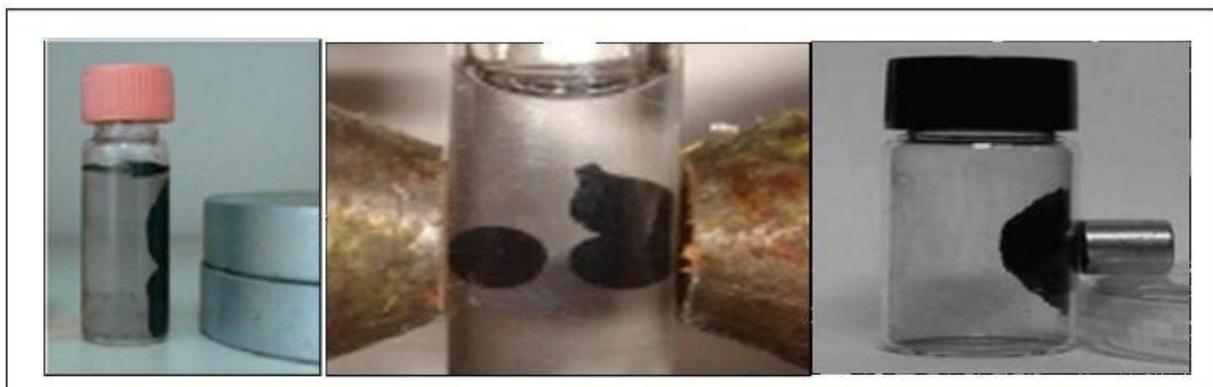


Figure I.9. Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieu aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou de séparateur magnétique.

Partie II

Plans d'expériences

II.1. Introduction

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 [60].

II.2. 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 [61].

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 [62].

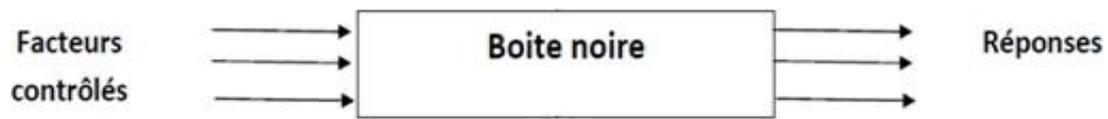


Figure II.1. Système de la boîte noire [62].

II.3. 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 [63]. 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 [64].

II.4. 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 [65] :

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

II.5. 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 complet, 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 [66].

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...) [67].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au plan factoriel complet à deux niveaux et au plan composite centré.

II.6. 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 [68] :

-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 continus et pour les variables discrètes [69]. Ainsi, le nombre N de combinaisons possible, pour k facteurs, sur les deux niveaux est : $N = 2^k$.

Le **tableau II.1** présente la matrice des expériences pour trois facteurs à deux niveaux.

Tableau II.1. Matrice des 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	
1	Z ₁ min	Z ₁ min	Z ₁ min	-1	-1	-1	y ₁
2	Z ₁ min	Z ₁ min	Z ₁ max	-1	-1	1	y ₂
3	Z ₁ min	Z ₁ max	Z ₁ min	-1	1	-1	y ₃
4	Z ₁ min	Z ₁ max	Z ₁ max	-1	1	1	y ₄
5	Z ₁ max	Z ₁ min	Z ₁ min	1	-1	-1	y ₅
6	Z ₁ max	Z ₁ min	Z ₁ max	1	-1	1	y ₆
7	Z ₁ max	Z ₁ max	Z ₁ min	1	1	-1	y ₇
8	Z ₁ max	Z ₁ max	Z ₁ max	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 (z₁, z₂,z_k) de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites (x₁, x₂, x_k). La formule permettant ce passage est donnée par l'équation suivante [70] :

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

Avec :

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

Z⁰: Variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

ΔZ_j : unité de variation suivant l'axe Z_j ;

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

La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons le sens :

Soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{min} et Z_{max}, on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et +1 respectivement (**figure II.2**)[71].

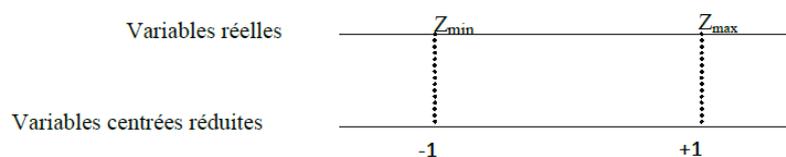


Figure II.2. Variables centrées réduites [71].

II.6.1. 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 [72] :

$$Y = X \cdot B$$

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 [73] :

$$B = [X^t X]^{-1} X^t Y$$

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.

II.6.2. Analyse statique

II.6.2.1. Vérification de la signification des coefficients :

a. Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [74, 75] :

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

Avec :

-m: Nombre de répétitions pour chaque essai;

- N : Nombre d'expériences.

Et les variances de sondage :

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

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

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

b. Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois

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

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

Avec :

- $f = (n_0 - 1)$ degrés de liberté;
- \bar{y}_0 : la moyenne sur les mesures au centre :

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

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro on testera donc l'hypothèse :

$H_0 = \langle\langle b_j = 0 \rangle\rangle$.

Contre l'hypothèse $H_0 = \langle\langle b_j \neq 0 \rangle\rangle$.

Pour ce faire, on calcule le rapport :

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

t_j : suit une loi de student;

b_j et $j^{\text{ème}}$: le coefficient de l'équation de régression;

S_{b_j} : est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du première degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}}$$

Alors, nous utilisons la table de Student pour déterminer la valeur ($f = n_0 - 1$) pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté $f (n_0 - 1)$.

II.6.2.2. Validation du modèle

Nous devons vérifier l'absence de biais, avant de valider le modèle. Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [74,75].

a. Recherche de biais du modèle

Nous pouvons faire la recherche de biais à l'aide du teste de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle $S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2}{N-l}$ à (N-l) degré (l étant le nombre de coefficients significatif) à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$\text{Si : } F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{0,95}(N-l, n_0-1)$$

La variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variances de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b. Test de signification de la régression

Nous pouvons effectuer le teste de signification de la régression, lorsque le modèle est sans biais. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires [73,75].

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

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

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

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 degrés de liberté $f_1=l-1$ et $f_2=N-l$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

II.6.2.3. Coefficient de régression

Le coefficient de régression est égal à :

$$R^2 = \frac{\text{Variation due à la régression}}{\text{variation total}}$$

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

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique [34, 35,36]. La formule de correction est :

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

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple.

II.6.2.4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. nous pouvons ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. Nous devons obtenir des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [74-76].

II.7. Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [69-73]. La **figure II.3** représente un plan composite pour deux facteurs ($K=2$). Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de :

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

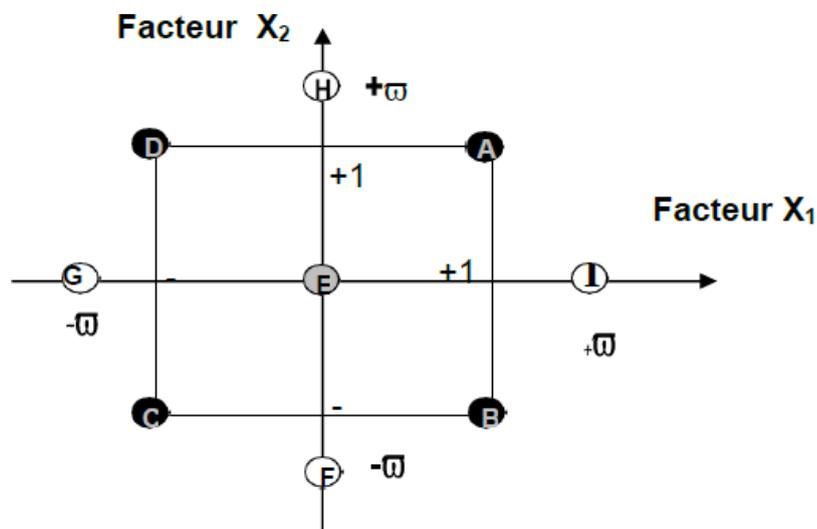


Figure II.3. Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k=2$) [77].

II.7.1. Propriétés des plans composites

a. Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. En général, les interactions sont d'ordre deux [74-78]. Pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + \varepsilon$$

b. Matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais [X] est la suivante [79] :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & - \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 & 0 \\ 1 & + \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & - \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 \\ 1 & 0 & + \alpha & 0 & 0 & + \alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice [X] n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T \cdot X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments de la diagonal de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [79] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot [X^T \cdot Y]$$

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs « k », du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

C. Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [74,76]

✓ Critère d'iso-variance par rotation

Pour que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance « α » égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotatabilité « α », est calculé en utilisant la relation suivante [74, 76] :

$$\alpha = n_f^{1/4}$$

✓ **Critère de presque orthogonalité**

Le critère d'orthogonalité respecte si la matrice $[X^T.X]^{-1}$ est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la Première colonne qui correspond aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $[X^T.X]^{-1}$ est diagonal si α choisissatisfait la condition suivante [74,76] :

$$\alpha = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n})^2}{4} \right)^{1/4}$$

La matrice de dispersion correspondante $[X^T.X]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

✓ **Critère de précision uniforme**

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le **Tableau II.2** regroupe les valeurs de α et n_0 de en fonction des différents critères d'optimalité [74,76] :

Tableau II.2 : Valeurs de α et n_0 de selon les propriétés recherchées pour le plan composite [67, 70].

k	2	3	4	5	(2^{5-1})	6	(2^{6-1})
$N_f 2^k$ (ou 2^{k-p})	4	8	16	32	16	64	32
Ne	4	6	8	10	10	12	12
Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1				
n_0 Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
α	1,41	1,68	2	2,38	2,00	2,83	2,38

N_f : Nombre d'essais du plan factoriel;

N_0 : Nombre d'essais en étoiles;

n_0 : Nombre d'essais au centre du domaine;

k: Nombre de facteur.

Référence bibliographique

- [1] B. S. Khodja .Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la step de Tiaret. Mémoire de Magister.Université d'Oran .Algérie (2015).
- [2] M. Q. T. Dinh.Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire.Thèse de Doctorat.Ecole Pratique Des Hautes Etudes .France (2012).
- [3] 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 (2015) 1504–1512 .
- [4] E. F. Ibañez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseur végétaux durs et mous.Thèse de Doctorat. Université de Granada.France (2002).
- [5] T. Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales .Thèse de Doctorat, Université d'Orléans .France (2015).
- [6] H.Djedda .Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'osbovin. Université de bouira (2019).
- [7] C.Adams , Y.Wang , K.Loftin , M.Meyer .Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes .*Journal. Environmental .Engineering* 128 (2002) 253-260.
- [8] M.Mehrojoui , S.Muller ,D.Moller .Energy consumption of three different advanced oxidation methods for water treatment :accost-effectiveness study ;*Journal of Cleaner production* 65 (2014) 178-183.
- [9] R.Hao, X.Xiao ,X.Zuo ,J.Nan ,W.Zhang .Efficient adsorption and visible –light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporousBiOI microspheres ;*Journal of hazardous Materials* 209 (2012) 137-145.
- [10] Q.Zhou,Z.Li,C.Shuang ,A.Li ,M.Zhang ,M.Wang Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area .*Chemical Enginnering Journal* 210 (2012) 350-356 .
- [11] Z.Aksu , O.Tunc .Application of biosorption for penicillin G removal : comparison with activated carbon .*Process Biochemistry* 40 (2005) 831-847 .
- [12]S.Kim , H.Shon , H.H .Ngo .Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon .*J. Ind .Eng .Chem* 16 (2010) 344-349 .
- [13] 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).
- [14] Wang et al. Effects of Cu(II) and Ni(II) ions on adsorption of tetracycline to functionalized carbon nanotubes ,*Univ-Sci A (ApplPhys&Eng)* 15 (2014) 653-661.
- [15] 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).

- [16] 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 (2013) 16-24.
- [17] 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 (2015) 22–32 .
- [18] L.KAABACHE, M.ZENNACHE. Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives .Adsorption seule et en mélange .Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie (2018).
- [19] Journal officiel de la république algérienne N°26, Decret du 23 avril (2006).
- [20] S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, M Benamor, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering* 33 (2012) 38 – 46.
- [21] C.CARDOT, "Les traitement de l'eau .procédés physico -chimiques et biologiques (cours et problèmes)". Edition Ellipses, 1999.
- [22] ENCARTA, 2006.
- [23] BOUDIA.R. Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active. (2021) 27.
- [24] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015) 12.
- [25] GUESMIA .S .L'adsorption des colorants (Bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite. (2015) 6.
- [26] LANSARI.I .Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels. (2021) 28-29.
- [27] Stuber. F, Font. J, Fortuny.A, Bengoa. C, Eftaxias. A, Fabregat.A. « Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater » *Topics in catalysis* 33 (2005) 3-50.
- [28] SEDIRA, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013) 32-45.
- [29] MEDJDOUB, F .Adsorption du Paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. (2018) 31-32.
- [30] A. AARFANE , A.S., M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade , E.K. Lhadi , M, Bensitel. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants, (2014).
- [31] Giles, C.H, Smith, D, Huitson , A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (1974) 755-765.
- [32] Degrémont Mémento technique de l'eau. 10ème Edition (2005). Degrémont, Rueil-Malmaison.
- [33] Laine, J. Calafat, A, Labady, M, 1989, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, 191–195.

- [34] F. A. Al-Rub, M. KandahN. Al-Dabaybeh.« Nickel removal from aqueous solutions using Sheep Manure Wastes». *Engineering in Life Science* 2 (2002) 111 –116.
- [35] BARRER. ZEOLITES and CLAY MINERALS adsorbent and molecular SIEVES.
- [36] MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solution of carbon materials (2004) 42- 94.
- [37] Slokar. Y. M, Le Marechal. A. M, « Methods of décoloration of textile wastewater dyes and pigments» 37 (1998) 335-356.
- [38] Osnick. J. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués » Thèse de doctorat de l'université de Lion (2009).
- [39] Malik. R, Rametek. D. S, Wate. S. R, « Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon» *Waste management* 27 (2007) 1129-1138.
- [40] Tomas. K. V, Fileman. T. W, Readman. J. W, Waldock. M . « Antifouling paint biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects » *Mar Pollut Bull* 42 (2001) 677-688.
- [41] Majoli. L.« Elaboration, characterization and performances of new hydrophobic adsorbents: application to malodorous atmospheres and / or loaded in volatile organic compounds » Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Saint Etienne (2005).
- [42] Viswanathan. B, Indra Neel. P, Varadarajan. T. K, « Methods of activation and specific applications of carbon materials » National center for catalysis Research Department of Chemistry (2009).
- [43] M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H. R. Kermani. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008)322-327.
- [44] L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza, L. Belkhiri .Adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions using activated carbon developed from apricot stone. *Desalination* 276 (2011)148-153.
- [45] M. Soleimani, T. Kaghazchi. Adsorption of Gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste Bioresource Technology V 99 (2008)5374-5383.
- [46] M. Soleimani, T. Kaghazch .Activated hard shell of apricot stones: A promising adsorbent in gold recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (1) (2008)112-118.
- [47]H. H Someda, M.R Ezz El- din, R.R. Sheha, H.A.El-Neggar, Application of a carbonized apricot stone for the treatment of some radioactive nuclei. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry* 254 (2002)373-378.
- [48]F.Carassou .Une récupération spécifique du marc de café Aurait-Elle une plus-value pour la communauté ? Cas de L'île de Montréal .Université de Sherbrooke (2015).
- [49] L.Khenniche. Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café .Mémoire magister (2008) université de Béjaia.

- [50] F. Boudrahem, A. Soualah, F. Aissani-Benissad. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solution Using Activated Carbon developed from Coffee Residue Activated With Phosphoric Acid and Zinc Chloride. [dx.doi.org/10.1021/je1009569](https://doi.org/10.1021/je1009569) (2011).
- [51] J. V. Flores, Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menéndez, J. A., León y León, C. A., Scaroni, A. W. (2003) An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons 35(9) 1339-1348.
- [52] L. khenniche, Z. Chemache · M. Saidou-Souleymane · F. Aissani-Benissad. Elimination of antibiotics by adsorption on ferromagnetic carbon from aqueous media: regeneration of the spent carbon International Journal of Environmental Science and Technology <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03808-y> (2021).
- [53] Bouziane, N. « Elimination du 2-LERcapto-benzothiazole mpar voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Mémoire magister de l'université Mentouri .Constantine (2009).
- [54] Stuber. F, Font. J, Fortuny. A, Bengoa. C, Eftaxias. A, Fabregat. A. « Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater » Topics in catalysis 33 (2005) 3-50.
- [55] I.U.P.A.C, Recommendation for Nomenclature of Thermal Analysis. London (1972).
- [56] Mohammed Amin Chemrak. Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé. Thèse · December 2018. Université Abdelhamid IBN BADIS DE MOSTAGANEM.
- [57] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria. 317 (2012) 9-14.
- [58] Abo Essis Armand, Yobouet Yao Augustin, Koua Kou Yao Urbain, and Trokourey Albert. OptimizatiOn of the preparation of activated carbon based on corn cobs and physico-chemical characterization .29 (2020) 1161-1171.
- [59] S, S, Maarou. Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétique appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux. Mémoire master (2018).
- [60] J. L. Goupy. Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue de statistique appliquée 38 (1990) 5-44.
- [61] J. Goupy. Les plans d'expériences, Revue Modulad (2006).
- [62] F. Turgis. Amélioration de la fiabilité d'un système complexe Application ferroviaire : Accès voyageurs .Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes, France (2013).
- [63] 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).

- [64] 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).
- [65] 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).
- [66] J. Goupy . Plans d'expériences pour surface de réponses. Edition Dunod. Paris (1999).
- [67] J. Goupy .Introduction aux plans des expériences, Edition Dunod. Paris (2006).
- [68] K. Kimouche. Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse .Mémoire de Master, Université de Mentouri Constantin, Algérie (2008).
- [69] 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).
- [70] D. Benoit, Y. Taubier et S. Germain, « Plans d'expériences, construction et analyse ». Technique et Documentation, Ed. Lavoisier, Paris (1994).
- [71] 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).
- [72] 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).
- [73] V. Kafarov, « Modélisation cybernétique et technologie chimique ». Ed. MIR Moscou (1974).
- [74] K. Madi et N. Benmehdi.« Modélisation et optimisation par les plans d'expériences duprocédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque (jaune viocryle) ». Mémoire d'Ingénieur d'état, Bejaia (2010).
- [75] S. Adjabi, « Méthodes statistiques de la prévision ». Ed. LAMOS , universitéBejaia.
- [76] J. Goupy, «Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems». 80 (2006) 156-166.
- [77] J. Goupy, «What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods? ». AnalyticachimicaActa , 544 (2005) 184-190.
- [78] I. Yahiaoui, « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique direct sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique ». Thèse de doctorat, université de Bejaia, Algérie, (2013).
- [79]A.R. Amani-Ghadim, S. Abera, A.Olad et H. Ashassi-Sorkhabi, «Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions» Chemical Engineering and processing, 64 (2013) 68-78.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés et la procédure expérimentale de l'adsorption de la tétracycline sur le charbon actif (marc de café + coquille de noyau d'abricot) en milieux aqueux ainsi une description de protocole et méthodes utilisés au cours de la réalisation de ce mémoire.

II.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la fabrication de charbon actif magnétisé ainsi que pour réaliser les tests d'adsorption sont présentés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produits chimiques	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/L)	Pureté (%)	Origine
Sulfate de fer II heptaédrique	FeSO ₄ .7H ₂ O	278	295	99.50	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de sodium	NaCl	58.4	358.5	99.50	SIGMA-ALDRICH
Soude Caustique	NaOH	40	1090	99	CHIM-OZA
Acide chlorhydrique	HCl	36.45	700	37	BIOCHEM
TC	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	480.9	100	95	SIGMA-ALDRICH /
Iodure de potassium	KIO ₃	214.00	47.4 (eau, 0 °C)	99.5	BIOCHEM
Iodine	I ₂	253.81		99- 100.5	BIOCHEM
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	248.17	6.0 à 8.4 (à 25°C)	99.5	BIOCHEM
Amidon	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	162.14	50 (à 90 °C)	99	BIOCHEM

II.2. Préparation et caractérisation de charbon actif utilisé

II.2.1. Origine du précurseur

Le marc de café et les coquilles du noyau d'abricot ont été obtenus après collecte auprès des proches.

Les déchets ont été lavés abondamment avec l'eau de robinet pour éliminer toutes les impuretés s'y trouvant puis séchés dans l'étuve réglée à 100°C. Les matériaux secs sont stockés à l'abri de l'humidité en attendant leurs utilisations dans la préparation du charbon actif.

II.2.2. Préparation du charbon actif

La préparation des charbons à partir des déchets cités précédemment a été réalisée en adoptant le protocole suivant :

- Une masse définie de précurseur est imprégné avec solution de sulfate de fer avec un taux d'imprégnation de 50% ;
- L'échantillon est réparti dans des creusets en porcelaine puis réintroduit à l'étuve pendant 24 heures à 110°C ;
- Dans un four soumis à une purge à l'azote, les creusets sont introduits pendant 10 minutes avant de déclencher le programme de chauffage : La vitesse de chauffe est fixée à 10°C/min et la température finale de carbonisation est fixée à 600°C sous atmosphère inerte ;
- Enfin, le charbon actif obtenu a été lavé, séché puis stocké pour être utilisé ultérieurement.

II.3. Caractérisation du charbon préparé

Dans notre étude, nous avons déterminé le pH_{pzc} pour connaître la charge de surface du matériau en fonction de la variation du pH du milieu réactionnel et nous avons identifié les différents groupements fonctionnels de surface de celui-ci grâce à la spectroscopie infrarouge.

II.3.1. Détermination du pH de point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Des aliquotes de 50 ml de solution de NaCl à 0.01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leurs pH sont ajustés aux valeurs désirées au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0.01M. Une fois le pH constant, 0.15 gramme de charbon actif 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 $pH_i = pH_f$ [1].



Figure II.1. Le pH mètre utilisé.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet l'identification des fonctions de surface des charbons actifs, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface.

Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU FTIR 8000 », piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres IRFT sont enregistrés dans la région allant de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

II.4. Méthodes et appareils de mesure

II.4.1. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est très utilisée pour l'analyse quantitative dans le cas des solutions diluées. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi des Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

ϵ : coefficient d'extinction molaire ;

C : Concentration molaire de la solution ;

l : Longueur de l'échantillon en cm ;

λ : Longueur d'onde.

La longueur d'onde maximale est obtenue en réalisant un balayage de spectre pour une solution de concentration connue de la tétracycline. La longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption pour la tétracycline est de 360 nm.

La mesure de la densité optique des solutions préparées s'est faite au moyen d'un spectrophotomètre UV visible de type UV-1800 SHIMADZU UV-Visible Spectrophotomètre (**figure II.2**).



Figure II.2. Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.

II.4.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère de la tétracycline, nous avons préparé des solutions de concentrations connues par dilutions, celles-ci sont analysées par spectrophotométrie UV.

L'analyse des étalons préparés a permis d'établir la droite d'étalonnage (**figure II.3**) qui représente l'absorbance optique en fonction de la concentration des solutions qui vérifie la loi de Beer-Lambert.

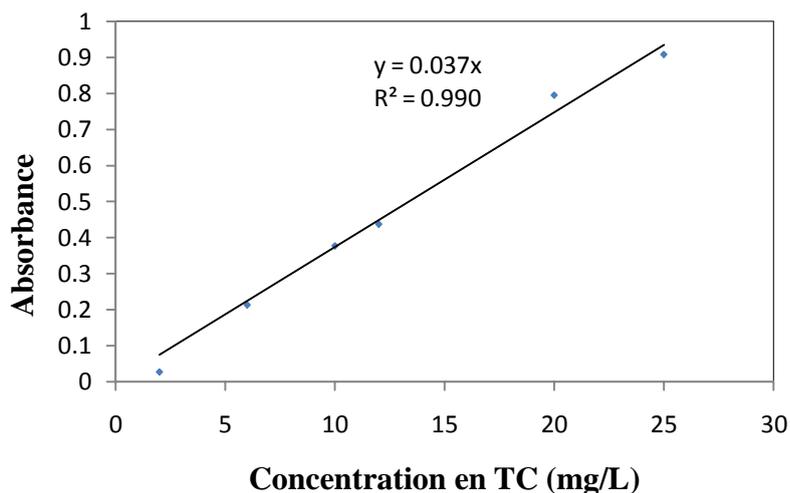


Figure II.3. Courbe d'étalonnage en TC (mg/L).

Les valeurs du coefficient d'extinction et de la longueur d'onde maximale de la tétracycline sont résumées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2. Tableau résume les valeurs de λ_{\max} et ϵ de la tétracycline.

λ_{\max} (nm)	ϵ (L/cm.mg)
360	0.037

II.4.3. Mesure de pH des solutions préparées

Le pH des solutions préparées est mesuré au moyen d'un pH mètre de type HANNA instruments microprocesseur pH Mètre, préalablement étalonné en utilisant des solutions tampon adéquats.

II.4.4. Mesure de la conductivité de l'eau de lavage du charbon préparé

L'évolution de la conductivité de l'eau de lavage du charbon préparé a été suivi en utilisant un conductimètre de type HANNA instruments, EC 214 Conductivitymeter, préalablement étalonné.

II.5. Etude du processus d'adsorption de la tétracycline sur le charbon actif

II.5.1. Procédure expérimentale

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié ont été réalisées dans un réacteur batch. En mettant en contact une masse d'adsorbant avec 500 ml d'une solution de la tétracycline. L'ensemble de concentration C (mg/L) et de pH désirés est soumis à une agitation de 600 tr/min. On introduit le charbon à l'intérieur du réacteur et on déclenche immédiatement le chronomètre, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps assez rapprochés au début puis espacés vers la fin et ce sur une période s'étalant sur trois heures. La concentration des échantillons prélevés est

déterminée par mesure de l'absorbance au moyen de spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde λ_{\max} . Le passage de l'absorbance à la concentration est réalisé grâce aux courbes d'étalonnages tracées.



Figure II.4. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

II.5.2. Calcul de la quantité adsorbée

La quantité d'un soluté adsorbée sur la masse considérée de l'adsorbant à un instant (t) est calculée à partir de la formule suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) * V / m$$

Ou :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution en soluté (mg/l) ;

C_t : Concentration de la solution en soluté à l'instant t (mg/l) ;

V : volume de la solution traitée (L) ;

m : Masse du charbon utilisé (g).

II.5.3. Rendement d'adsorption

L'estimation du rendement d'adsorption de l'antibiotique s'est faite en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Références bibliographiques

[1]M.Dinesh, S. Ankur, V.K. Singh, M.Alexandre-Franco, C.U. Pittman Jr. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water Chemical Engineering Journal 172 (2011) 1111-1125.



MATERIELS ET METHODES



RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Caractéristiques de charbons actifs préparés

Avant d'entamer notre étude, nous avons jugé utile de présenter les caractéristiques des charbons préparés magnétisés.

L'analyse chimique de la surface des matériaux a été possible grâce à la connaissance de :

- La valeur du pH_{pzc} ;
- La nature des groupements fonctionnels de surface par la spectroscopie infrarouge.

1. pH de point de charge zéro (pH_{pzc})

Le charbon préparé magnétisés a un caractère acide car son pH point zéro charge est égal à 5.

2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

L'analyse FTIR des charbons actifs préparés magnétisés est représentée sur la **figure III.1**.

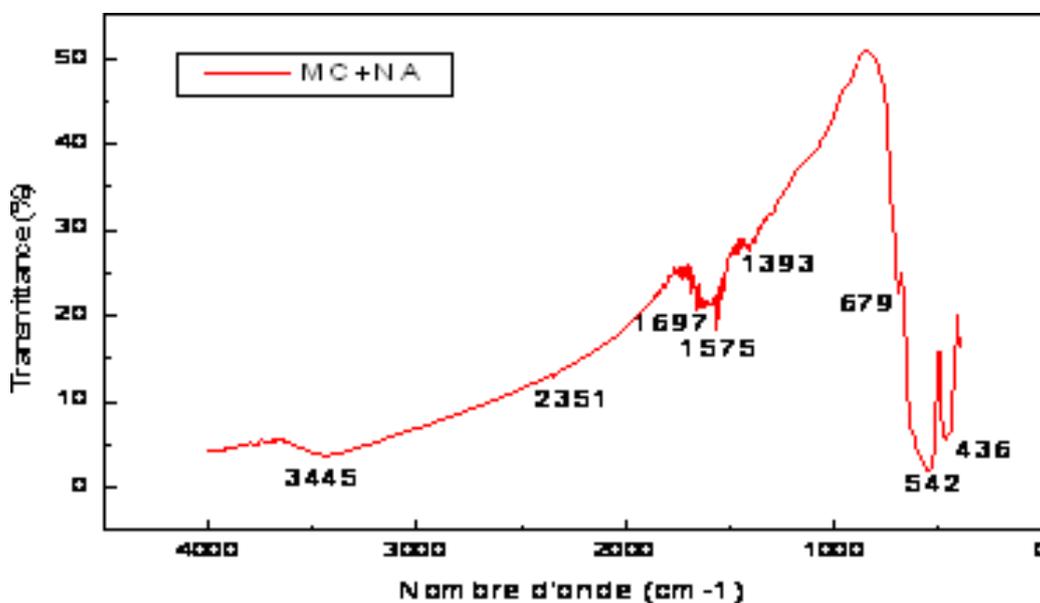


Figure III.1. Spectre infrarouge du charbon préparé.

Les groupements fonctionnels caractéristiques des matériaux étudiés correspondants aux spectres infrarouges présentés sur les figures précédentes sont rassemblés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1. Groupements fonctionnels correspondants au spectre infrarouge des charbons préparés.

Nombre d'onde cm^{-1}	Groupement fonctionnel
3419 à 3650	Groupement O-H de la fonction phénol +eau adsorbée
1700 à 2430	une triple liaison $C \equiv C$ des alcynes
1650	des cycles aromatiques $C = C$
1500 à 1600	vibration de valence de la liaison C-O et les liaisons de type O-H des groupements carboxyliques, phénoliques, éthers et lactoniques.
1050	groupements phénols et/ ou à la formation d'espèces hydroxyles telles que -FeOH ou Fe-OH-Fe.
581	Présence de Fe_3O_4
448	Présence de Fe_3O_4

Les résultats précédents montrent la coexistence des groupements acides et basiques sur la surface du matériau. En plus, de la confirmation de la fixation de l'oxyde de fer qui confère le caractère ferromagnétique aux trois charbons préparés.

III.2. Modélisation par les plans d'expérience

En étudiant la variation d'une réponse expérimentale et quel que soit son domaine d'étude, l'expérimentateur est souvent confronté au problème de l'organisation optimale de ses essais. La démarche expérimentale classique est basée sur la variation de chaque paramètre pris séparément et d'observer par la suite, son influence sur le comportement de la réponse. Une réponse est le résultat ou la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. Les paramètres (ou facteurs) sont les variables sur lesquelles il peut agir. Pour une étude expérimentale, ces paramètres sont souvent nombreux et difficilement modélisables par les méthodes classiques de la physique. Le concepteur a donc besoin d'une méthode expérimentale efficace et peu coûteuse en expériences, lui permettant de mesurer et de connaître l'influence de tous les paramètres et d'en déduire les plus influents.

III.2.1. Elaboration du modèle

Pour établir l'équation du modèle, la concentration initiale, le pH et la masse du charbon seront variées (**tableau III.2**) ; par contre les paramètres suivants gardent une valeur fixe tout le long des essais: la vitesse d'agitation ($\omega = 600$ tr/min), la température de la solution ($T = 22^\circ C$). Chaque essai est répété deux fois pour nous assurer de la reproductibilité des résultats.

Le taux d'adsorption est mesuré au bout de trois heures depuis l'instant de mis en contact de la solution de tétracycline avec le charbon actif.

III.2.1.1. Elaboration du modèle de premier degré (plan factoriel complet à deux niveaux)

Tableau III.2. Valeurs des paramètres à différents niveaux.

Variables réelles	Niveaux bas		Point central	Niveaux haut	
	-1.68	-1	0	1	1.68
Z1 : C ₀ (mg/l)	5	16.14	32.5	48.86	60
Z2 : pH	3.5	4.50	5.95	7.41	8.40
Z3 : C _{charbon} (g/l)	0.25	0.5	0.87	1.24	1.5

- ✓ 0 : Représente le centre du domaine ;
- ✓ -1 et +1 : Sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel ;
- ✓ -1.68 et +1.68 : Sont respectivement, les niveaux bas et haut des points axiaux.

III.2.1.2. Détermination de l'équation du modèle

Le modèle mathématique postulé s'écrit dans ce cas sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Avec :

- \hat{y} : Réponse calculée à partir du modèle ;
- x_1, x_2 et x_3 : variables centrées réduites ;
- b_0 : Valeur moyenne de la réponse ;
- b_1, b_2 et b_3 : Effets linéaires ;
- b_{12}, b_{13} et b_{23} : Effets d'interaction double ;
- b_{123} : Effets d'interaction triple.

Pour élaborer le modèle de premier degré, on réalise les essais du plan factoriel complet à deux niveaux (2^k , avec $k=3$) (tableau III.3) et les essais au centre du domaine d'étude (tableau III.4).

Tableau III.3. Matrice du plan factoriel complet (2^k).

N°	Variables réels			Variables codées				Réponses		
	C ₀	pH	C _{charbon}	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	y (R%)	\hat{y} (%)	e _i (%)
1	16.14	4.5	0.50	1	-1	-1	-1	47.72	48.82	-1.10
2	16.14	4.5	1.24	1	-1	-1	1	79.91	78.50	1.41
3	16.14	7.1	0.50	1	-1	1	-1	27.47	26.37	1.10

4	16.14	7.41	1.24	1	-1	1	1	71.58	72.99	-1.41
5	48.86	45	0.50	1	1	-1	-1	42.12	40.71	1.41
6	48.86	4.5	1.24	1	1	-1	1	29.39	30.49	-1.10
7	48.86	7.41	0.50	1	1	1	-1	44.82	46.23	-1.41
8	48.86	7.41	1.24	1	1	1	1	54.05	52.95	1.10

Les résidus ont été calculés en utilisant la formule suivante : $e_i(\%) = y(\%) - \hat{y}(\%)$

Tableau III.4. Matrice des essais au centre du domaine.

N°	Variable réels			Variables codées				Réponses
	C ₀	pH	C _{charbon}	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	y (R%)
1	32.5	5.95	0.87	1	0	0	0	45.51
2	32.5	5.95	0.87	1	0	0	0	46.84

Nous avons choisi de prendre $n_0 = 2$ car pour obtenir un plan ayant des propriétés d'isovariance par rotation, le nombre n_0 d'expériences à réaliser au centre du domaine doit être supérieur ou égale à 1. Les valeurs des réponses des essais au centre sont rassemblées dans le **tableau III.6**.

III.2.1.3. Calcul des coefficients du modèle

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot [X^T] \cdot Y$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5. Coefficients du modèle.

Terme constant		Effets linéaires	
b_0	b_1	b_2	b_3
49.63	-7.04	-0.15	9.10
Effets d'interactions doubles			
b_{12}	b_{13}	b_{23}	
6.99	-9.98	4.24	
Effets d'interaction triple			
b_{123}			
1.26			

III.2.1.4. Analyse statistique de l'équation de régression

➤ Vérification de la signification des coefficients du modèle

La valeur de la variance de reproductibilité S_{rep} est égale à 0.94. Pour déterminer la variance résiduelle du modèle, il suffit de diviser S_{rep} sur la racine de nombre d'expérience de plan factoriel complet ($N=8$) comme suit :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad \text{Avec:} \quad S^2_{rep} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

Pour tester la signification des différents coefficients du modèle, nous avons calculé les valeurs de (t_j) et nous les avons comparés avec la valeur tabulée du test de Student. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **tableau III.6**.

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

Tableau III.6. Valeurs de t_j .

Terme constant	Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3
149.27	21.17	0.46	27.37
Effets d'interactions doubles			
t_{12}	t_{13}	t_{23}	
21.03	30	12.74	
Effet d'interaction triple			
	t_{123}		
	3.77		

Pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et le degré de liberté $f_1 = (n_0 - 1) = 1$, la valeur tabulée du test de Student $t_{\alpha=0.05}(1) = 12.7$.

Comme les valeurs de t_3 , t_{123} sont inférieures à $t_{\alpha=0.05}(1) = 12.7$, les coefficients b_3 , b_{123} sont donc non significatifs et par conséquent ces coefficients seront éliminés de l'équation de régression.

➤ **Test de validation de l'équation de régression**

a) Recherche de biais

La valeur calculée de la variance résiduelle pour $N=8$ et $\ell=6$ (coefficients significatifs) est de l'ordre de 6.39.

Ce qui conduit à:

$$F_1 = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

$$F_1 = \frac{6.393}{0.884} \quad \text{et donc} \quad F_1 = 7.232$$

La valeur tabulée du test de Fisher est égale à 200, valeur tirée de la table de Fisher (Annexe2) pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degrés de liberté $f_1 = (N - \ell) = 2$ et $f_2 = (n_0 - 1) = 1$.

Comme la valeur calculée est inférieure à la valeur tabulée, le modèle est alors considéré sans biais.

b) Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher :

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

On obtient :

$$F_{\text{calculée}} = 74.747$$

D'après la table de Fisher, pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degrés de liberté $f_1 = (\ell - 1) = 5$, $f_2 = (N - \ell) = 2$, la valeur du test de Fisher tabulé est 19.3.

La valeur de F tabulée $< F$ calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est donc valide à 95%. L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 49,63 - 7,04 x_1 + 9,10 x_3 + 6,99 x_1 x_2 - 9,98 x_1 x_3 + 4,24 x_2 x_3$$

III.2.1.5. Validation du modèle

➤ Calcul du coefficient de régression

Le coefficient de régression est égal à :

$$R^2 = \frac{\text{Variation due à la régression}}{\text{Variation totale}} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0.994$$

Et le coefficient corrigé est égal à :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} = 0.981$$

Les coefficients de régression R^2 et \bar{R}^2 tendent vers 1, donc on peut conclure que le modèle choisi est adéquat.

➤ Validation du modèle par le point au centre

Pour cela, on compare la valeur du rendement calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude $\hat{y}(0, 0, 0)$ à la moyenne des expériences au centre \bar{y}_0 .

$$\hat{y}(0, 0, 0) = 49.63\%$$

$$\bar{y}_0 = 46.18\%$$

L'écart absolu entre ces deux valeurs est inférieur à 5% puisqu'il est de l'ordre de 3.45%. Ce résultat confirme que le modèle linéaire de premier degré, simule bien le procédé d'adsorption de la tétracycline pour le niveau de signification choisi.

➤ Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle peut être faite par une analyse des résidus, en calculant la moyenne des résidus et en traçant le diagramme de ces derniers.

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 0$$

Avec :

$e_i = (y_i - \hat{y}_i)$: résidus ;

N : nombre d'essais.

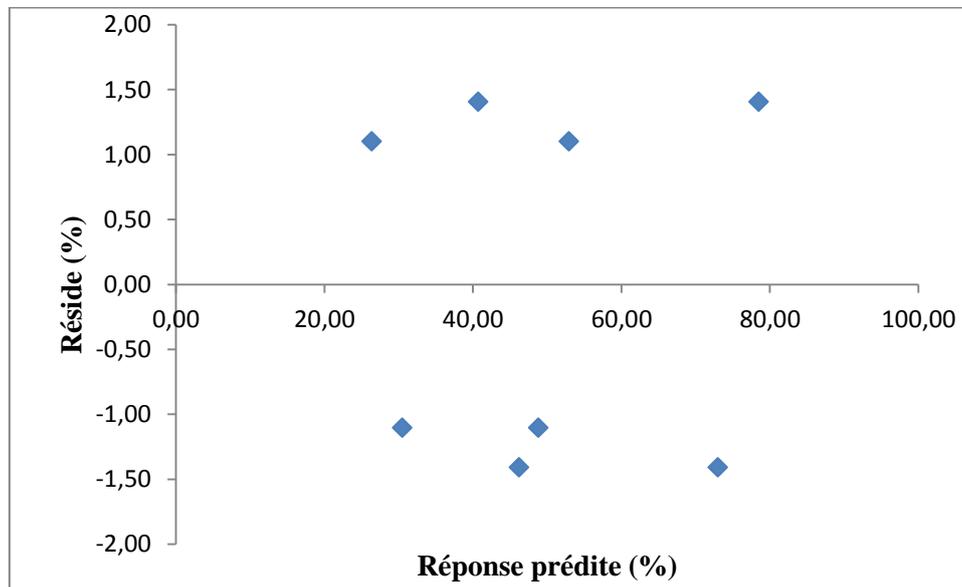


Figure III.2. Diagramme des résidus.

La valeur moyenne des résidus est égale à zéro et d'après le diagramme des résidus (figure III.3) qui ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs \hat{y}_i et les résidus puisque l'erreur expérimentale est aléatoire (les points semblent disposés aléatoirement). Par conséquent, le modèle mathématique de premier degré obtenu simule de manière parfaite le phénomène étudié.

➤ Analyse du modèle

L'analyse du modèle du premier degré indique que le paramètre le plus influant sur l'adsorption de la tétracycline est la masse du charbon avec un effet de +9.10 tandis que la concentration initiale en tétracycline influe négativement avec un coefficient de -7.04.

L'analyse des interactions a permis de conclure que les interactions ; concentration initiale-pH (figure III.3), concentration initiale-masse du charbon (figure III.4) et pH-masse du charbon (figure III.5) sont fortes.

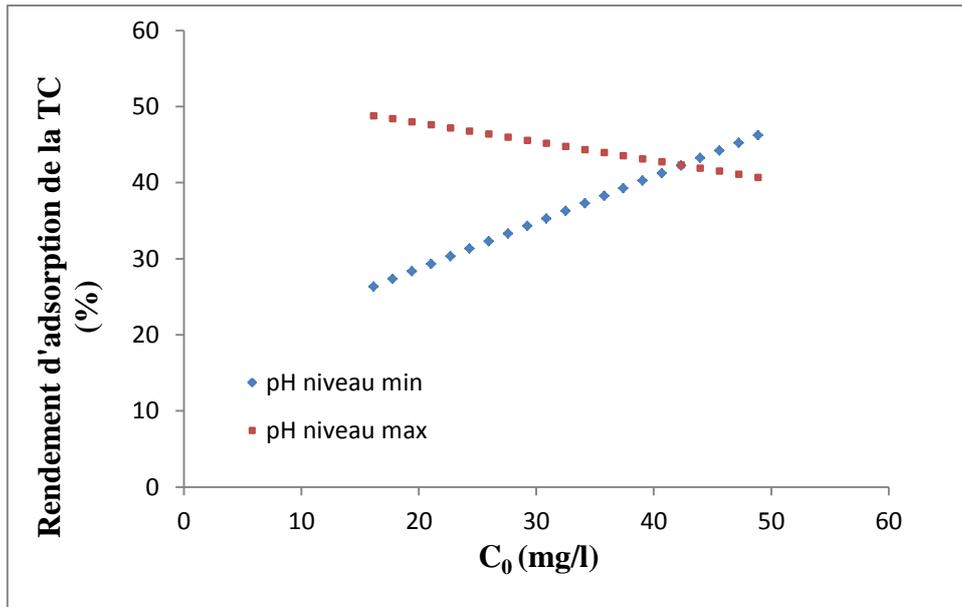


Figure III.3. Interaction entre la concentration initiale et le pH.

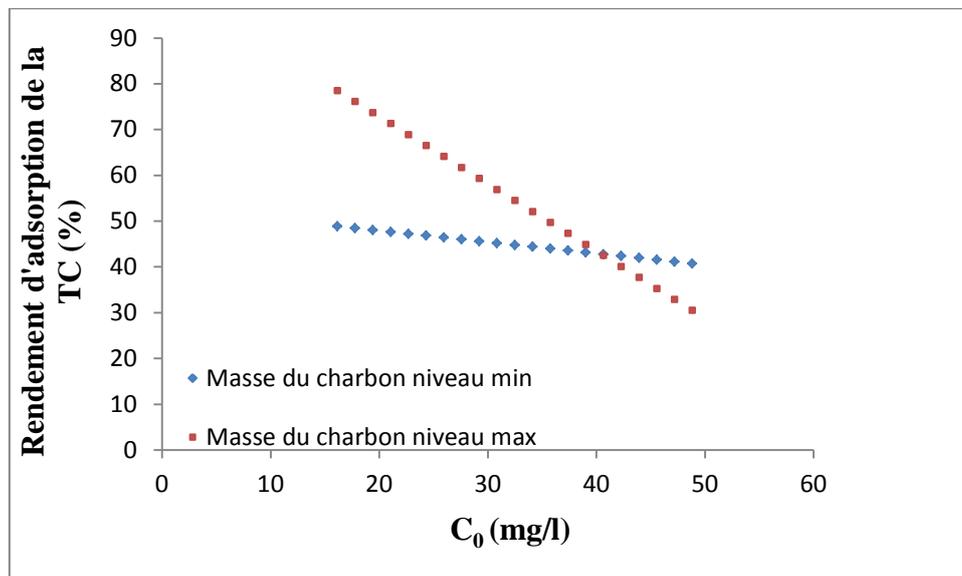


Figure III.4. Interaction entre la concentration initiale et la masse du charbon.

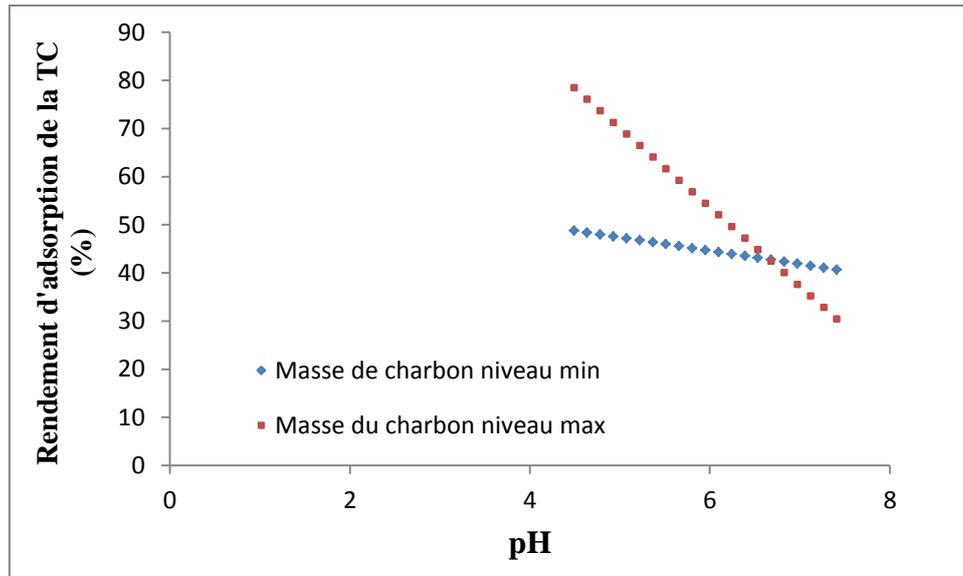


Figure III.5. Interaction entre le pH et la masse du charbon.

III.3. Optimisation

A partir du modèle obtenu précédemment établi, la recherche des valeurs optimales des trois paramètres opératoires étudiés a été réalisée par le tracé des courbes de surfaces de réponses et iso-réponses, en utilisant le logiciel STATISTICA.

III.3.1. Surfaces de réponses et courbes iso-réponse

- ✚ Nous avons tracé dans le plan pH (x_2) et masse du charbon (x_3) pour différentes valeurs de concentration initiale 16.14, 32.5 et 60 mg/L et les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.6 et III.7.

Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses donnent un rendement maximal de 80% dans le domaine suivant :

$$3.50 \leq \text{pH} \leq 8.40$$

$$C_{\text{charbon}} = 1.5 \text{ g/L}$$

$$C_0 = 16.14 \text{ mg/L}$$

- ✚ Nous avons représenté également grâce au logiciel, le plan concentration initial (x_1) et masse du charbon (x_3) pour différentes valeurs de pH à savoir 3.5, 5.95 et 8.40.

Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponse représentées dans les figures III.8 et III.9 donnent un rendement maximal de 100% dans les conditions suivantes :

$$5 \text{ mg/L} \leq C_0 \leq 7.17 \text{ mg/L}$$

$$C_{\text{charbon}} = 1.43 \text{ g/L}$$

$$\text{pH} = 4.5$$

- ✚ Dans le dernier plan nous avons tracé la concentration initiale (x_1) et le pH (x_2) pour différentes valeurs de masse du charbon : 0.25, 0.87 et 1.5g/L.

Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses (**figures III.10 et III.11**) conduisent un rendement maximal de 80% dans le domaine suivant :

$$C_0 = 6 \text{ mg/L}$$

$$\text{pH} = 4$$

$$C_{\text{charbon}} = 1.24 \text{ g/L}$$

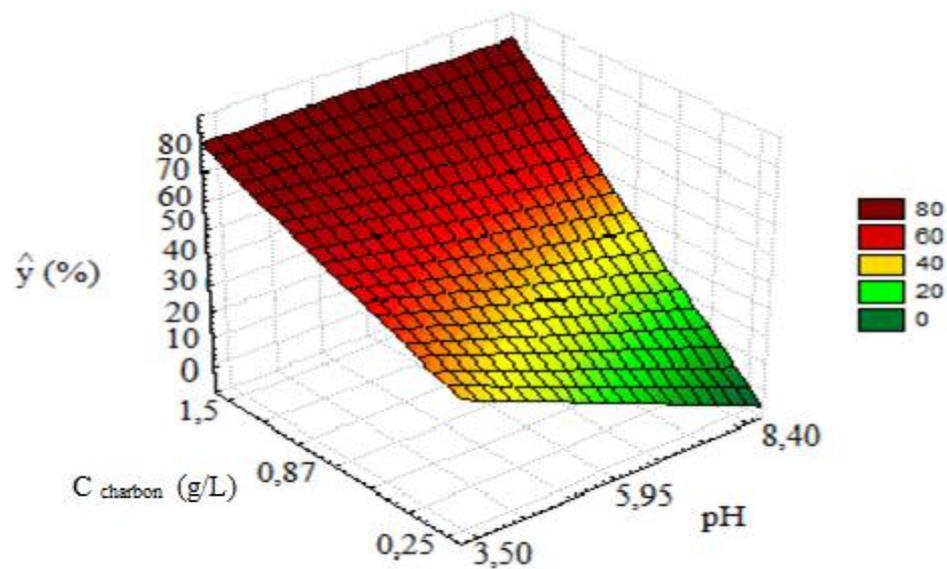


Figure III.6. Surface de réponse dans le pH –masse du charbon ($C_0 = 16.14 \text{ mg/L}$).

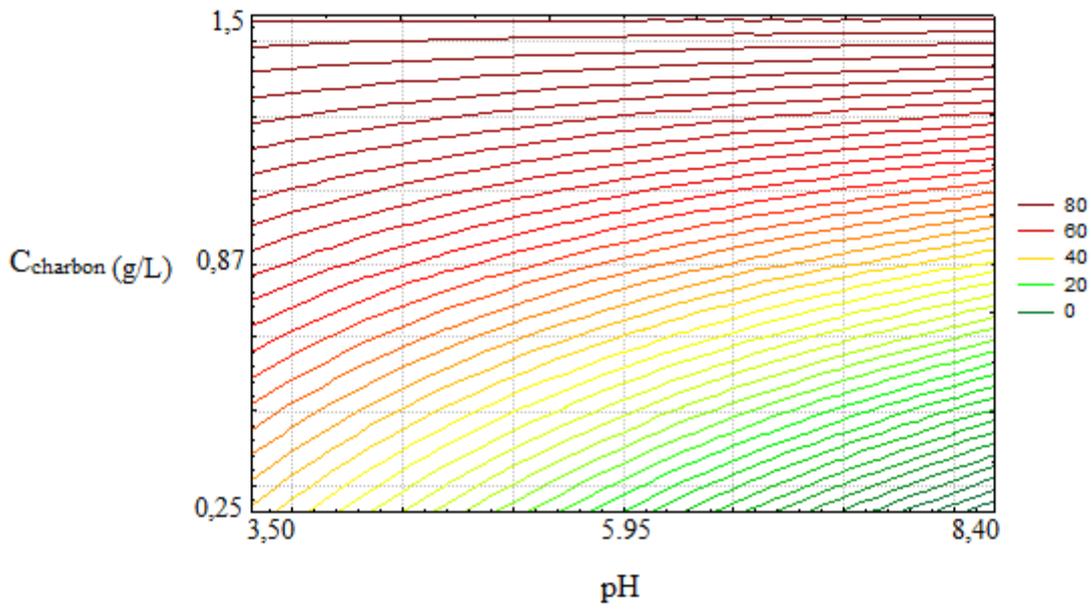


Figure III.7. Courbe iso-réponse dans le pH –masse du charbon ($C_0=16.14\text{mg/L}$).

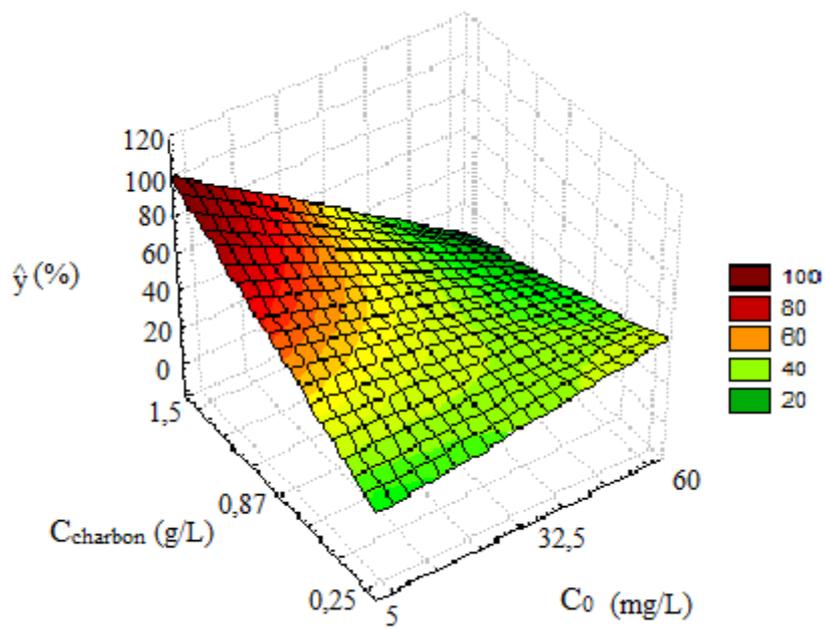


Figure III.8. Surface de réponse dans la concentration initiale et la masse du charbon (pH= 4.5).

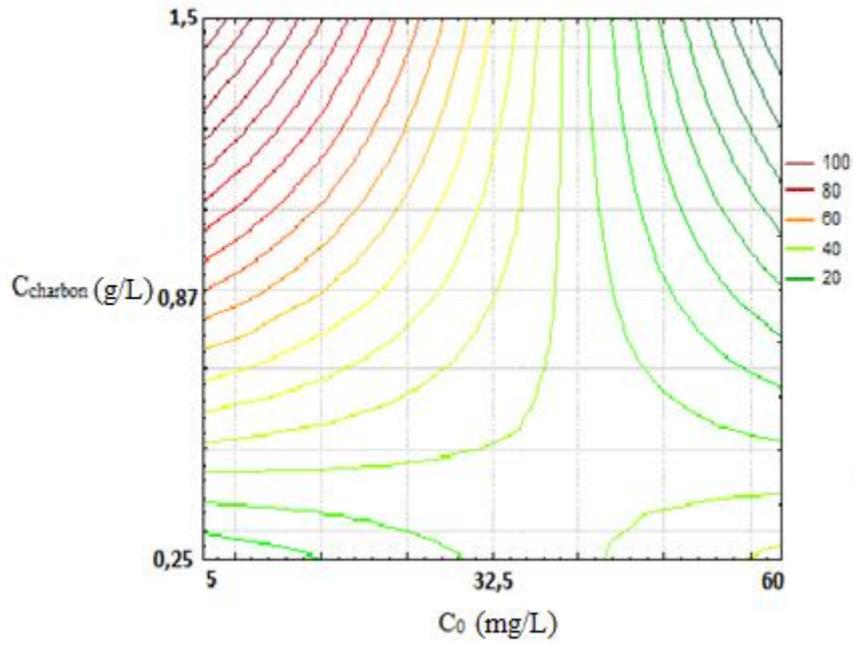


Figure III.9. Courbe iso-réponse dans la concentration initiale et la masse du charbon (pH= 4.5).

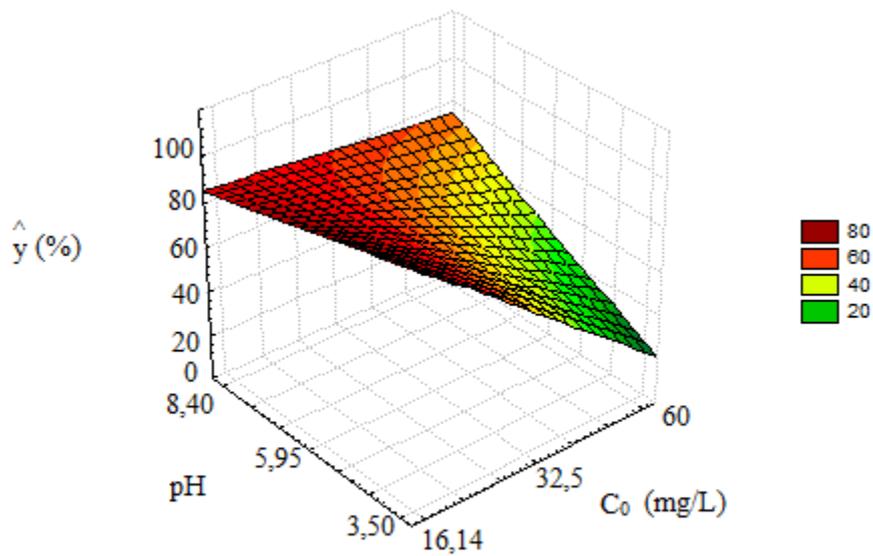


Figure III.10. Surface de réponse dans la concentration initiale et le pH ($C_{\text{charbon}} = 1.24$ g/L).

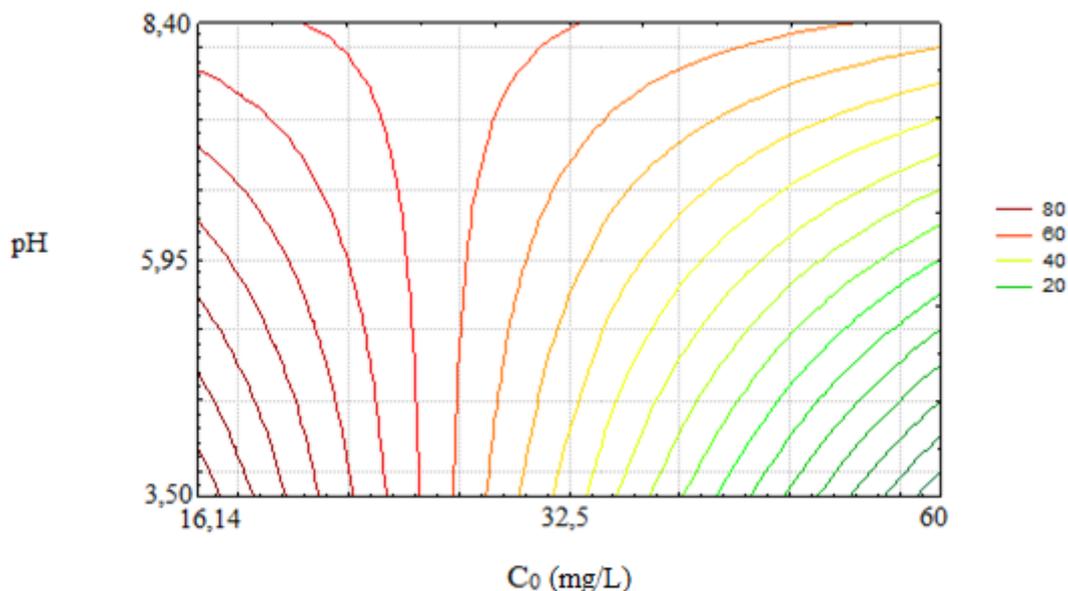


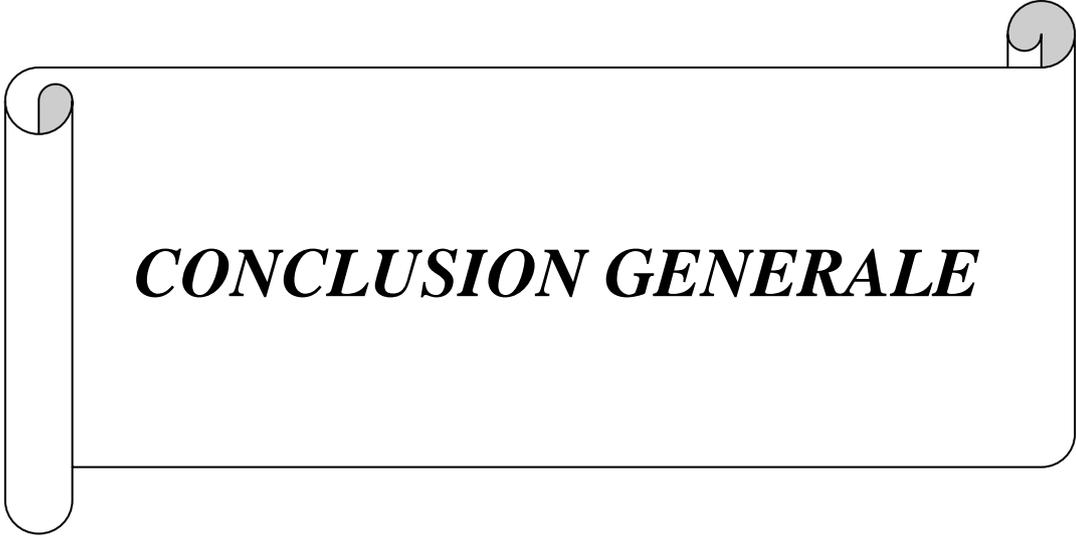
Figure III.11. Courbe iso-réponse dans la concentration initiale et le pH ($C_{\text{charbon}} = 1.24\text{g/L}$).

III.4.2. Validation du modèle par l'expérience

Après avoir tracé les courbes de surfaces de réponses et iso-réponses avec différentes combinaisons entre la concentration initiale, pH et la masse du charbon, nous avons tenu à vérifier la validité du modèle par l'expérience (en dupliqué). Pour se faire, nous avons fixé les paramètres opératoires aux valeurs correspondantes au domaine d'optimisation : $C_0 = 6.5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4.5$ et $C_{\text{charbon}} = 1.43 \text{ g/L}$, afin de comparer le rendement prédit au rendement réel dans les conditions spécifiées. Le modèle élaboré prévoit un rendement d'adsorption de la tétracycline de 100 % (**Figure III.9**).

Après avoir réalisé cette expérience, nous avons obtenu un rendement d'élimination de la tétracycline égal à 99,17%. L'écart est donc très faible soit 0,83%. Ce résultat permet de conclure que le modèle établi décrit de manière très satisfaisante le rendement d'élimination de la tétracycline par le procédé d'adsorption sur le charbon préparé.

Il est bien confirmé que le procédé de l'adsorption est efficace pour les faibles concentrations en polluant. Quant à l'effet du pH de la solution, il affecte la charge de surface du charbon et par conséquent le type et la force de l'interaction charbon actif- TC.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail réalisé dans cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux contaminées par un polluant d'origine pharmaceutique, la tétracycline, par adsorption sur un charbon ferromagnétique préparé à partir d'un mélange de déchets : marc de café et coquilles de noyau d'abricot. L'étude d'adsorption a été réalisée en utilisant la modélisation par les plans d'expériences. L'étude paramétrique de l'adsorption de la tétracycline sur le charbon préparé à partir du mélange des deux déchets a été réalisée par les plans d'expérience. Le plan factoriel complet à 2 niveaux et le plan composite centré ont été utilisés afin de mettre en évidence l'effet de la concentration initiale en tétracycline, le pH de la solution et la masse du charbon sélectionné sur le rendement d'élimination de la tétracycline par le procédé d'adsorption.

Le plan factoriel complet à 2 niveaux a conduit à un modèle mathématique de 1er ordre permettant la détermination du rendement d'adsorption de la TC sur le charbon préparé.

$$\hat{y} = 49,63 - 7,04 x_1 + 9,10 x_3 + 6,99 x_1 x_2 - 9,98 x_1 x_3 + 4,24 x_2 x_3$$

Ce modèle simule parfaitement le processus étudié dans le domaine de concentrations initiales allant de 5 à 60mg/L.

Le modèle a mis en évidence l'existence de trois fortes interactions: concentration initiale-pH, concentration initiale-masse du charbon et pH-masse du charbon.

Après analyse, le modèle montre que la masse du charbon influe positivement avec un facteur de + 9.10 tandis que la concentration initiale en tétracycline influe négativement avec un coefficient de - 7.04.

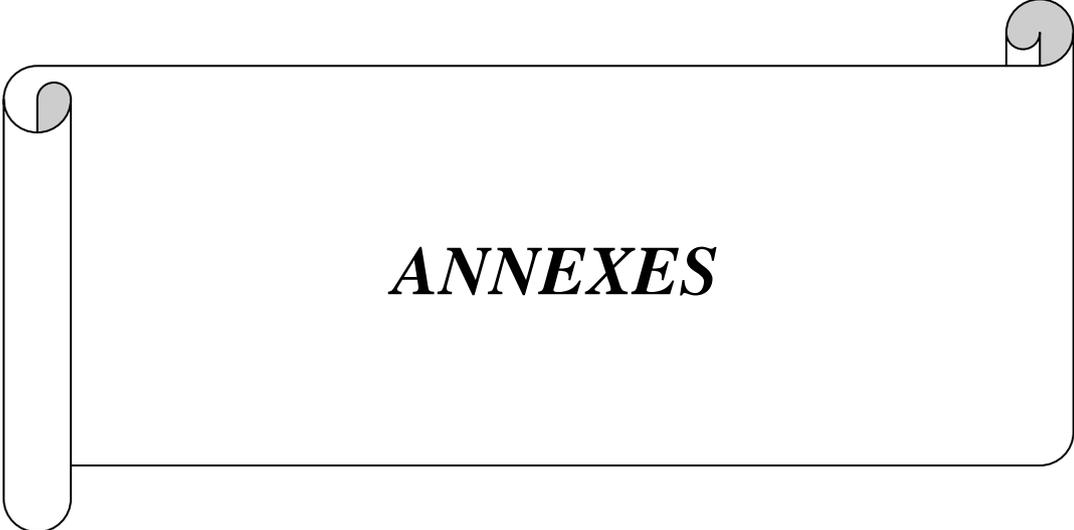
Le tracé des surfaces de réponse et les courbes iso-réponse a permis de situer les domaines dans lesquels les rendements optimaux sont obtenus. Un rendement optimal de 100% est obtenu dans les conditions suivantes:

$$5 \text{ mg/l} \leq C_0 \leq 7,17 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{charbon}} = 1,43 \text{ g/l}$$

$$\text{pH} = 4,5$$

Malgré la validation de ces modèles par les tests statistiques, nous avons tenu à valider le modèle de deuxième degré par l'expérience en réalisant un essai avec la combinaison donnant un rendement d'adsorption théorique de 100%. Les paramètres ont donc été fixés à la concentration initiale de 6,5 mg/L, un pH de 4,5 et une masse de charbon de 1,43g/L. Le rendement d'adsorption de la tétracycline obtenu par l'expérience est de 99,17%. L'écart est donc très faible soit 0,83%. Ce résultat permet de conclure que le modèle établi est fiable.



ANNEXES

Annexe.1

Table de Student.

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

Annexe.2

Table de Fisher

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

Annexe.3

Surface de réponse et courbes iso-réponse

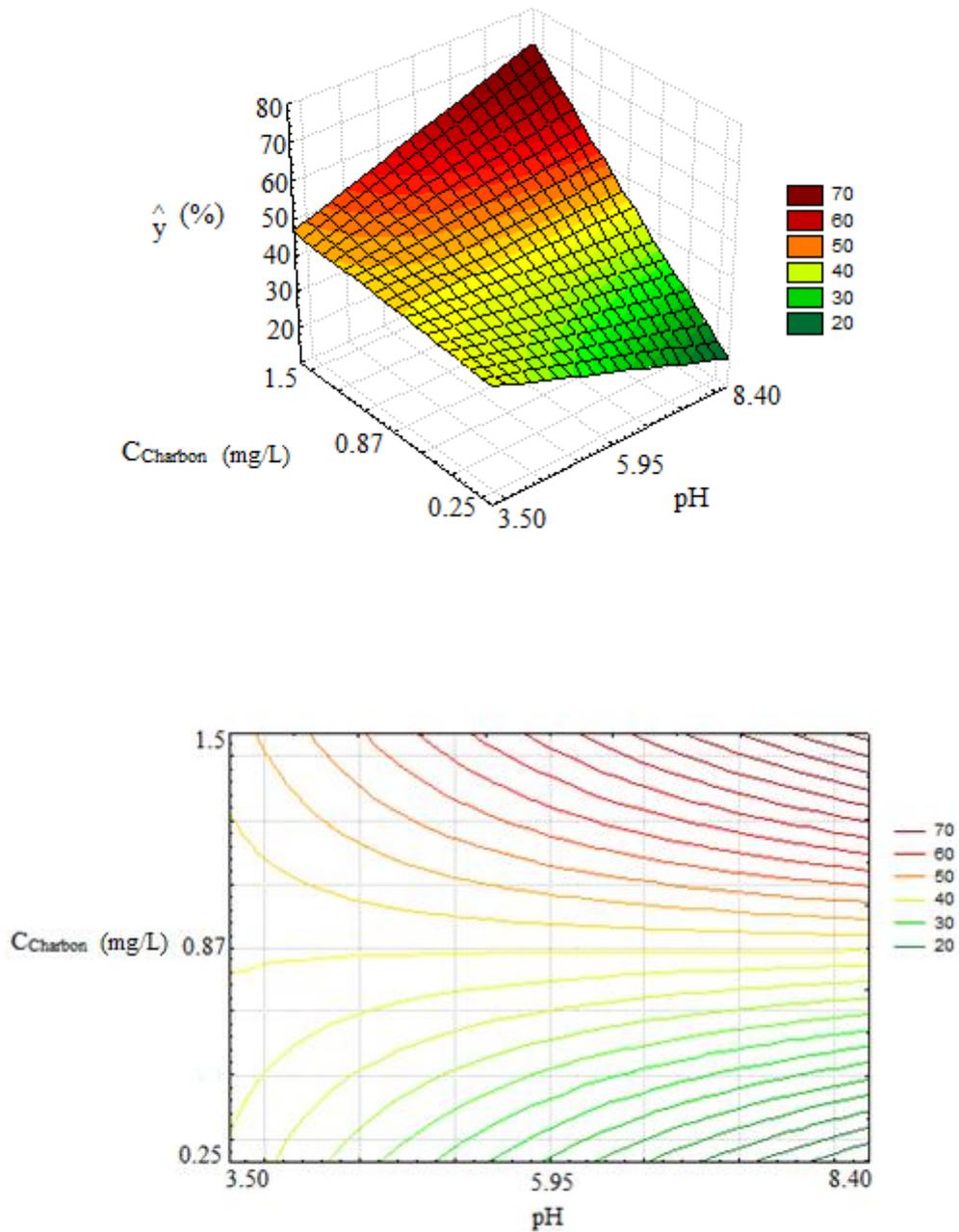


Figure 1: courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan :
 $x_2 = \text{pH}$ et $x_3 = \text{masse du charbon actif } (C_0 = 32.5\text{g/L})$.

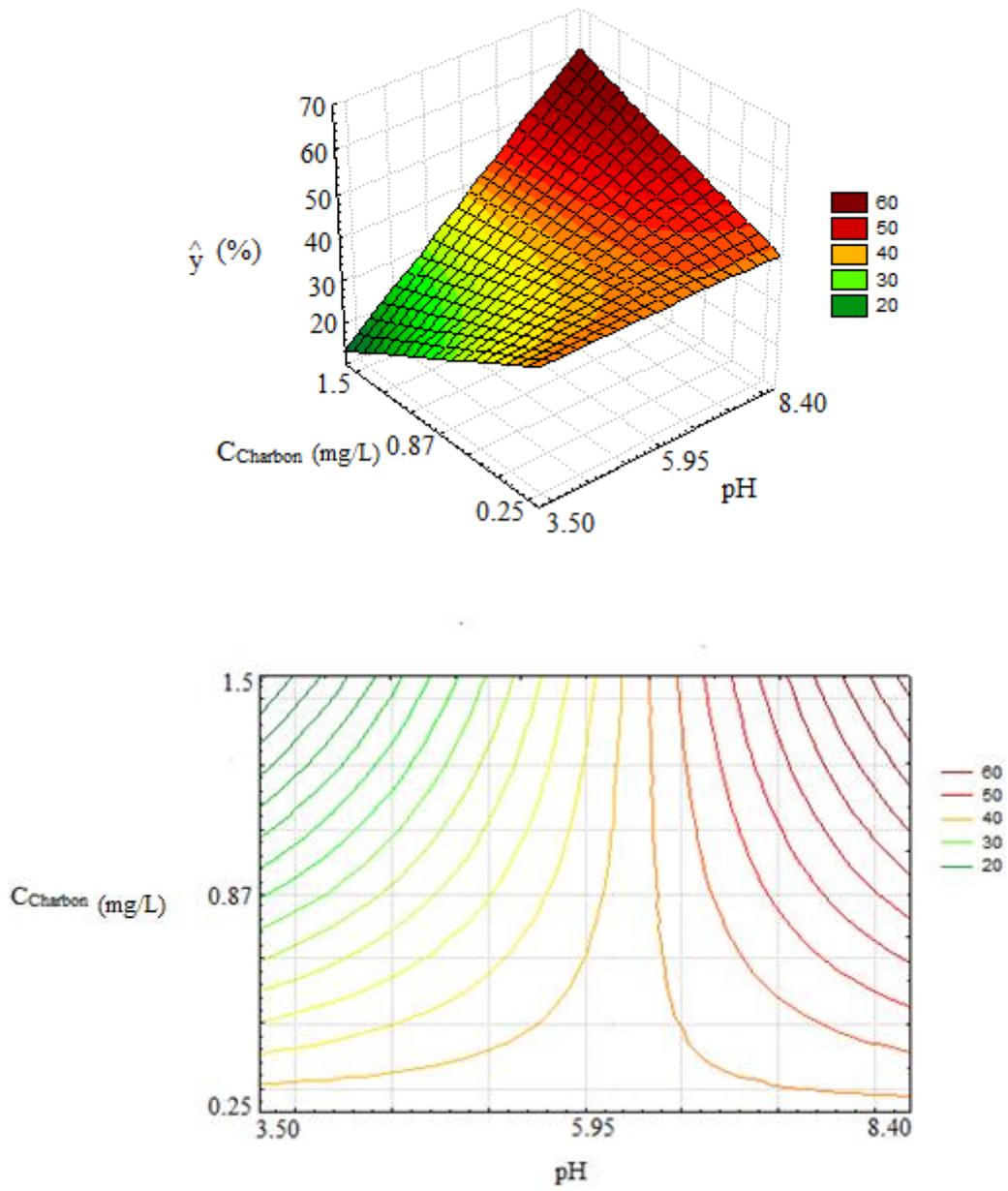


Figure 2: courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan :
 $x_2 = \text{pH}$ et $x_3 = \text{masse du charbon actif}$ ($C_0 = 48.86\text{g/L}$).

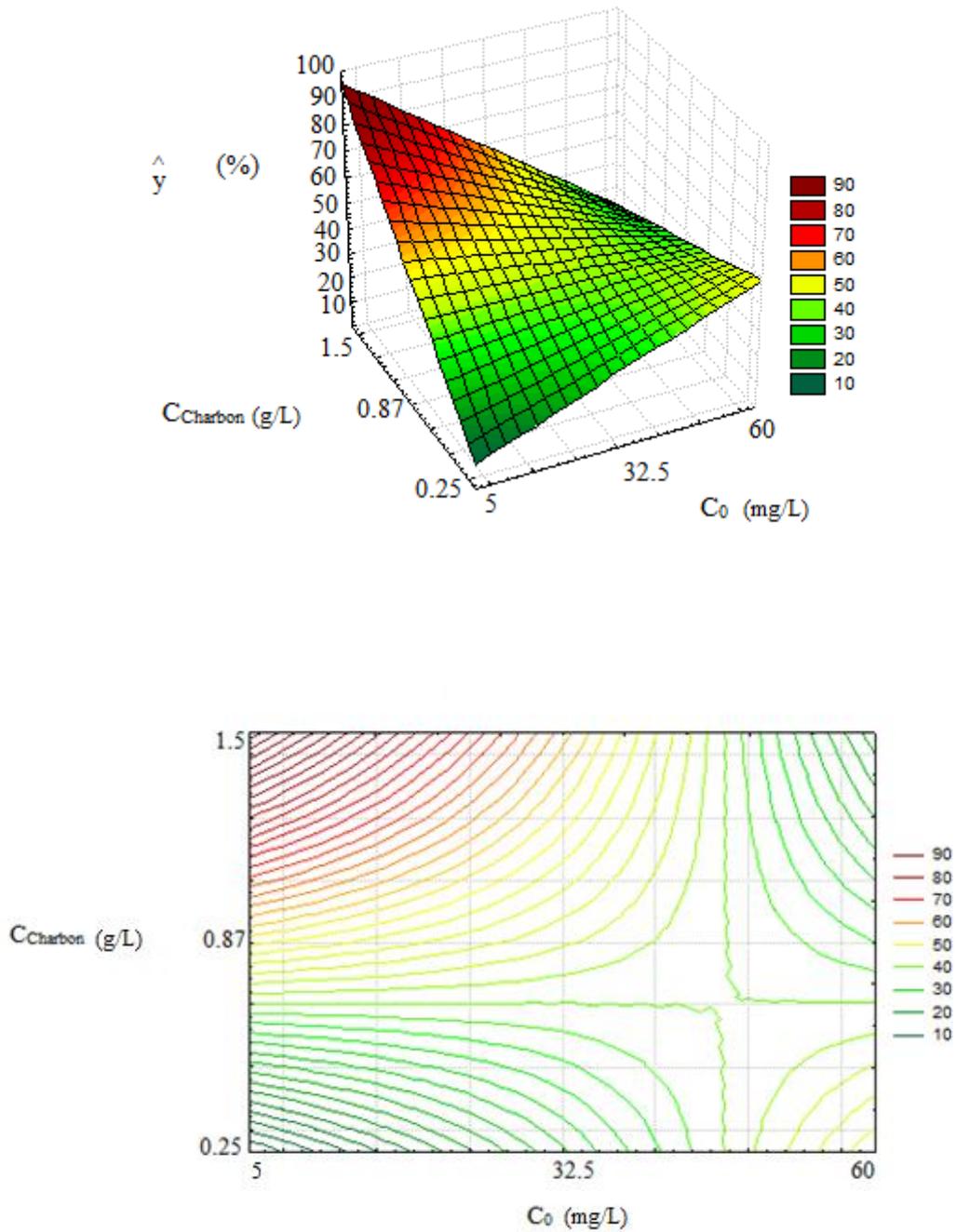


Figure 3: courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan : x_1 = concentration initiale et x_3 = masse du charbon actif (pH = 5.95).

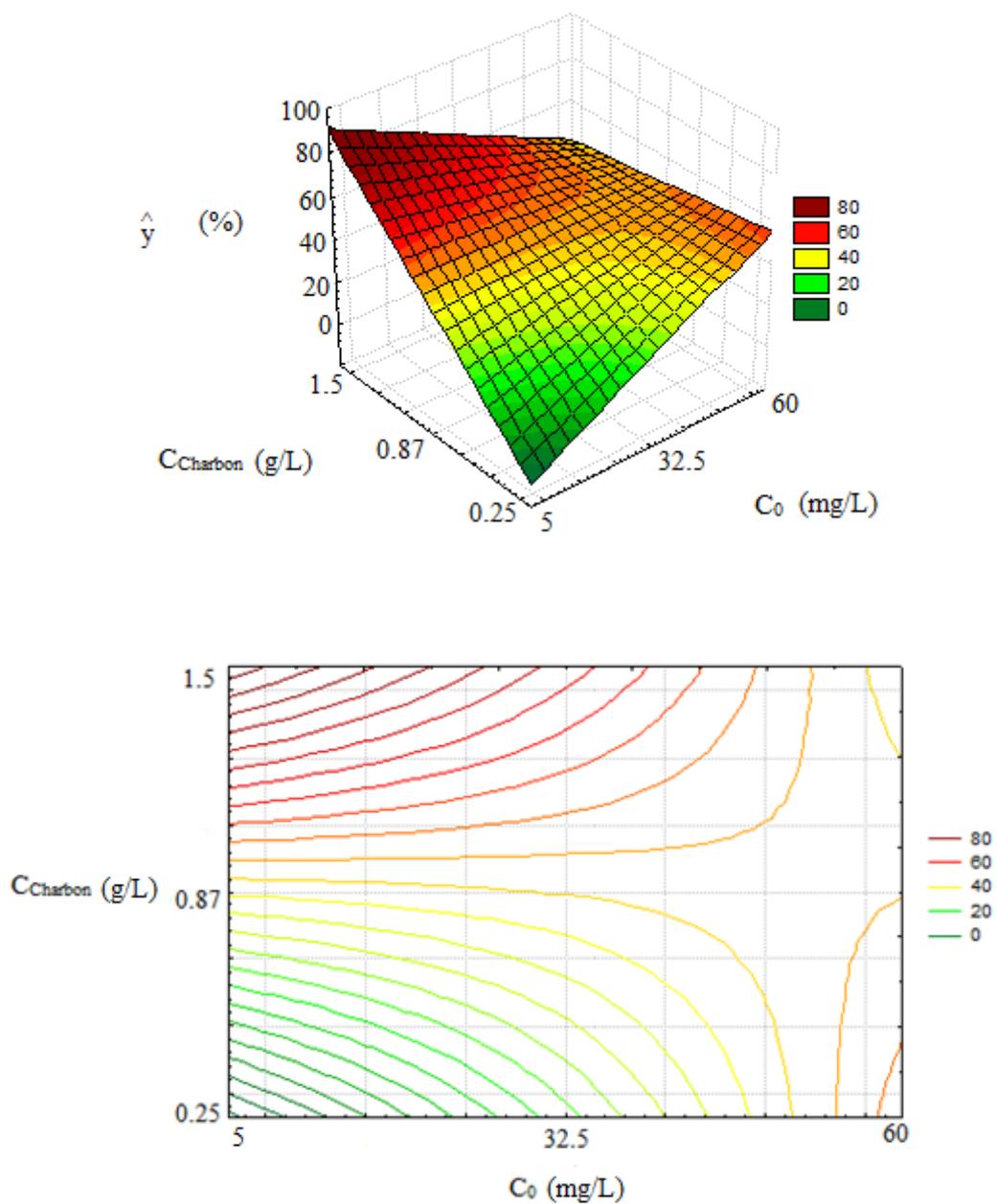


Figure 4: courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan : x_1 = concentration initiale et x_3 = masse du charbon actif (pH = 7.41).

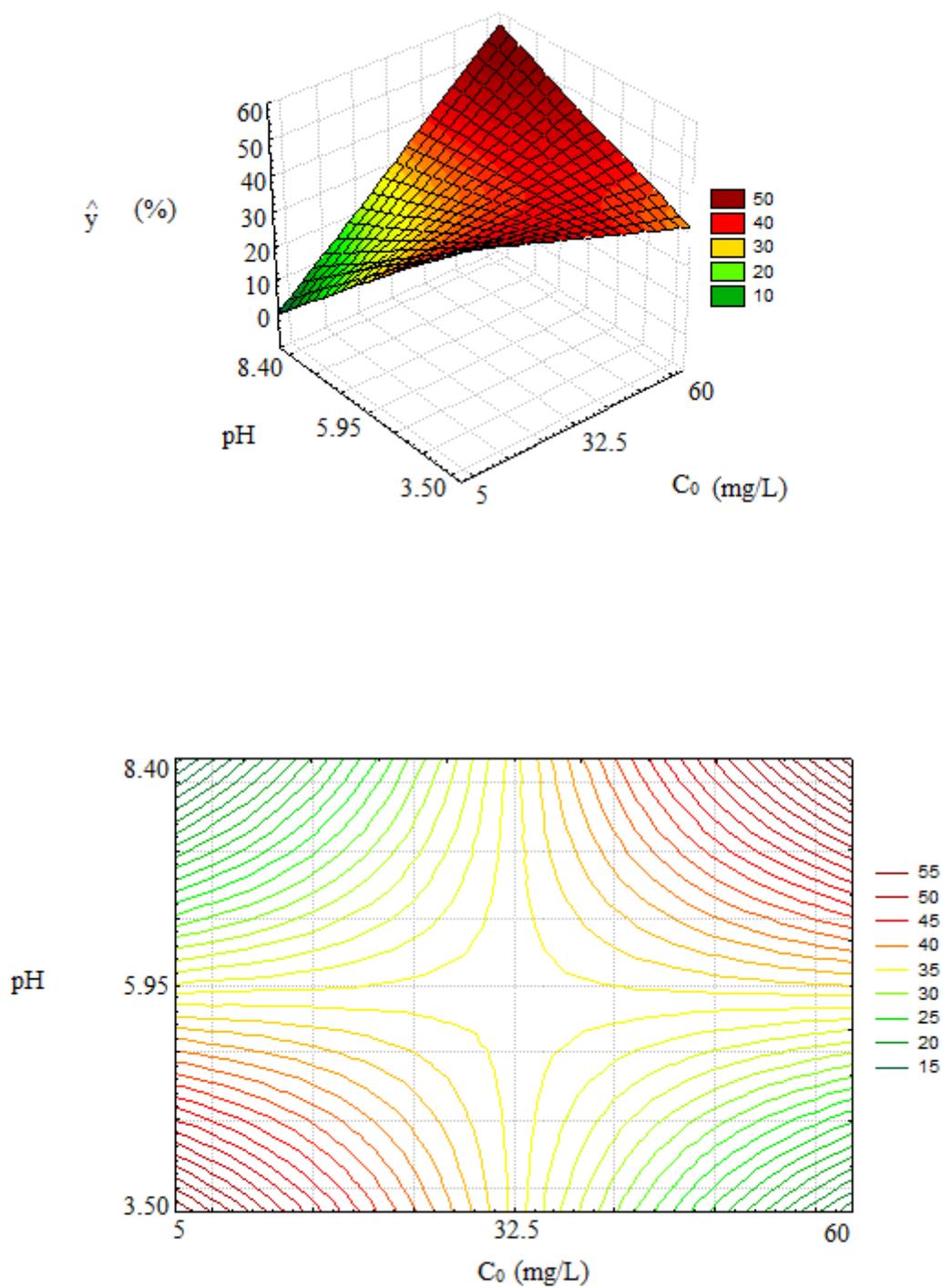


Figure 5: courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan :
 $x_2 = \text{pH}$ et $x_1 = \text{concentration initiale}$ ($C_{\text{charbon}} = 0.5 \text{ g/L}$).

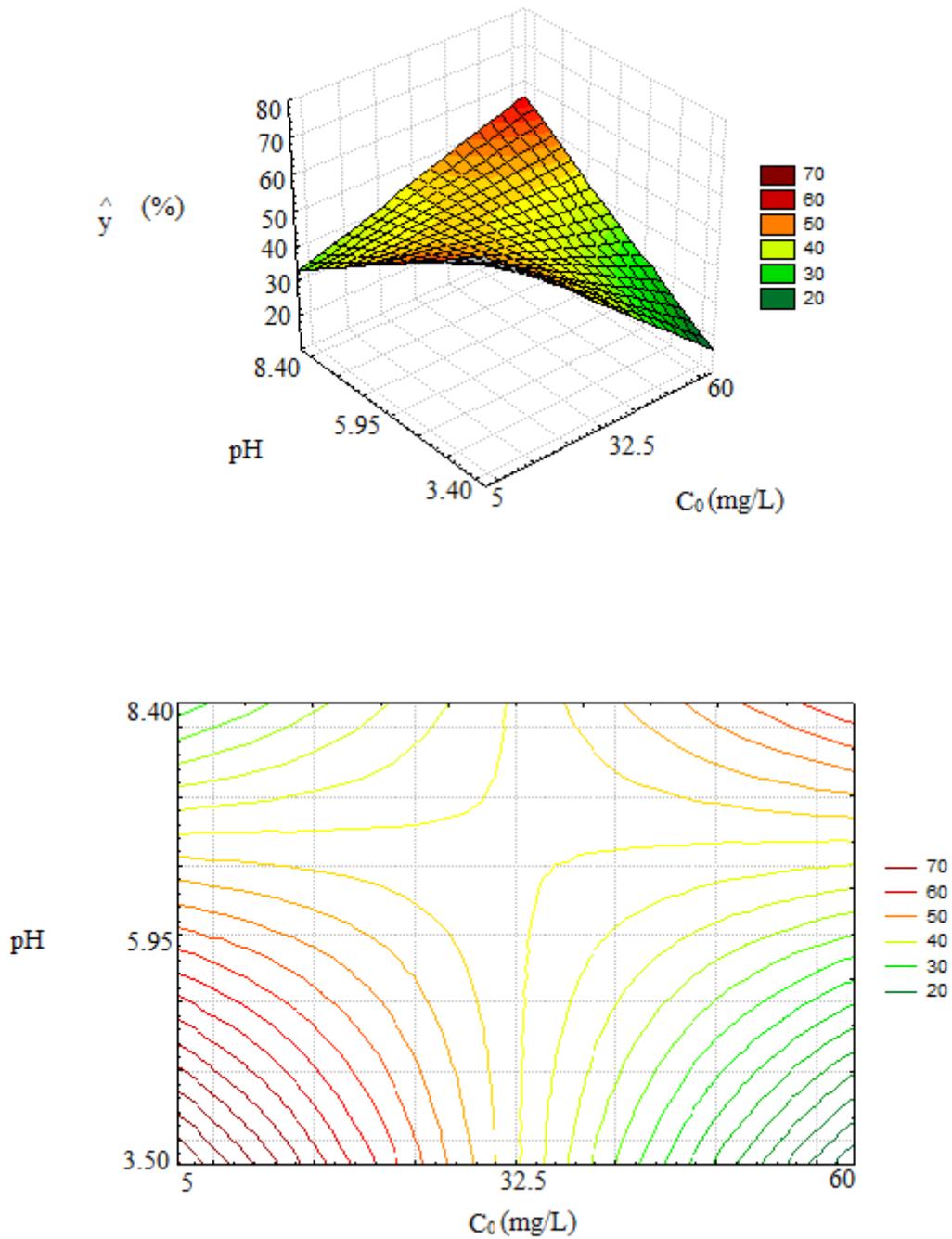


Figure 6: courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan :
 $x_2 = \text{pH}$ et $x_1 = \text{concentration initiale}$ ($C_{\text{charbon}} = 0.87 \text{ g/L}$).

Résumé

L'objectif principal de cette étude est la modélisation par un plan factoriel complet à deux niveaux du procédé d'adsorption d'un polluant émergent, à savoir la tétracycline (TC) sur le charbon actif préparé à partir d'un mélange de déchets (marc de café et les coquilles de noyaux d'abricots) dans un réacteur batch. A cet effet, les modèles mathématiques élaborés, qui interprètent le rendement d'adsorption de 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 fortes interactions.

Les résultats obtenus de premier degré simulent parfaitement le processus d'adsorption de la TC sur le charbon actif préparé.

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

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو النمذجة من خلال خطة عاملة كاملة من مستويين لعملية ادمصاص ملوث ناشئ ، وهو التتراسيكلين (TC) على الكربون المنشط المحضر من خليط من النفايات (القهوة المطحونة وقشور نواة المشمش) في مفاعل دفعة. ولهذه الغاية ، أدت النماذج الرياضية التي تم تطويرها ، والتي تفسر كفاءة الادمصاص لـ TC وفقاً لظروف التشغيل ، إلى معادلات من الدرجة الأولى والتي سمحت لنا باكتشاف التأثير الخطي لكل من المعلمات المؤثرة بالإضافة إلى تفاعلاتها المحتملة.

نتائج الدرجة الأولى التي تم الحصول عليها تحاكي بشكل مثالي عملية امتصاص TC على الكربون النشط المحضر.

الكلمات المفتاحية: التتراسيكلين ، الادمصاص ، الكربون المنشط ، التصاميم التجريبية ، التصاميم الشاملة ذات المستويين.