



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/GP/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

Adsorption d'un produit pharmaceutique par une argile de type 1 :1 modifiée chimiquement

Présenté par :

KHELIFA Mounir

Soutenu le 07/07/ 2019 devant le jury composé de :

Président :	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	MEROUANI Réda Djilali	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

DEDICACES

Je dédie d'abord ce modeste travail à mes parents, Khelifa Amine et Marouf-Khelifa Kheira, pour leurs incessants encouragements, les moyens qu'ils mettent à ma disposition, leurs extrêmes exigences, leur joie de vivre et leurs savoir-faire incommensurables. Je ferais mon maximum pour ne pas les décevoir, à l'avenir.

Je dédie également mon mémoire à mes très chers grands parents, El moudjahid Marouf Zerrouki et Marouf Cherifa, les grands parents les plus aimables. Leurs encouragements, leurs joies et leurs compagnies inoubliables sont inestimables.

Je dédie aussi ce travail à mon frère, Mohamed Yassine Afif et à ma petite sœur, Narimène Safia. Leur soutien est sans faille.

Je n'oublierais pas Beressa Adel et Touati Hytef, mon frère et ma sœur à l'université avec qui j'ai passé les plus beaux moments de mon stage, à SEAM.

Enfin, je dédie ce mémoire à mes oncles, mes tantes et mes cousins paternels et maternels ainsi que toute personne m'ayant encouragé de près ou de loin durant mon cursus universitaire.

REMERCIEMENTS

Pour commencer, je remercie Allah, Le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail. Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de **Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M)**.

Je remercie Mr Khelifa Amine, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger mon mémoire, de m'avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option génie chimique. Mes sincères remerciements pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'il a passé à m'informer, m'enseigner et corriger ce modeste travail. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.

L'honneur, je l'ai aussi en apprenant que Mr Bentouami Abdelhadi, Professeur à l'université de Mostaganem, directeur du laboratoire Valorisation des Matériaux, va présider le jury.

Mes chaleureuses remerciements vont à Mr Merouani Djillali, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier Mademoiselle Salaa Fahima, doctorante 3^{ème} cycle à l'université de Mostaganem pour m'avoir montré la voie, pour son engagement professionnel, son suivi quotidien et son dévouement à la bonne réussite de ce modeste mémoire.

Je remercie également Madame Marouf épouse Khelifa, Professeure à l'université de Mostaganem, et Madame Belarbi Ilhem, doctorante 3^{ème} cycle à l'université de Mostaganem, pour leur aide infinie dans la présentation PowerPoint, leurs conseils et leur disponibilité à toute sollicitation.

Je tiens aussi à remercier Mr Belouatek Aissa, Professeur à l'université de Mostaganem, directeur du laboratoire SEA2M, pour tous les moyens qu'il mit à ma disposition pour réaliser ce travail, sans oublier les membres du laboratoire pour leur esprit d'équipe, convivialité, bonne humeur et esprit de famille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE...	1
CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE.....	2
I.1. Argile.....	3
I.1.1. Structure et classification.....	3
I.2. <i>DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX</i>	3
I.3. <i>MINERAL ARGILEUX 1:1 DE TYPE HALLOYSITE</i>	6
I.4. PUBLICATIONS SUR LES HALLOYSITES.....	7
I.5. MODIFICATION DES ARGILES DE TYPE 1:1.....	7
I.6. ADSORPTION.....	9
I.6.1. Généralités.....	9
I.6.2. Forces d'adsorption	9
I.6.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide	9
I.7. TETRACYCLINE	10
I.7.1. Généralités	10
I.7.2. Sources de rejet dans l'environnement	11
I.7.3. Structure moléculaire et spéciation de tétracycline	12
I.7.4. Toxicité chez les organismes vivants	13
I.8. CONCLUSION.....	13
BIBLIOGRAPHIE.....	14
CHAPITRE II. ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 MODIFIEE CHIMIQUEMENT	16
II.1. INTRODUCTION.....	16
II.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES ARGILES DE DJEBEL DEBBAGH.....	16
II.3. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE	17
II.4. CARACTERISATION PAR BET... ..	17
II.5. ADSORPTION DE TETRACYCLINE.....	19

II.5.1. Mode opératoire.....	19
II.5.2. Balayage.....	21
II.5.3. Courbe d'étalonnage.....	21
II.5.4. Effet du pH.....	22
II.5.6. Isothermes.....	29
II.5.7. Description des isothermes.....	31
II.6. Grandeurs thermodynamiques.....	35
II.7. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	37
II.8. CONCLUSION.....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	39
CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE TETRACYCLINE..... ;	41
III.1. INTRODUCTION	41
III.2. METHODES DES PLANS D'EXPERIENCES.....	41
III.2.1. Notion de l'espace expérimental	41
III.2.2. Notion de surface de réponse..... ;	42
III.2.3. Notion de modélisation mathématique.....	43
III.3. PLAN FACTORIEL COMPLET A 2 NIVEAUX	44
III.3.1. Analyse statistique des résultats	45
III.3.2. Evaluation de la qualité du modèle	49
III.3.3. Modèle mathématique	50
III.4. MODELISATION DE L'ISOTHERME	52
III.5. MODELISATION DE LA CINETIQUE	54
CONCLUSION.....	55
BIBLIOGRAPHIE.....	55
CONCLUSION GENERALE.....	56

INTRODUCTION GENERALE

Les interactions interfaciales sont à l'origine de certaines réactions biologiques, des phénomènes d'adsorption, de catalyse, des processus d'échange d'ions ou de rétention entre des matériaux et le milieu ambiant. Parmi la multitude de matériaux disponibles, les argiles et les minéraux qu'elles contiennent sont de plus en plus utilisées dans la vie contemporaine, grâce à leur abondance et leur coût réduit.

L'halloysite est un minéral argileux de type 1:1 qui doit son nom au géologue Omalius d'Halloy. Elle fait partie du même type de minéraux que la kaolinite mais se singularise par une propriété remarquable, à savoir son enroulement sous forme de nanotubes. Ces derniers sont creux à l'intérieur, de sorte qu'ils peuvent capter un certain nombre de substances organiques ou autres. Ce cylindre creux disponible dans chaque nanotube d'halloysite, appelé lumen, a un diamètre de 10 nm [1]. Il peut piéger différentes substances, telles que les colorants [2,3], métaux lourds [4], pesticides [5], produits pharmaceutiques [6,7] ... et est le siège de réactions de catalyse [8] et de photocatalyse [9]. Le diamètre du lumen s'avère ainsi un paramètre capital susceptible de conditionner les applications des halloysites.

L'agrandissement de la taille de lumen permet de sublimer les propriétés adsorptives et catalytiques de ce minéral argileux. La lixiviation acide de l'halloysite permet justement d'arriver à cette fin. Elle conduit à une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre du lumen [10].

Dans cet ordre d'idées, notre mémoire de fin d'études porte sur la récupération de tétracycline par une argile contenant essentiellement l'halloysite. Cet antibiotique a été largement utilisé pour la prévention et le traitement de maladies infectieuses chez les organismes vivants. Or, les doses ingérées ne sont pas complètement métabolisées, de sorte que sa présence en quantités appréciables dans la nature peut entraîner le développement d'une résistance des micro-organismes à cet antibiotique.

Avant adsorption de tétracycline, l'argile a été attaquée par H_2SO_4 , 10 M. Par la suite, les matériaux avant et après modification ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K, pour vérifier une éventuelle augmentation de surface spécifique, ou pas. Différents paramètres ont été considérés lors de l'adsorption de tétracycline, tels que le pH, le temps, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes à l'équilibre et étude thermodynamique. Une deuxième partie, dédiée à la planification des expériences, a également été réalisée en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres concentration, temps de contact et température ainsi que leur influence sur l'adsorption de tétracycline.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batoneau, A. Khelifa, Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, *Microporous and Mesoporous Materials* 158 (2012) 47–54.
- [2] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batoneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide, *Composite Interfaces* 22 (2015) 403–417.
- [3] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, in press.
- [4] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium(II) and lead(II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desalination and Water Treatment* 113 (2018) 213–226.
- [5] D. Rawtani, N. Khatri, S. Tyagi, G. Pandey, Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides, *Journal of Environmental Management*, 206 (2018) 749–762.
- [6] M. Massaro, A. Campofelice, C.G. Colletti, G. Lazzara, S. Riela, Functionalized halloysite nanotubes: Efficient carrier systems for antifungine drugs, *Applied Clay Science* 160 (2018) 186–192.
- [7] A.C. Santos, C. Ferreira, F. Veiga, A.J. Ribeiro, A. Agarwal, Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold, *Advances in Colloid and Interface Science* 257 (2018) 58–70.
- [8] S. Barrientos-Ramírez, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, A. González-Montiel, Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (2009) 132–140.
- [9] D. Papoulis, Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: A Review, *Applied Clay Science* 168 (2019) 164–174.
- [10] *Nanosized Tubular Clay Minerals*, Vol. 7, Ed. P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya, Elsevier,

2016.

CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE

I.1. ARGILES

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1]. Ces matériaux sont utilisés dans différents domaines : céramique fine, matériaux de construction... Certaines argiles, très pures, permettent de rendre la pâte à papier blanche. Dans les peintures, l'ajout en tant que charges minérales permet d'obtenir la rhéologie souhaitée ainsi que la stabilité des suspensions. En fonderie, elles servent à réaliser des moules. Leur intégration dans les polymères améliore les propriétés mécaniques (aux chocs) et thermiques (au feu) du composite obtenu. Par ailleurs, différents types d'argiles (verte, blanche et rouge, principalement) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [2]. Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée de particules minérales (plus de 50%) dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres.

I.1.1. Structure et classification

Les minéraux argileux sont constitués d'une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 (T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens [3]. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire. Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie.

I.2. DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux peuvent se trouver sous différents types :

a- Les minéraux argileux dits 1:1 ou TO (Fig. I.1), constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique : c'est le cas de la kaolinite. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å (TO + interfoliaire). La nature du feuillet octaédrique permet de distinguer les argiles TO à feuillet dioctaédrique (feuillet type brucite, $Mg(OH)_2$) et les argiles TO à feuillet trioctaédrique (feuillet de type gibbsite) [4].

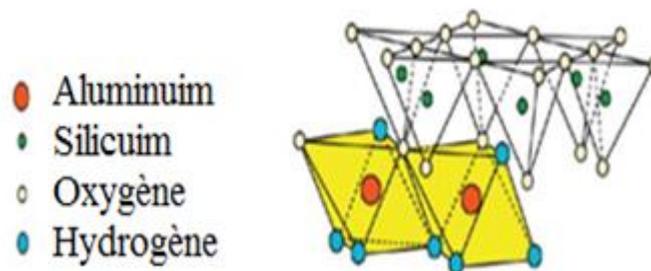


Figure I.1. Minéraux argileux de type 1:1.

b- les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) (Fig. I.2) correspondent à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon la dimension de l'espace interfoliaire (l'espace entre deux feuillets consécutifs). A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.

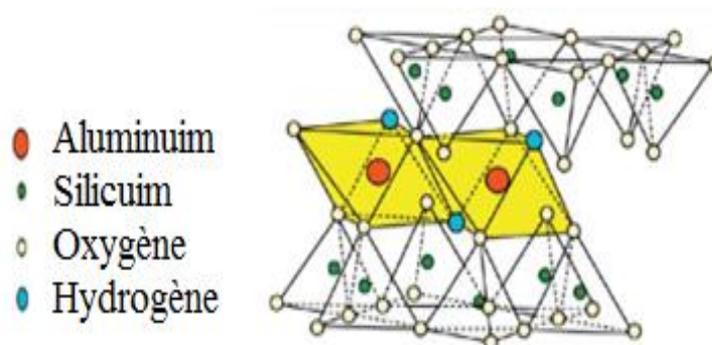


Figure I.2. Minéraux argileux de type 2:1.

c- Les minéraux argileux dits 2:1:1 ou TOTO (Fig. I.3) ont une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques, l'espace interfoliaire étant occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å.

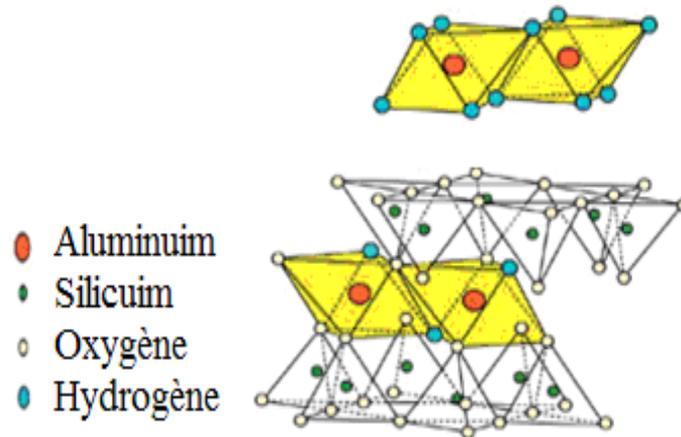


Figure I.3. Minéraux argileux de type 2:1:1.

d- Les minéraux interstratifiés sont composés généralement de deux catégories de feuillets. L'empilement se caractérise par le mode de succession de feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Si on considère un minéral interstratifié contenant deux feuillets A et B, on peut en envisager trois types, représentés dans la figure I.4.

d1- Ségrégés : une particule donnée présente des séquences AAABBB.

d2- Réguliers : une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB.

d3- Aléatoires : les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment.

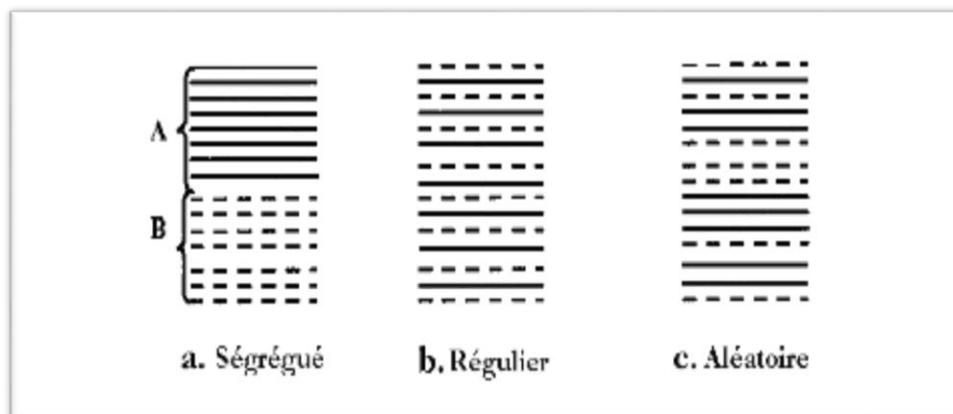


Figure I.4. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.

I.3. MINERAL ARGILEUX 1:1 DE TYPE HALLOYSITE

L'halloysite a été décrite par Pierre Berthier qui a dédié son nom en hommage du géologue belge Jean-Baptiste d'Omalius d'Hallo. C'est une variété hydratée de la kaolinite; de structure semblable à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau (Fig. I.5). Sa formule chimique est : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place.

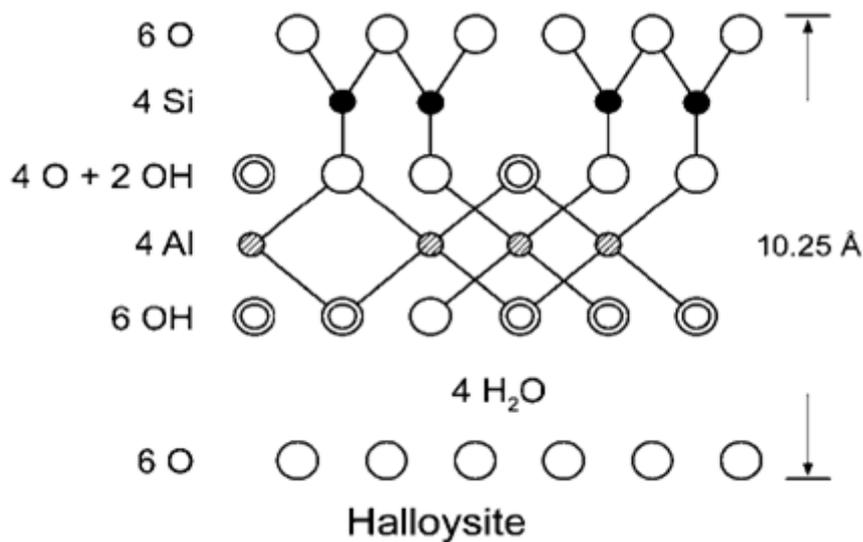


Figure I.5. Structure de l'halloysite hydratée.

La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogènes [5]. Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes (Fig. I.6)

[6].

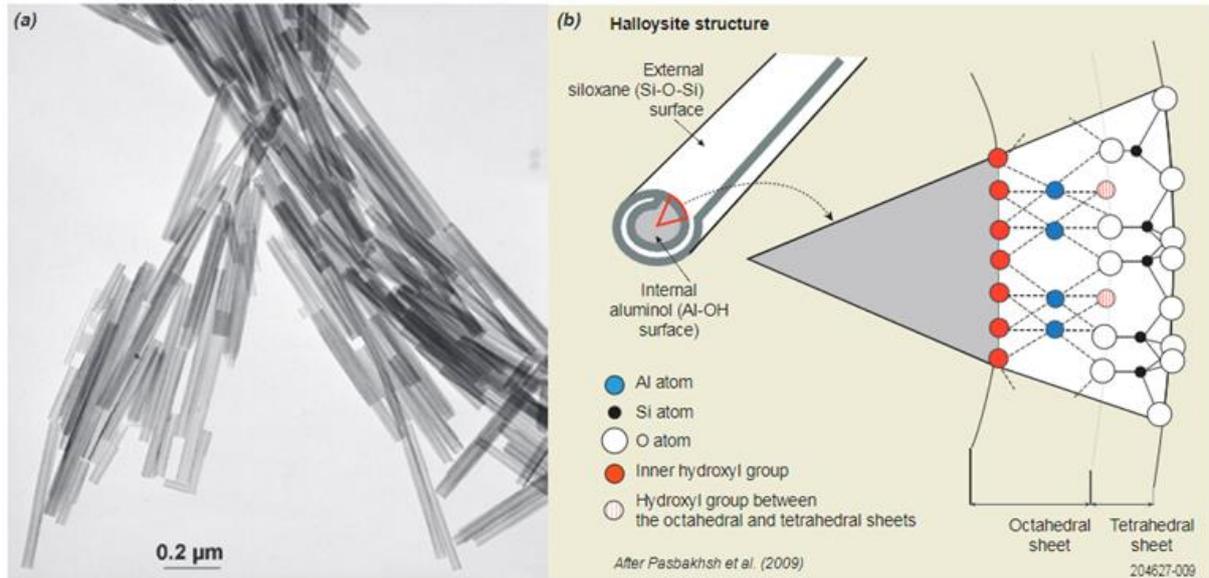


Figure I.6.(a): Nanotubes d'halloysite selon MET; (b): morphologie d'halloysite et structure atomique.

I.4. PUBLICATIONS SUR LES HALLOYSITES

La figure I.7 recense le nombre de publications réalisées sur les halloysites, durant les vingt dernières années, soit du 1 janvier 2000 jusqu'à fin janvier 2019 [7].

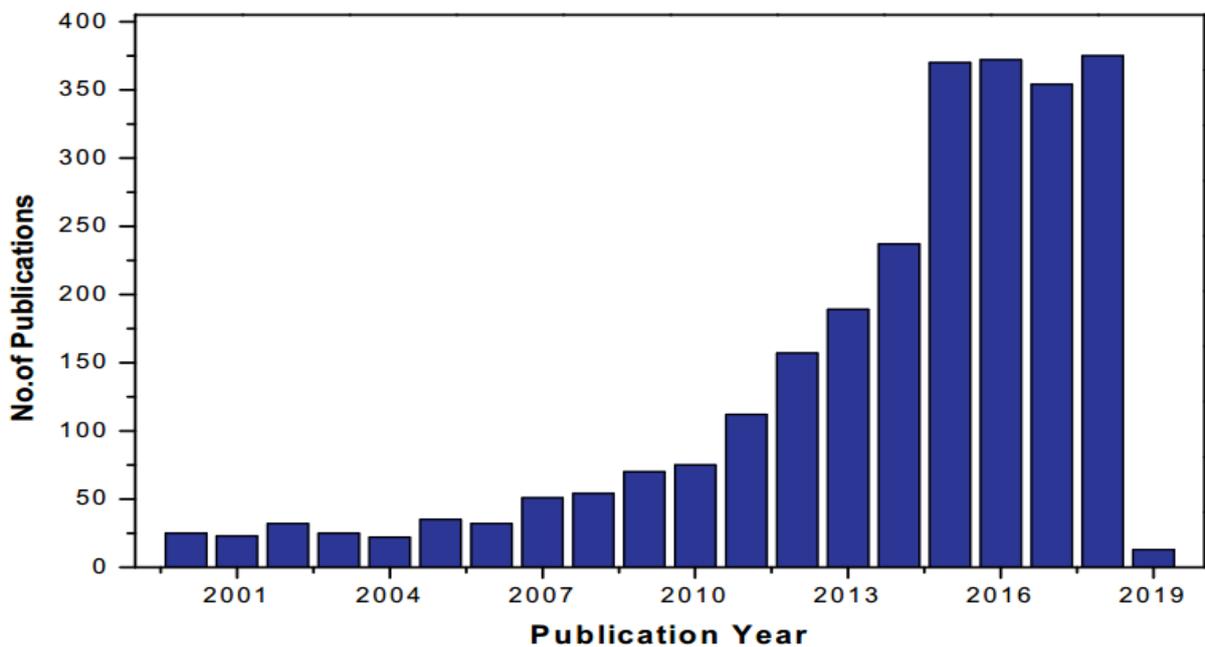


Figure I.7. Nombre de publications sur l'halloysite cité dans Scopus (2000–fin janvier 2019).

La figure I.7 montre que le nombre de travaux sur l'halloysite, publiés dans le monde, augmente régulièrement. Il était de 25 en 2000 et atteignait 375 en 2018. Le nombre d'environ

15 publications en 2019 est dû au fait que le recensement s'est arrêté fin janvier 2019. Ceci montre l'intérêt croissant de la communauté scientifique pour le matériau halloysite.

I.5. MODIFICATION DES ARGILES DE TYPE 1:1

L'halloysite se distingue de la kaolinite par la présence de groupes siloxane, Si–O–Si, sur la paroi externe des tubes, de groupes aluminol, Al–O–H, sur la paroi interne des tubes, et un cylindre creux, appelé lumen. Ces possibilités variées font que l'halloysite, une fois modifiée, révèle d'intéressantes propriétés physicochimiques. Différentes manières de modifier une halloysite existent, nous allons, toutefois, reporter que la modification chimique.

Il faut distinguer les traitements qui affectent la composition et l'organisation du solide de ceux qui ne les modifient pas. La modification de la surface de l'argile de type 1:1, par une activation chimique, est réalisée en immergeant le solide dans des solutions acides, telles que l'acide chlorhydrique (HCl), acide sulfurique (H₂SO₄), acide nitrique (HNO₃) ou sulfate d'aluminium (Al₂(SO₄)₃), dans des solutions basiques telles que les hydroxydes de sodium (NaOH), de potassium (KOH), de calcium [Ca(OH)₂], d'aluminium [Al(OH)₃], ou dans des sels ioniques comme le dihydrogenophosphate de potassium (KH₂PO₄). La modification chimique permet l'amélioration des propriétés des surfaces externe et interne et catalytique. Elle provoque également l'augmentation de la surface spécifique, la porosité, la désagrégation des particules et l'élimination des impuretés. Le traitement des halloysites par les acides conduit à l'élimination de Al³⁺ (désalumination de la structure), tandis que le traitement par les bases élimine le silicium (Fig. I.8) [8].

Bhattacharyya et al. [9] ont étudié la modification de la kaolinite par l'acide sulfurique. Les matériaux ont servi, par la suite, à la récupération de Pb(II). Les auteurs ont obtenu des capacités d'adsorption de 11,5 et 31,4 mg g⁻¹, pour les échantillons non traité et traité, respectivement.

La kaolinite a été traitée par l'acide sulfurique à des concentrations allant de 1 à 8 N, à 80 °C, pendant 2h [10]. Le traitement acide provoque la formation de silice amorphe et la diminution de la capacité d'échange cationique (CEC), avec augmentation de la surface spécifique jusqu'à un maximum de 212 m² g⁻¹.

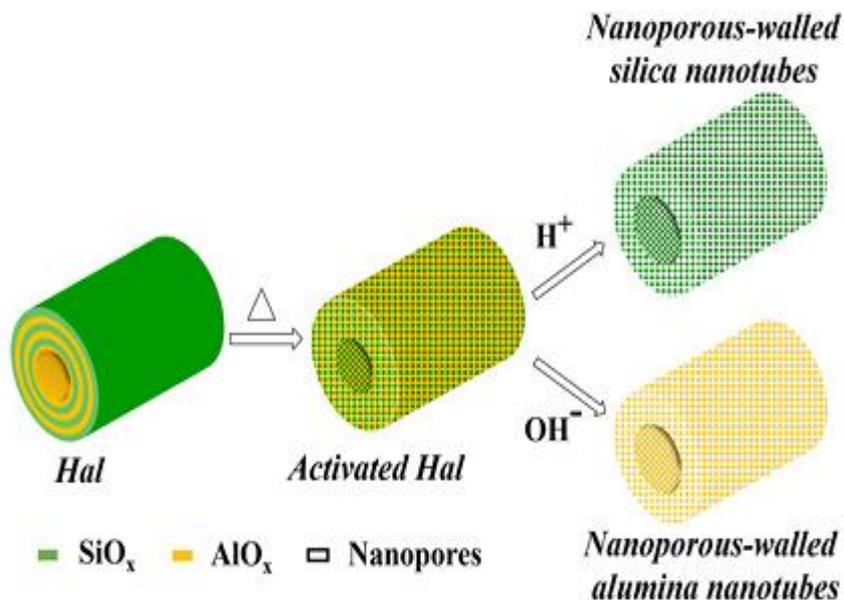


Figure I.8. Comportement de l’halloysite (nanotubes) en fonction des traitements acide et basique.

I.6. ADSORPTION

I.6.1. Généralités

L’adsorption est un phénomène physicochimique se traduisant par une modification de concentration à l’interface de deux phases non miscibles. C’est donc un phénomène de surface. Ce phénomène est dû à des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes, ou les groupements d’atomes constituant la couche superficielle du solide, et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide.

I.6.2. Forces d’adsorption

L’adsorption peut être de nature physique ou chimique. Les principales différences entre ces deux types sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Principales différences entre les adsorptions physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique

Chaleur d'adsorption	≤ 40 kJ/mole	≥ 100 kJ/mole
Température	Favorisée par une diminution de température	Favorisée par un accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique

I.6.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide

D'après Giles et al. [11], l'isotherme d'adsorption, en phase liquide, est classée en quatre groupes principaux de courbes (Fig. I.9) qui sont :

- Forme H, dite de « haute affinité »;
- Forme L, dite de « Langmuir »;
- Forme C, dite de « partition constante »;
- Forme S, dite « sigmoïdale ».

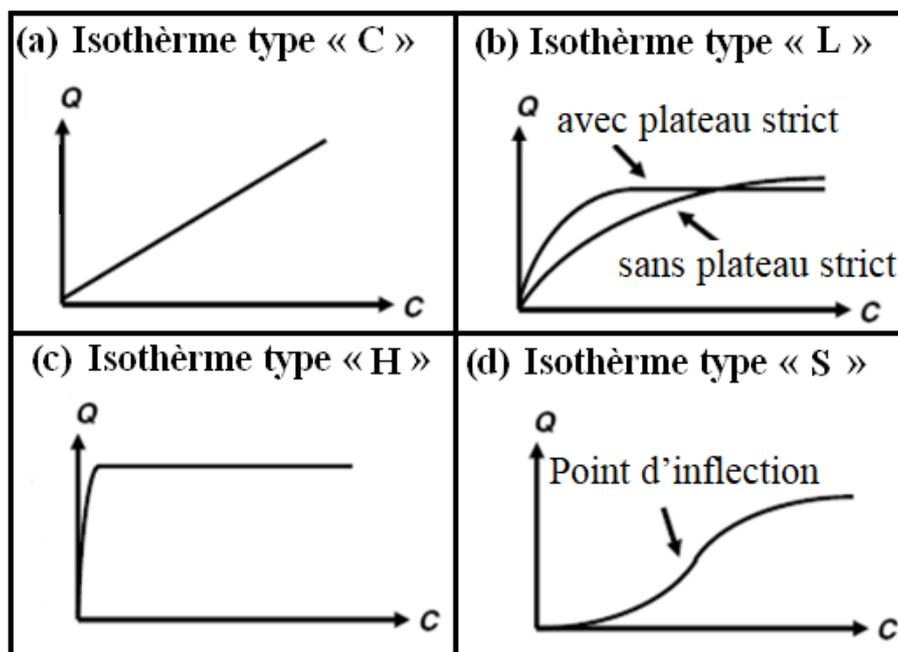


Figure I.9. Classes des isothermes d'après Giles et al. [11].

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs, argiles ou autres matériaux minéraux. La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », observable lorsque le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. La forme « S » présente un point

d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est adsorbée, puis, quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. La forme « C » est une droite passant par zéro, ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e , appelé coefficient de distribution, K_d , est constant.

I.7. TETRACYCLINE

I.7.1. Généralités

La tétracycline (TC) est un antibiotique utilisé pour le traitement et la prévention de maladies infectieuses. C'est un agent bactéricide qui agit en inhibant la synthèse de la protéine bactérienne et il présente une activité contre une large gamme de micro-organismes. La TC est très utilisée dans les élevages d'animaux sains en l'incorporant à leur nourriture. Les doses ingérées ne sont pas complètement métabolisées par les êtres humains et les animaux. En effet, approximativement 90% de la TC ingérée se retrouvent dans l'environnement par le biais de l'urine. Par conséquent, sans un pré-traitement adéquat des rejets contaminés par ce médicament, la présence de cet antibiotique en quantités appréciables dans la nature peut entraîner le développement d'une résistance des micro-organismes à cet antibiotique [12].

Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline. Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication [13].

En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [14].

I.7.2. Sources de rejet dans l'environnement

Les trois sources de rejet de TC dans l'environnement sont :

- a- sources résiduelles : la tétracycline est évacuée avec les eaux usées résidentielles et hospitalières sous forme de métabolites et/ou de produits intacts. Ces eaux usées sont généralement acheminées vers les stations d'épuration municipales. Indépendamment de l'efficacité du traitement, une quantité variable de médicaments est rejetée dans le milieu aquatique via les effluents municipaux.
- b- Source agricole : l'excrétion au sol des tétracyclines administrées sous forme de vaccins et l'épandage des déjections animales ou de boues municipales sur les terres agricoles constituent d'importantes sources diffuses de médicaments dans l'environnement.
- c- Source aquacole : la TC est administrée aux élevages aquacoles sous forme de nutriments alimentaires. La nourriture non consommée, l'excrétion des différents élevages et les effluents aquacoles constituent d'importantes sources diffuses et ponctuelles des médicaments concernés dans l'eau et les sédiments.

I.7.3. Structure moléculaire et spéciation de tétracycline

La tétracycline est une molécule amphotère avec de multiples groupes fonctionnels ionisables : un groupe tricarbonylamide, un groupe dicétone phénolique et un groupe diméthyl amino. La tétracycline peut subir des réactions de protonation-déprotonation et présenter différentes espèces selon le pH de la solution. Les espèces de tétracyclines dissoutes peuvent avoir des charges nettes positives (H_3TC^+ , $pH < 3,3$), neutres (H_2TC^0 , $3,3 < pH < 7,68$), simples négatives (HTC^- , $7,68 < pH < 9,68$) ou doubles négatives (TC^{2-} , $pH > 9,68$) [15]. La figure I.10 présente la structure moléculaire de tétracycline avec trois systèmes de groupes principaux ainsi que sa spéciation en fonction de pH [16].

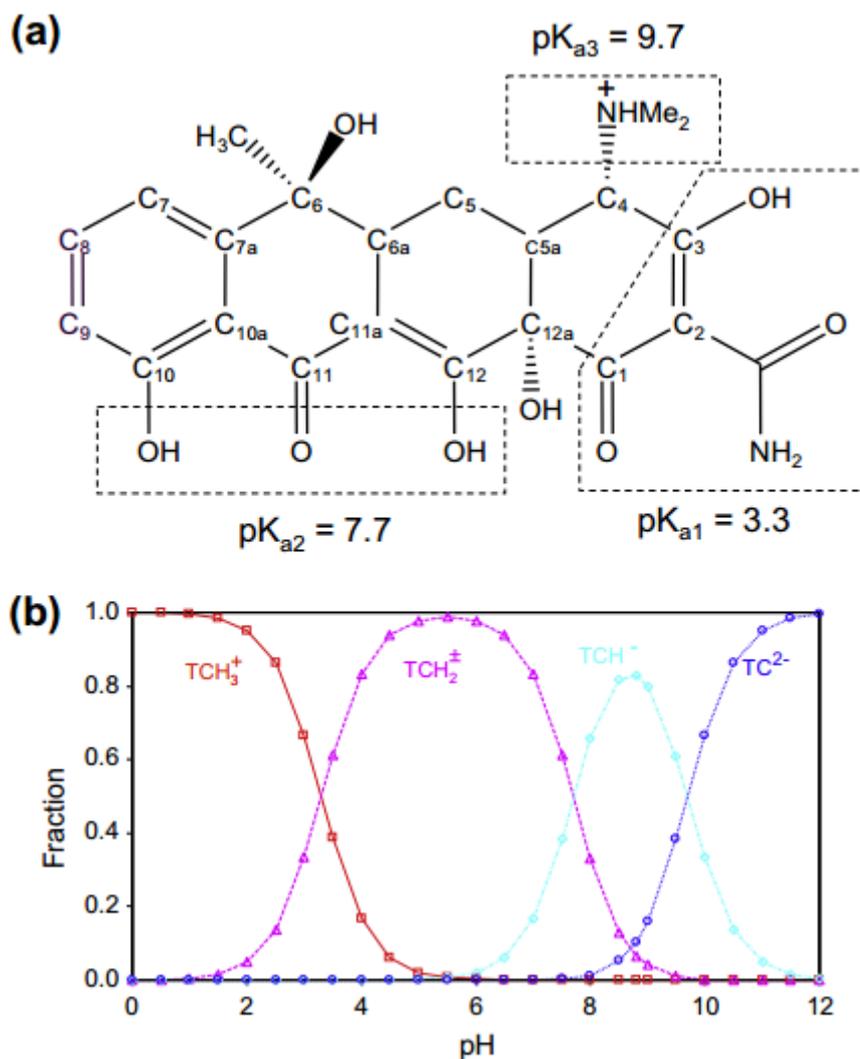


Figure I.10. (a): structure moléculaire de tétracycline avec trois systèmes de groupes principaux; (b): spéciation de tétracycline en fonction de pH [16].

I.7.4. Toxicité chez les organismes vivants

Le tableau I.2 reporte la toxicité et ses effets néfastes sur les organismes vivants, observés lors d'une exposition à la tétracycline [17].

Tableau 1.2. Toxicité de la tétracycline vis à vis des organismes vivants.

Médicaments	Organismes testés	Toxicités	Durées des tests	Effets observés
Tétracycline	<i>Daphnia magna</i>	CSEO = 340 mg/l	96 heures	Inhibition de la mobilité
	<i>Nitzschia closterium</i>	CE ₅₀ = 16 mg/l	72 heures	Non spécifiés
	<i>Salvelinus namaycush</i>	CL ₅₀ = 220 mg/l	96 heures	Mortalité
	<i>Morone saxatilis</i>	CL ₅₀ > 182 mg/l	96 heures	Mortalité
	<i>Vibrio fisheri</i> (bactérie)	CE ₅₀ = 25 µg/l	24 heures	Inhibition de la biosynthèse des protéines
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE ₅₀ = 2,2 mg/l	7 jours	Inhibition de la croissance
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	CE ₅₀ = 0,09 mg/l	3 jours	
	<i>Lemma minor</i>	CMEO = 1 µg/l CE ₅₀ = 1,06 mg/l	5 jours 7 jours	Stimulation de la croissance Inhibition de la croissance
	<i>Synechocystis</i> sp.	CMEO = 10 µg/l	5 jours	Inhibition de la croissance
	Bactéries non spécifiées (sol)	CMEO = 1-10 µg/l	Non spécifiée	Inhibition de la croissance
	Bactéries non spécifiées (boues municipales)	CE ₅₀ = 0,08 mg/l	21 jours	Inhibition de la reproduction

Nous remarquons qu'en fonction de la concentration de tétracycline et de la durée de l'exposition, les effets observés peuvent aller d'une inhibition à la mortalité.

I.8. CONCLUSION

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de l'halloysite et le principe de sa modification chimique. Le principe de l'adsorption a été également brièvement discuté, entre forces d'adsorption et les isothermes en phase liquide. Nous avons également rapporté les propriétés physicochimiques de la tétracycline, car elle sera adsorbée par l'halloysite modifiée. Nous avons terminé cette partie théorique par le rappel de la structure moléculaire de tétracycline ainsi que spéciation en fonction de pH.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.H. Murray, Applied clay mineralogy, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [2] Argile, Wikipedia, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Argile>.
- [3] A. Meunier, Clays, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [4] Caillère et al, Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces, 1982.
- [5] F. Valencia, Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par

l'essai au bleu de méthylène. Rapport GCT-2008-0, Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université Laval, Canada, 2008

- [6] J.L. Keeling, P. Pasbakhsh, Halloysite mineral nanotubes - geology, properties and applied research. *Mesa Journal*, 77(2) (2015) 20–26.
- [7] E.S. Goda, M.A. Gab-Allah, B.S. Singu, K.R. Yoon, Halloysite nanotubes based electrochemical sensors: A review, *Microchemical Journal* 147 (2019) 1083–1096.
- [8] Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, D. Yu, Y. Wang, Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications, *Appl Clay Sci*, 112 (2015) 17–24.
- [9] G.K. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays, *Colloids surf A* 277 (2006) 191–200.
- [10] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 122–132.
- [11] C.H. Giles, T.H. Mc Ewan, S.N. Makhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973–3993.
- [12] A.C. Martins, O. P. André, L. Cazetta, K.C. Bedin, D.A.S. Yamazaki, G.F.G. Bandoch, T. Asefa, J.V. Visentainer, V.C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOH activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 291–299.
- [13] BIAM, Banque d'information automatisée sur les médicaments. Site Internet officiel de la BIAM, <http://www.biam2.org>, 2001.
- [14] ACIA, Site Internet officiel de l'Agence canadienne d'inspection des aliments, <http://www.inspection.gc.ca/english/anima/feebet/mib/drguse1e.shtml>, 2006.
- [15] Y. Zhao, F. Tong, X. Gu, C. Gu, X. Wang and Y. Zhang, Insights into tetracycline adsorption onto goethite: experiments and modeling, *Sci. Total Environ.* 470–471 (2014) 19–25.

- [16] Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, *Journal of Colloid and Interface Science* 351 (2010) 254–260.
- [17] J-M Pépin, *Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement*, Centre universitaire de formation en environnement, Université de Sherbrooke, Québec, 2006.

CHAPITRE II. ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 MODIFIÉE CHIMIQUEMENT

II.1. INTRODUCTION

L'étude réalisée consiste à tester l'aptitude d'une argile de type 1:1 modifiée chimiquement par l'acide sulfurique à adsorber les molécules d'un antibiotique, en l'occurrence la

tétracycline. Les paramètres considérés sont : le pH, le temps, la température et la concentration de la solution. L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques.

II.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES ARGILES DE DJEBEL DEBBAGH

Djebel Debbagh (Fig. II.1) se situe à 35 km au Nord-Ouest de la ville de Guelma et à 8 km au Nord de la ville de Hammam Debbagh. Il constitue un massif allongé approximativement Est-Ouest sur 10 km de longueur et 3 km de largeur pour une superficie avoisinant 391 hectares [1].

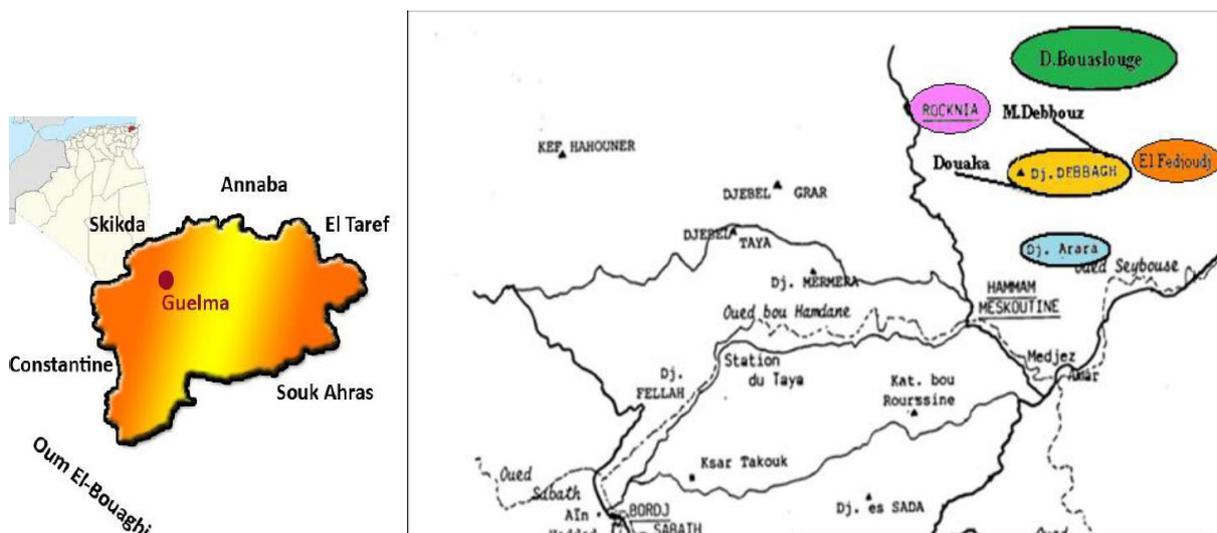


Figure II.1. Carte géographique représentant le gisement de Djebel Debbagh.

II.3. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE

L'halloysite a subi une activation acide en faisant réagir, sous agitation magnétique, 60 g de cette argile avec une solution de H_2SO_4 , 10 M, pendant 4 h et à 70 °C, le rapport solide/liquide étant de 1/25. Pour des raisons pratiques, les 60 g ont été répartis en quatre sous-échantillons de 15 g, chacun mélangé avec un volume d'acide de 375 mL dans des bouteilles hermétiquement fermées. Les sous-échantillons ont été, par la suite, filtrés et lavés 4 fois avec 50 mL d'eau distillée, puis placés dans une étuve, à 80 °C, durant une nuit. Les

conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.1. Les échantillons brut et modifié par H₂SO₄, 10M, seront nommés H et H-10M, respectivement, dans la suite du mémoire.

Tableau II.1. Conditions opératoires lors de la préparation de H10M.

Echantillon	Masse (g)	Rapport Solide/Solution	Température solution (°C)	Agitation (h)	Concentration H ₂ SO ₄ (M)	Perte de masse %
H-10M	60	1/25	70	4	10	39,17

II.4. CARACTERISATION PAR BET

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique, ASAP 2010. Les isothermes relatives à l'halloysite brute, H, et traitée chimiquement, H10M, sont représentées sur la figure II.2, en coordonnées volume adsorbé (cm³ TPN/g) = f(pression relative).

Pour les deux isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait, les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse. Par ailleurs, la quantité adsorbée par H est plus faible que celle adsorbée par H10M. Pour confirmer ce fait, nous avons calculé l'aire spécifique en utilisant l'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET), représentée comme suit :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{Vm \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{Vm \cdot C \cdot P_s} \quad (\text{II.1})$$

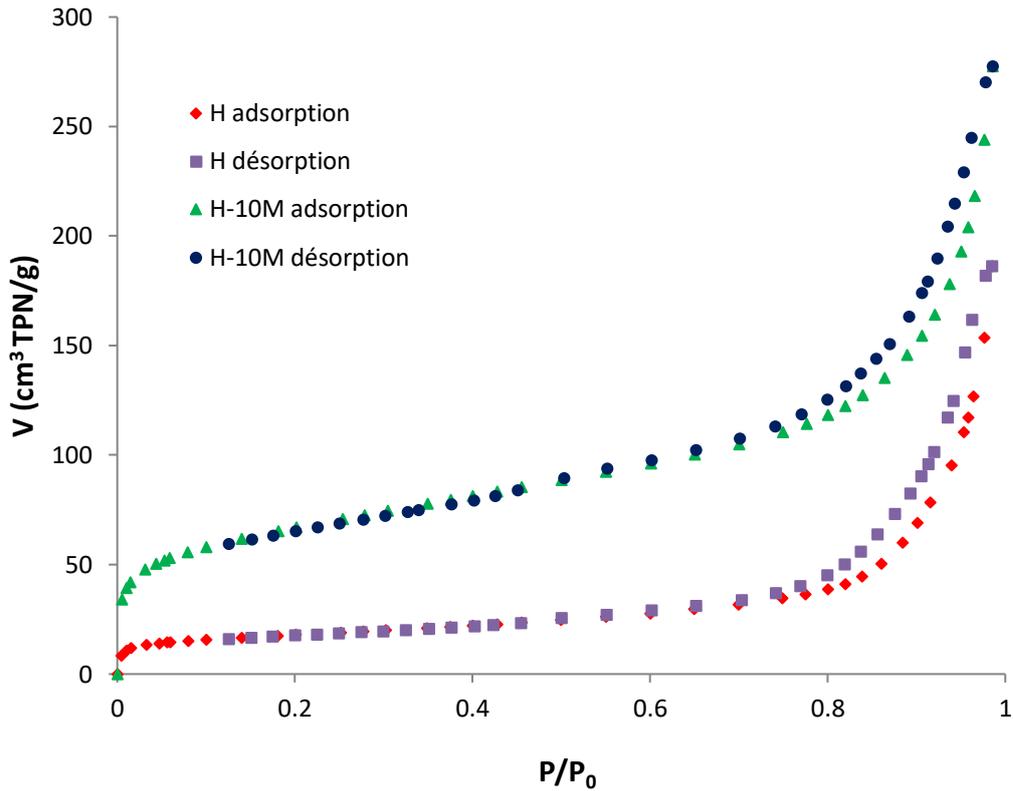


Figure II.2. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par halloysite brute, H, et H-10M.

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm³ TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E₁ et de liquéfaction E_L. Elle est égale à :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.2})$$

Pour utiliser l'équation de BET, on trace P/V(P_s-P) en fonction de P/P_s, dans l'intervalle 0,05 et 0,30. On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B. L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous:

$$SU = \frac{0,2687.S}{(A + B)} \quad (\text{II.3})$$

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Aire spécifique selon la méthode de BET.

Echantillon	SU (BET) (m ² g ⁻¹)	Coefficient de détermination	Equation des isothermes
Halloysite brute	63,0	R ² = 0,9997	y = 0,0688x + 0,0002
H-10M	239,8	R ² = 1	y = 0,018x + 0,0001

La surface spécifique de l'argile traitée chimiquement a augmenté de presque 4 fois par rapport à celle non modifiée, car, H10M subit une extraction des cations Al³⁺ de sa charpente halloysitique, d'où un plus grand volume disponible pour l'adsorption de N₂.

II.5. ADSORPTION DE TETRACYCLINE

II.5.1. Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté (Julabo SW22, Germany), 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution de tétracycline (TC), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, la suspension a été centrifugée. La quantité de TC adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.4})$$

où : C_i: Concentration initiale de TC (mg L⁻¹)

C_e: Concentration de TC à l'équilibre (mg L⁻¹)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t, respectivement, avec:

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1})

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.3 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.3. Conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de tétracycline.

1 / pH					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)	
120	100	1	2 4 6 8 11	25	
2 / Cinétique					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)	
1	100	1	8	25	
3					
5					
10				40	
15					
30					
60					55
120					
240					
3 / Isothermes					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Concentration de l'adsorbant (g L^{-1})	pH de la solution	Température ($^{\circ}\text{C}$)	
120	20 40 60 80 100 200 300	1	8	25 40 55	
Les adsorbants considérés sont : H et H-10M.					

II.5.2. Balayage

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}), laquelle correspond à une absorption maximale. Pour y parvenir, on a fait un balayage de 200 à 400 nm, grâce au spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis (Fig. II.3).

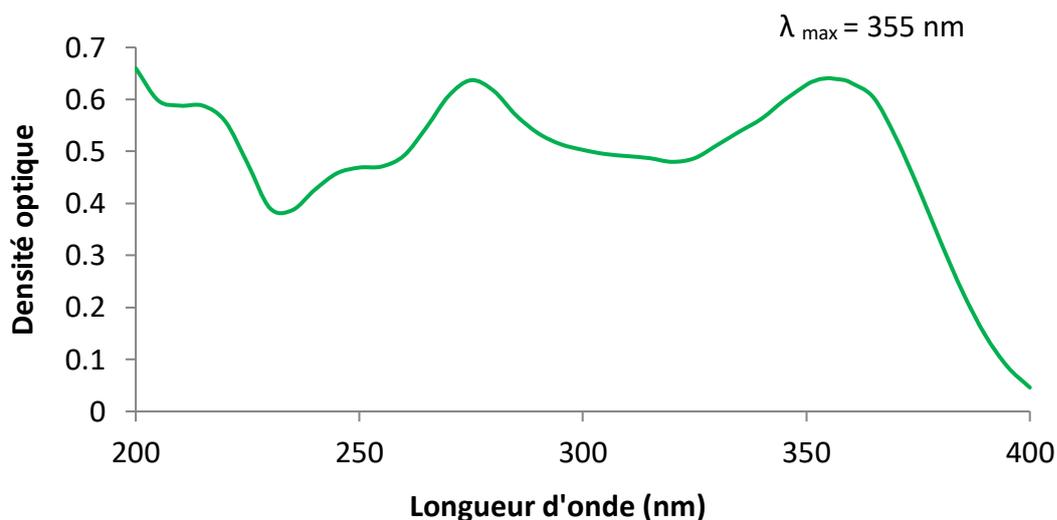


Figure II.3. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 8.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence deux bandes centrées autour de 275 et 355 nm. Elles sont dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 355 nm, après adsorption de tétracycline.

II.5.3. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de 5 à 30 mg L⁻¹, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Fig. II.4), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,997.

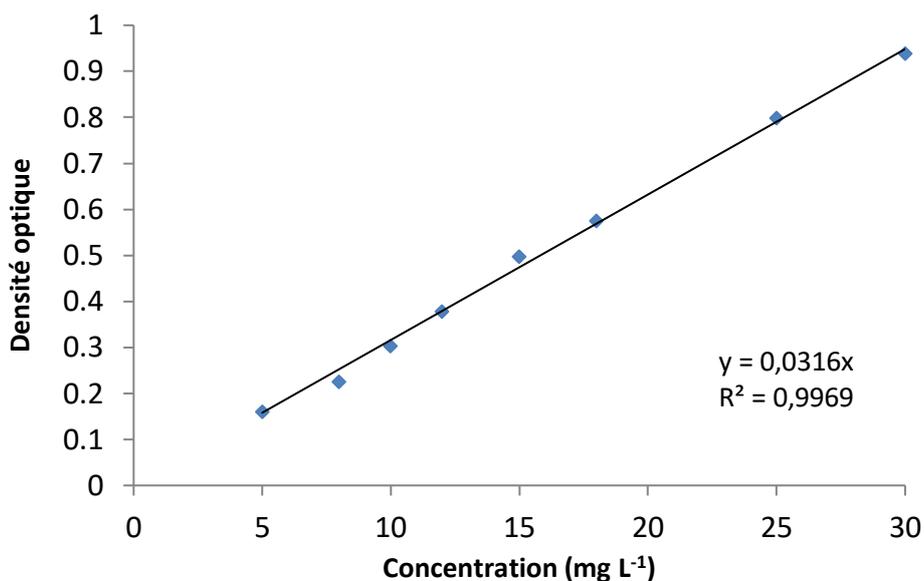


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de tétracycline établie à 355 nm à pH 8.

II.5.4. Effet du pH

La figure II.5 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

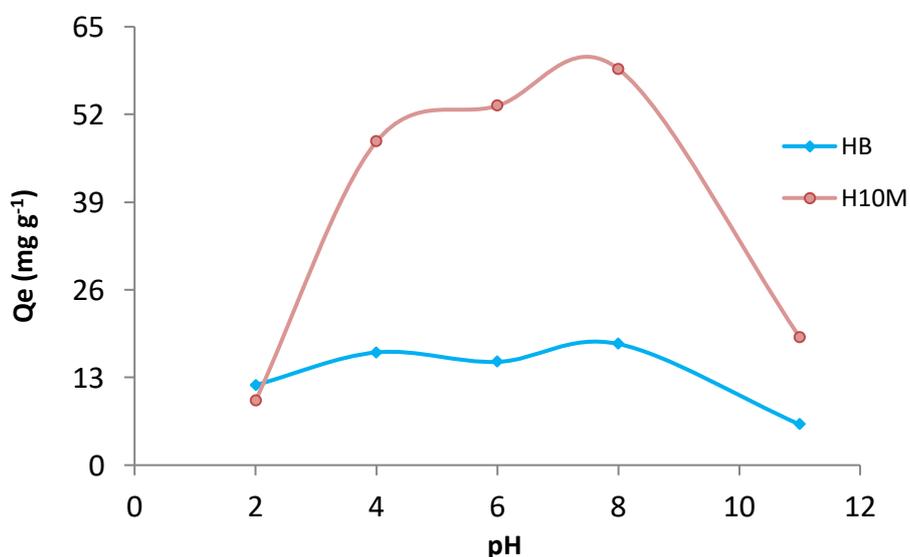


Figure II.5. Effet du pH sur la quantité adsorbée de tétracycline.

On remarque que la quantité adsorbée par le matériau de départ, H, reste à peu près stable de pH 2 jusqu'à pH 8. Au delà, elle diminue. La variation est beaucoup plus importante pour le matériau H-10M. La quantité adsorbée augmente fortement de pH 2 jusqu'à pH 8, pour

lequel on a obtenu une quantité adsorbée maximale. Au-delà, elle chute. Pour la suite de l'expérimentation, le choix s'est porté sur un pH de 8, car on obtient une adsorption optimale.

II.5.5. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact [2]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [3]. La cinétique est représentée sur les figures II.6,7.

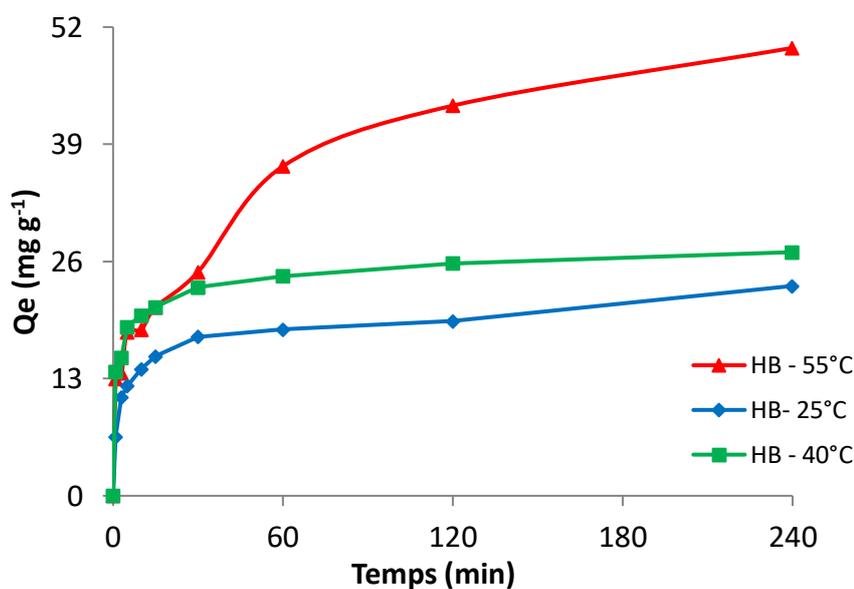


Figure II.6. Cinétique d'adsorption de tétracycline par H à pH 8.

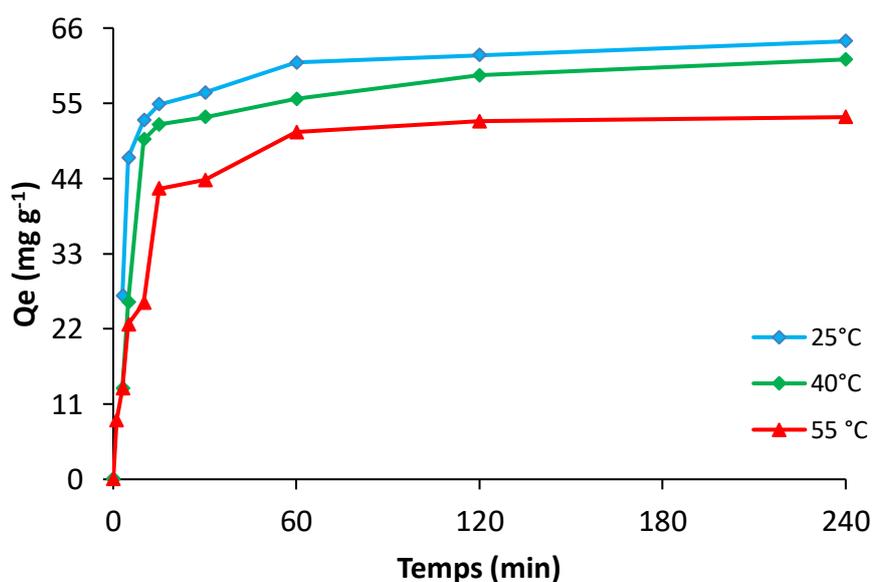


Figure II.7. Cinétique d'adsorption de tétracycline par H-10M à pH 8.

L'adsorption de tétracycline est très rapide au cours des quinze premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. On remarque que la capacité d'adsorption du matériau brut est proportionnelle à la température. La séquence évolue comme suit : Adsorption₅₅ > Adsorption₄₀ > Adsorption₂₅. A l'opposé, H-10M adsorbe de moins en moins à mesure que la température augmente.

II.5.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [4] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.5})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.5 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.6})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- K_1$. Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre					
	Température (°C)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Equation linéaire
H	25	19,38	20,21	0,042	0,914	y = -0,042x + 2,195
	40	25,78	26,54	0,034	0,925	y = -0,034x + 2,247
	55	43,28	40,24	0,024	0,965	y = -0,024x + 3,454
H-10M	25	62,03	61,42	0,051	0,914	y = -0,051x + 3,112
	40	61,88	64,57	0,029	0,604	y = -0,029x + 3,321
	55	52,34	51,42	0,055	0,951	y = -0,055x + 3,687

Le modèle de pseudo-premier ordre globalement s'applique à nos données cinétiques, à une exception. Les valeurs de R² sont corrects et les quantités adsorbées expérimentales et théoriques sont en accord. Ce modèle a été très utilisé pour prédire la cinétique d'adsorption des métaux lourds sur différents adsorbants [5-7].

Ce modèle suppose que l'adsorption physique est l'étape limitante dans le processus étudié (adsorption à la surface externe de l'adsorbant par des liaisons physiques). La transfert des molécules de la phase liquide à la phase solide est considéré éventuellement comme un processus réversible où un équilibre s'établit entre ces deux phases. Autrement dit, tant que le système est loin de l'équilibre, la vitesse d'adsorption est relativement rapide.

II.5.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre, aussi appelé modèle de Blanchard pour son expression [8], fut linéarisé par Ho et McKay [9]. Il permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [2]. Autrement dit, il suppose

que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat [10].

L'expression de Ho et McKay se présente comme suit :

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

En considérant que : $Q_t = 0$ à $t = 0$ et par intégration de l'équation II.7, on obtient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.8})$$

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

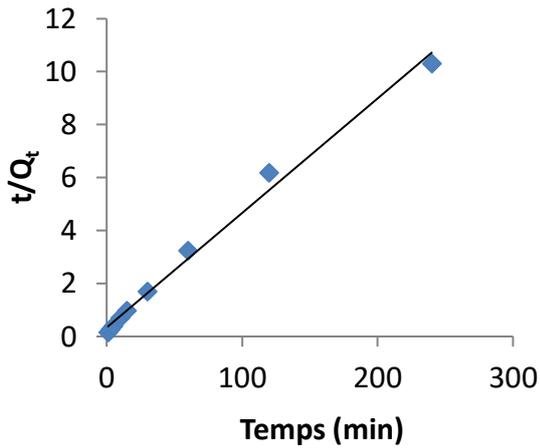
La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.9})$$

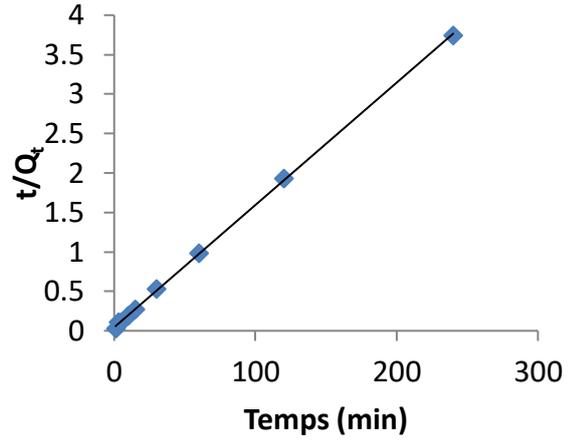
h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (Fig. II.8-10.). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{ecal} (mg g^{-1})	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	Equation linéaire
H	25	19,38	23,26	3,33	0,0055	0,991	$y = 0,043x + 0,337$
	40	25,78	27,78	7,25	0,0094	0,999	$y = 0,036x + 0,138$
	55	43,28	52,63	3,05	0,0011	0,985	$y = 0,019x + 0,323$
H-10M	25	62,03	66,67	22,67	0,0051	0,999	$y = 0,015x + 0,044$
	40	61,88	66,67	9,78	0,0022	0,998	$y = 0,015x + 0,103$
	55	52,34	55,56	7,72	0,0025	0,999	$y = 0,018x + 0,129$

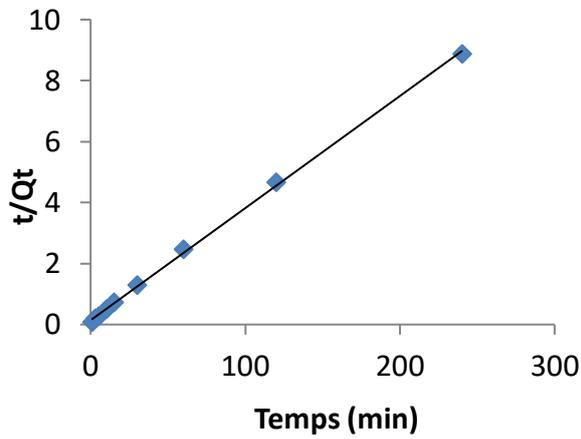


H pseudo-deuxième ordre

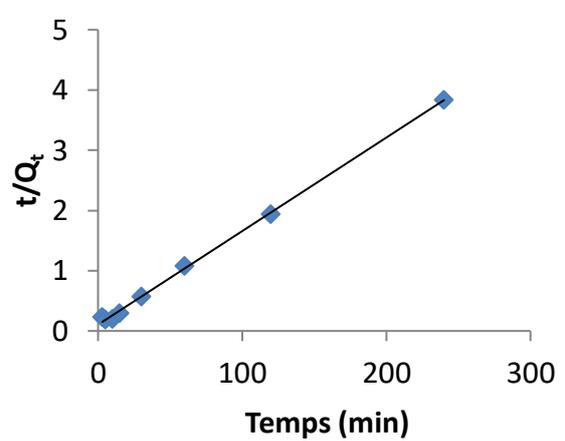


H-10M pseudo-deuxième ordre

Figure II.8 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H-10M et H à $T=25^\circ\text{C}$

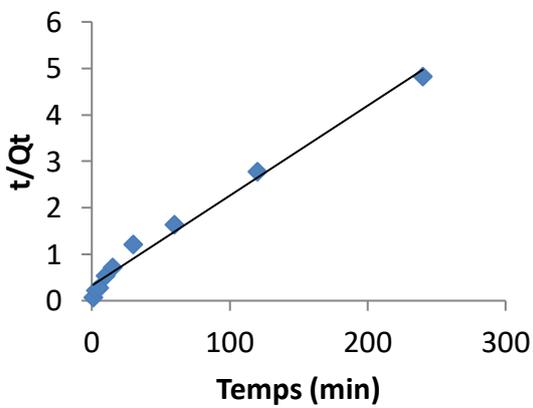


H évolution du second ordre

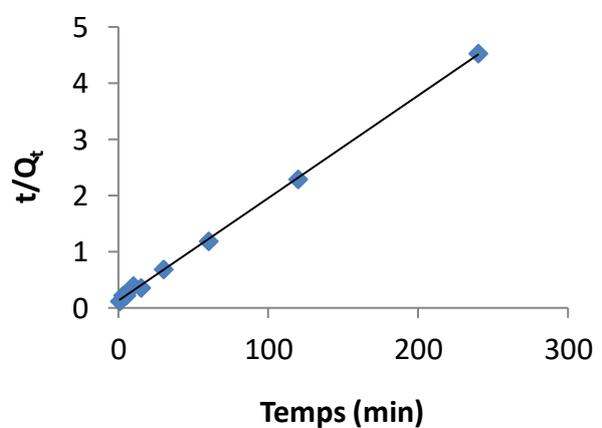


H-10M évolution du second ordre

Figure II.9 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H-10M et H à $T=40^\circ\text{C}$



H évolution du second ordre



H-10M évolution du second ordre

Figure II.10 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H-10M et H à $T=55^\circ\text{C}$

Les résultats montrent que l'adsorption de tétracycline suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,980$. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La vitesse initiale d'adsorption, h , est nettement en faveur de l'échantillon H-10M. Elle est égale, par exemple, à 3,33 et 22,67 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour H et H-10M, respectivement, à 25 °C. Ceci signifie que les molécules de tétracycline diffusent beaucoup plus rapidement à l'intérieur de H-10M, au début du processus.

II.5.5.3. Diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule par un solide passe par plusieurs étapes :

- Transport dans la solution ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire ;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Une étude antérieure [11] a montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Weber et Morris [12] ont indiqué, à partir de la seconde loi de Fick, que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat, Q_t , varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.10})$$

Où

k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

l , l'ordonnée à l'origine, concerne l'épaisseur de la couche limite. En effet, une grande valeur de l signifie que la couche limite est épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de TC.

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	l (mg g ⁻¹)	K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	Equation linéaire
H	25	19,38	8,666	0,042	0,987	$y = 1,675x + 8,666$
	40	25,78	15,72	0,034	1	$y = 1,349x + 15,72$
	55	43,28	12,46	0,024	0,943	$y = 2,203x + 12,46$
H-10M	25	62,03	42,47	0,051	0,842	$y = 2,783x + 42,47$
	40	61,88	18,38	0,029	0,595	$y = 7,249x + 18,38$
	55	52,34	7,555	0,055	0,776	$y = 7,083x + 7,555$

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire ne s'applique pas du tout pour l'échantillon H-10M, car les valeurs de R^2 sont insignifiantes.

II.5.6. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de tétracycline (TC) à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur la figure II.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de TC restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [13] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associée à ces isothermes, est

basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence un comportement différent selon la nature du matériau. Pour le matériau de départ, l'adsorption augmente avec la température. Pour H-10M, l'inverse se produit, c'est à dire la température entrave la fixation de tétracycline, de sorte que les forces d'interaction mises en jeu, pour chacun des matériaux, ne soient pas les mêmes.

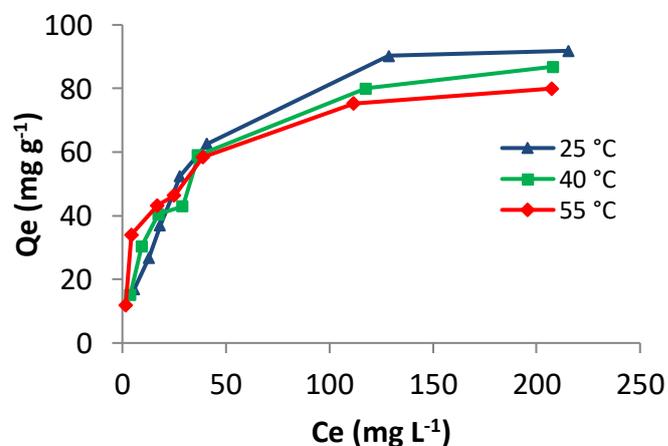
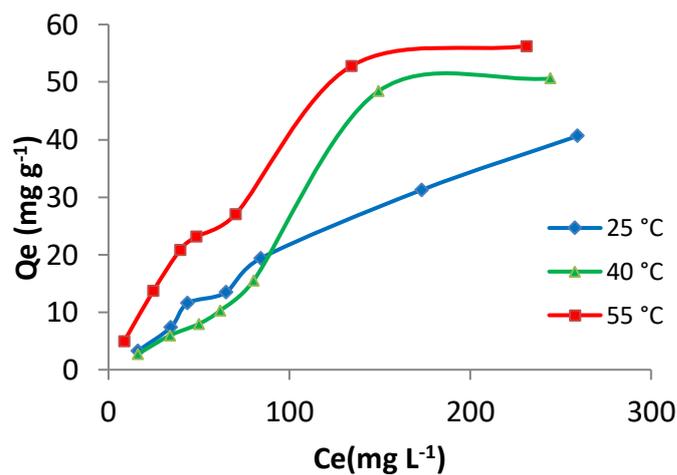


Figure II.11. Isothermes d'adsorption de tétracycline par H et H-10M.

II.5.6.1. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de tétracycline adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos deux matériaux, mesurée à 25 °C, est représentée sur la figure II.12.

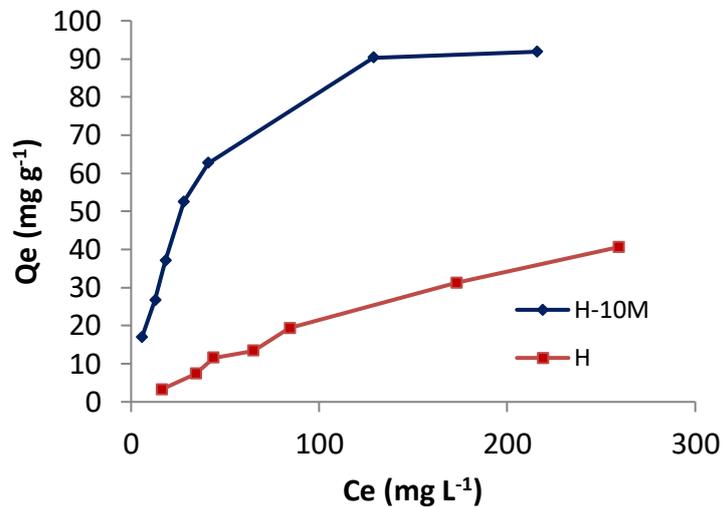


Figure II.12. Affinité de H et H-10M vis à vis de tétracycline, à 25 °C.

Nous remarquons que l'affinité de H-10M pour tétracycline est beaucoup plus grande par rapport à celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 91,9 et 40,6 mg g⁻¹. En d'autres termes, l'attaque acide avec H₂SO₄ a libéré l'espace intérieur, d'où une meilleure adsorption.

II.5.7. Description des isothermes

II.5.7.1. Isotherme de Langmuir

En considérant une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, Langmuir a proposé la formule suivante [14]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg⁻¹).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.12})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	Erm(%)	R^2	Equation linéaire
H	25	1,178	0,2356	91,56	0,999	$y = 0,849x - 3,603$
	40	-125	-0,0013	–	0,401	$y = -0,008x + 6,075$
	55	100	0,0063	12,94	0,926	$y = 0,010x + 1,591$
H-10M	25	111,11	0,0302	5,39	0,996	$y = 0,009x + 0,298$
	40	100	0,0391	8,05	0,994	$y = 0,010x + 0,256$
	55	90,91	0,0671	17,81	0,996	$y = 0,011x + 0,164$

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.13})$$

avec

Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale;

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée;

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Le modèle de Langmuir s'applique convenablement pour le système tétracycline–H-10M. Les valeurs de R^2 sont supérieures à 0,990 et celles de Erm sont relativement réduites. Dans cet ordre d'idées, nous avons confronté nos données expérimentales à celles issues du modèle de Langmuir (Figure II.13). Un accord convenable existe entre ces deux types de données, pour l'adsorption de tétracycline par H-10M.

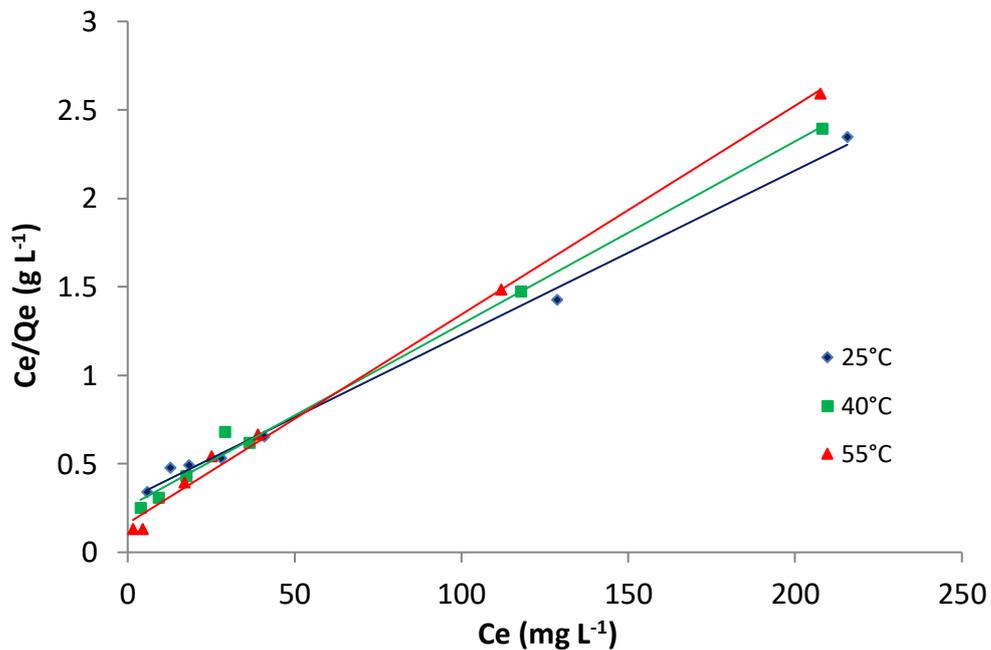


Figure II.13. Isothermes de H-10M selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

II.5.7.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption, d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [15] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g⁻¹)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption [16].

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K_F	n	Erm (%)	R^2
H	25	0,3201	1,119	9,92	0,975
	40	0,0948	0,855	13,31	0,968
	55	1,134	1,325	12,08	0,971
H-10M	25	8,732	2,096	13,81	0,929
	40	10,751	2,381	11,85	0,938
	55	14,382	2,817	16,01	0,887

D'après le tableau II.8, le modèle de Freundlich décrit convenablement l'isotherme expérimentale de l'halloysite brute, H, car les valeurs de R^2 sont $\geq 0,97$. La figure II.14 confirme l'accord existant entre les données expérimentales et théoriques d'après Freundlich, de H.

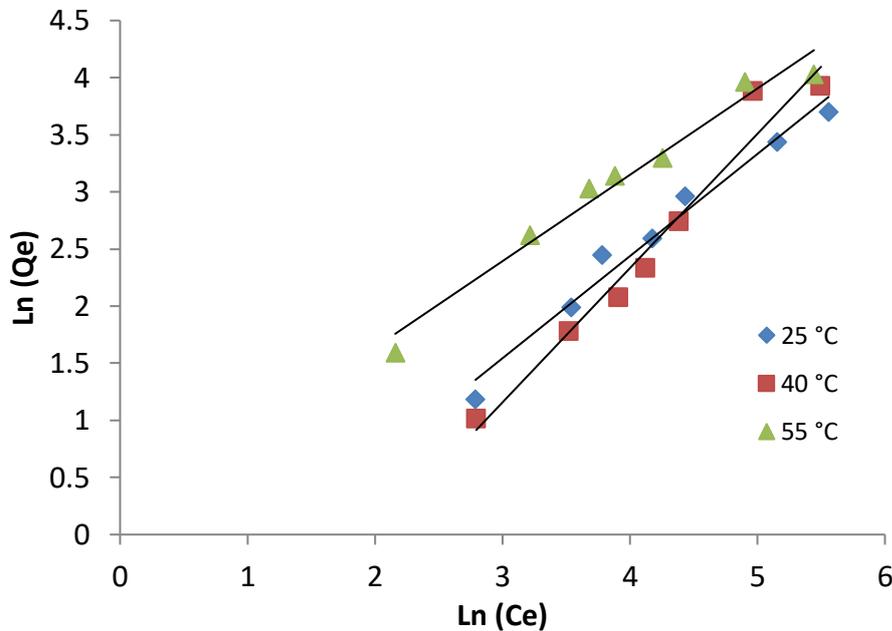


Figure II.14. Isothermes de H selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.

II.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [17] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.15})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹)

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.16})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.17})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.15.

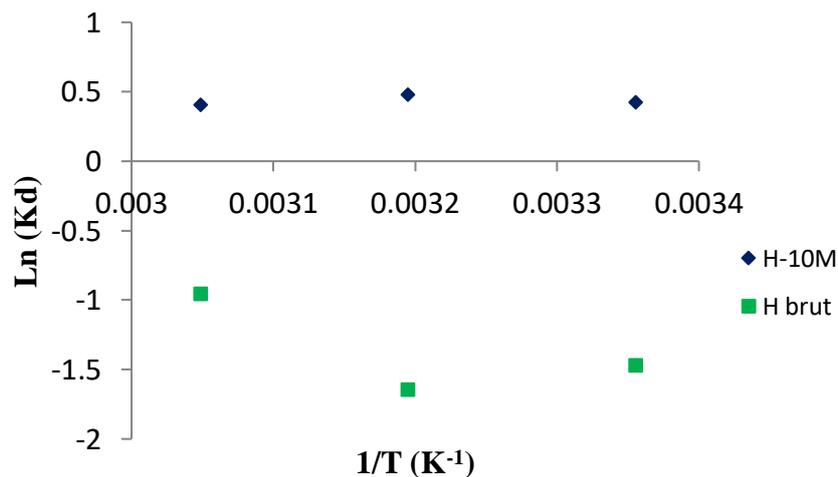


Figure II.15. Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$.

A partir des tracés de la figure II.15, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de TC par H et H-10M.

Echantillon	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	6,43	0,0088	3,79	3,66	3,52
H-10M	-0,45	0,0022	-1,104	-1,136	-1,169

L'adsorption de tétracycline par le matériau brut est régi par un processus endothermique, car $\Delta H > 0$. Dans ce cas, le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption. Les valeurs positives de ΔG montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Toutefois, la combinaison $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ et $\Delta G > 0$ indique que l'adsorption de TC par H est non spontanée à basse température [18].

Les valeurs négatives de ΔG , manifestées par H-10M, montrent qu'il s'agit d'un processus spontané avec une possibilité de physisorption. Les valeurs négatives de ΔH plaident aussi en ce sens : en effet, l'adsorption est exothermique renforçant l'idée de la spontanéité du système et l'adsorption physique qui l'accompagne. Ceci explique, entre autres, la forte capacité d'adsorption de ce matériau.

II.7. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.10 compare la quantité maximale adsorbée par l'halloysite modifiée chimiquement, H-10M, avec d'autres adsorbants.

Tableau II.10. Capacités d'adsorption de TC par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg g⁻¹)	Référence
Biochar	17,0	[19]
Chitosan	19,2	[20]
Apatite	36,7	[21]
Particules magnétiques fonctionnalisées à l'oxyde de graphène	38,5	[22]
boues biologiques activées par fer	52,9	[23]
Fe-SBA15	74,9	[24]
H-10M	91,9	Cette étude

Les résultats montrent que H-10M présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à tous les autres adsorbants, tels que le charbon, chitosan, apatite, sous-produits et silice mésoporeuse.

II.8. CONCLUSION

L'halloysite a été modifiée chimiquement par H₂SO₄, 10M, caractérisée par adsorption d'azote à 77K et utilisée dans l'adsorption de tétracycline (TC). La surface spécifique de l'halloysite traitée par H₂SO₄ a augmenté de presque 4 fois par rapport à celle non modifiée, atteignant une surface BET de 240 m² g⁻¹. L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont en bonne adéquation avec nos données cinétiques. Les isothermes expérimentales sont de type L et décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir, pour H et H-10M, respectivement. L'adsorption de tétracycline par H-10M obéit à un processus exothermique et spontané, ce qui plaide vraisemblablement en faveur d'une physisorption.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Djebbar, Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, thèse doctorat, université d'Oran, 2014.
- [2] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [3] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [4] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [5] C. Gerente, G. McKay, Y. Andres, P. Le Cloirec, Interactions of natural aminated polymers with different species of arsenic at low concentrations: Application in water treatment. *Adsorption*, 11(1) (2005) 859–863.
- [6] W.W. Ngah, A. Kamari, Y. Koay, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 34(3) (2004) 155–161.
- [7] Y. Sag, Y. Aktay, Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 12(2) (2002) 143–153.
- [8] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18 (1984) 1501–1507.
- [9] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [10] G. Rivard, Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines , mémoire de maîtrise, Université de Quebec, 2011.
- [11] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhattacharya, Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 28-32.
- [12] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng.*

- Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31–59.
- [13] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 60 (1960) 3973–3993.
- [14] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [15] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [16] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [17] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [18] D. Volant-Baeyens, N. Warzée, *Chimie générale : exercices et méthodes : licence, Capes*, Ed. Dunod, 2015.
- [19] P. Liu, W.J. Liu, H. Jiang, J.J. Chen, W.W. Li, H.Q. Yu, Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresour. Technol*, 121 (2012) 235–240.
- [20] N.A. Oladoja, R.O.A. Adelagun, A.L. Ahmad, E.I. Unuabonah, H.A. Bello, Preparation of magnetic, macro-reticulated cross-linked chitosan for tetracycline removal from aquatic systems, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 117 (2014) 51–59.
- [21] S. Cazalbou, G. Bertrand, C. Drouet, Tetracycline-Loaded Biomimetic Apatite: An Adsorption Study, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 3014–3024.
- [22] Y. Lin, S. Xu, J. Li, Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 679–685.
- [23] X. Yang, G. Xu, H. Yu, Z. Zhang, Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal, *Bioresour. Technol. Rep.* 211 (2016) 566–573.
- [24] Z. Zhang, H. Lan, H. Liu, H. Li, J. Qu, Iron-incorporated mesoporous silica for enhanced adsorption of tetracycline in aqueous solution, *RSC Adv.* 5 (2015) 42407–42413.

CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES

APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE TETRACYCLINE

III.1. INTRODUCTION

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [1]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type : $y = f(x_i)$. Un plan d'expériences permet donc de réduire le nombre d'essais à ce qui est strictement nécessaire pour prendre une décision, ce qui peut épargner du temps et de l'argent. Avec les plans d'expériences on obtient, ainsi, un maximum de renseignements avec le minimum d'expériences.

La mise en œuvre de ces plans comporte trois étapes :

1. Postuler un modèle de comportement du système (avec des coefficients pouvant être inconnus) ;
2. Définir un plan d'expériences, c'est-à-dire une série d'essais permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
3. Faire les essais, identifier les coefficients et conclure.

III.2. METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle de **d'espace expérimental** et celle de **modélisation mathématique** des grandeurs étudiées [1].

III.2.1. Notion d'espace expérimental

Un chercheur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Fig. III.1). Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. Les valeurs données à un facteur pour réaliser un essai sont appelées **niveau**. La borne inférieure est le niveau bas (-1), tandis que la borne supérieure est le niveau haut (+1).

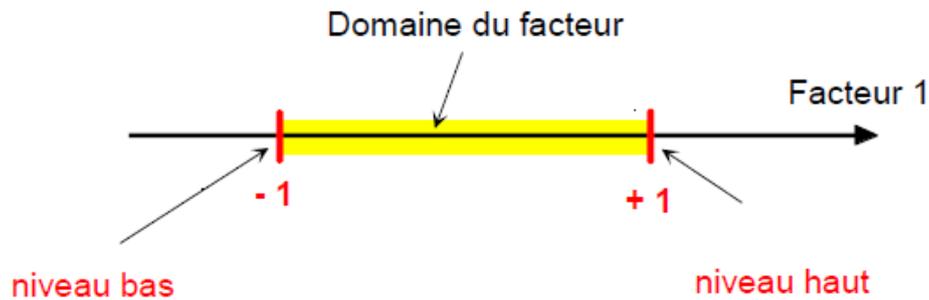


Figure III.1. Domaine de variations du facteur compris entre les niveaux bas (-1) et haut (+1).

Un deuxième facteur peut être représenté sur un deuxième axe perpendiculaire au premier. Le repère obtenu est un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. L'espace expérimental, à 2 facteurs, est montré sur la figure III.2.

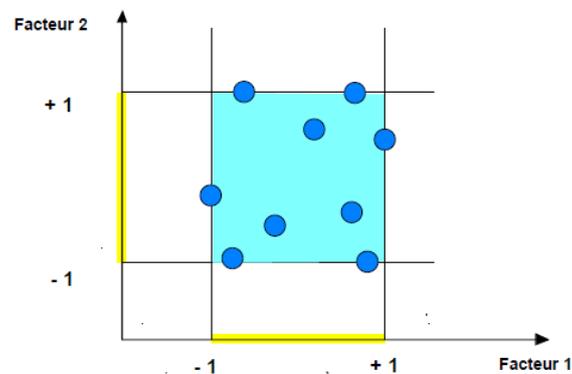


Figure III.2. Points expérimentaux disposés dans le domaine d'études défini par l'expérimentateur (espace expérimental en couleur bleue).

III.2.2. Notion de surface de réponse

La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un

espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les deux facteurs. La figure III.3 représente une surface de réponse.

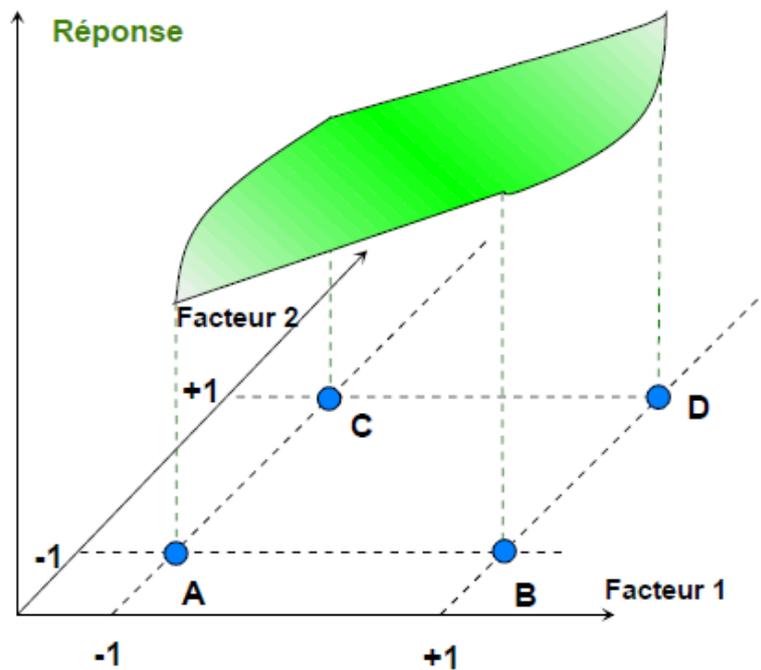


Figure III.3. Réponses associées aux points du domaine d'études.

Les réponses associées aux points du domaine d'études forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

III.2.3. Notion de modélisation mathématique

La modélisation mathématique est la fonction mathématique qui relie les facteurs à la réponse.

III.2.3.1. Modèle affine sans interactions

D'après un modèle affine de 3 facteurs sans interactions :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1 \times X_1 + a_2 \times X_2 + a_3 \times X_3 \quad (\text{III.1})$$

La formule III.1 suppose que l'influence d'un facteur sur la réponse est toujours dans le même sens. Si a_i est positif, alors la réponse sera toujours croissante en fonction de X_i . C'est une approche simpliste, car les facteurs agissent rarement indépendamment sur la réponse. Ils influencent souvent en dépendant les uns des autres : ce phénomène est dit « interactions entre facteurs ».

III.2.3.2. Modèle affine avec interactions doubles

L'influence de X_1 sur la réponse dépend donc du niveau de X_2 et de X_3 . Pour introduire cette dépendance, on peut ajouter des termes « croisés » au modèle précédent; on obtient alors la forme suivante :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + a_{12}.X_1.X_2 + a_{13}.X_1.X_3 + a_{23}.X_2.X_3 \quad (\text{III.2})$$

a_0 : Effet moyen général (ou terme libre).

a_1, a_2 et a_3 : Effets linéaires.

a_{12}, a_{13} et a_{23} : Effets d'interactions.

X_1, X_2, X_3 : Variables (facteurs) 1, 2 et 3, respectivement.

Afin d'estimer au mieux les 7 paramètres inconnus, il est possible d'utiliser le plan factoriel complet [2, 3].

III.3. PLAN FACTORIEL COMPLET à 2 NIVEAUX

Dans ce travail, le plan factoriel a été utilisé afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre (facteur) sur l'adsorption de tétracycline. Trois facteurs ont été considérés : la concentration, le temps de contact et la température. Chacun d'eux peut prendre deux niveaux : -1 et +1.

Ayant trois facteurs prenant chacun deux niveaux, et comme on pense que le modèle du premier degré avec interactions (modèle PDAI) est suffisant pour expliquer les résultats, il convient de choisir un plan d'expériences factoriel complet 2^3 [4].

Le tableau III.1 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à l'adsorption de tétracycline par H-10M.

Tableau III.1. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau	
		-1	+1
Température	T	25	55
Temps de contact	t	05	120
Concentration	C	40	300

Le tableau III.2 représente la matrice du plan factoriel à 2 niveaux.

Tableau III.2. Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de TC par H-10M.

Essais	T (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q ads (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	-1	20,01
2	+1	-1	-1	17,83
3	-1	+1	-1	26,72
4	+1	+1	-1	34,06
5	-1	-1	+1	64,48
6	+1	-1	+1	35,18
7	-1	+1	+1	91,88
8	+1	+1	+1	80

Afin d'étudier cette expérience en détail, une régression factorielle est réalisée en tenant compte des effets des trois facteurs ainsi que de leurs quatre interactions (T°-t; T°-C; t-C; T°-t-C) sur la variation de la réponse.

III.3.1. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique effectuée grâce au logiciel Minitab18 permet d'établir les paramètres qui régissent l'adsorption de tétracycline par l'halloysite modifiée chimiquement. Le tableau III.3 regroupe les résultats statistiques obtenus.

Tableau III.3. Analyse statistique des résultats expérimentaux.

Facteur/Interaction	Effet	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p
Constante	/	46,270	0,987	46,87	0,014
T	-8,999	-4,500	0,987	-4,56	0,138
temps	23,788	11,894	0,987	12,05	0,053
Concentration	43,228	21,614	0,987	21,89	0,029
T*temps	6,734	3,367	0,987	3,41	0,182
T*Concentration	-11,584	-5,792	0,987	-5,87	0,107
temps*Concentration	12,319	6,160	0,987	6,24	0,101

III.3.1.1. Influence de chaque effet

La valeur de la différence de la réponse entre les niveaux +1 et -1, pour chaque paramètre, est notée « Effet » dans le tableau III.3. La figure III.4 montre l'effet de chaque facteur sur la réponse.

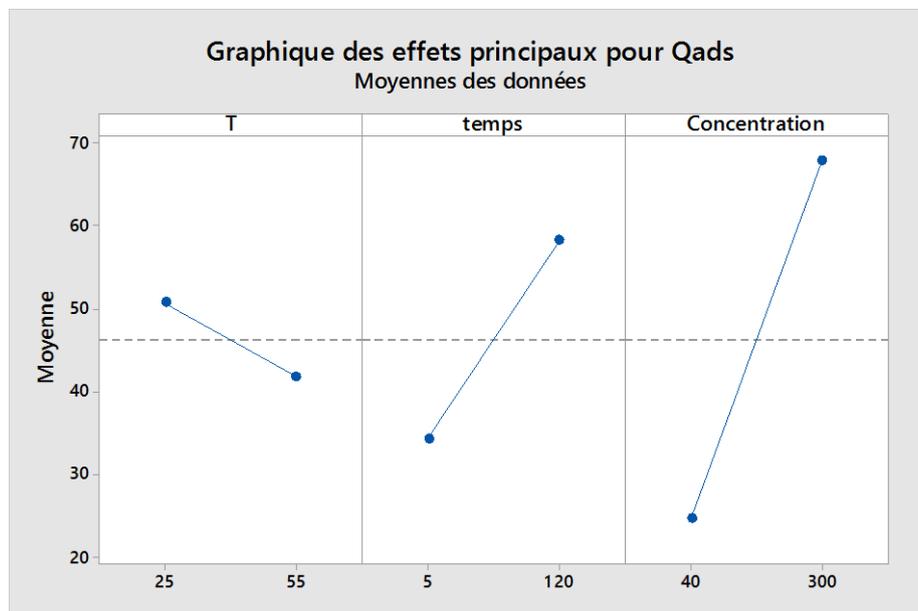


Figure III.4. Influence de chaque effet sur la réponse.

En ne considérant que l'effet des facteurs, cette figure montre que la concentration a la plus grande influence sur la quantité adsorbée, suivie par le temps et, enfin, la température. Ce constat est confirmé par la figure III.5 relative au diagramme de Pareto.

Le diagramme de Pareto permet de classer les facteurs ainsi que leurs interactions selon leurs niveaux d'influence sur les réponses du modèle. L'histogramme obtenu (Fig. III.5) montre la contribution de chaque facteur ou interaction sur la variation de la réponse, Y, par ordre d'influence décroissant [5].

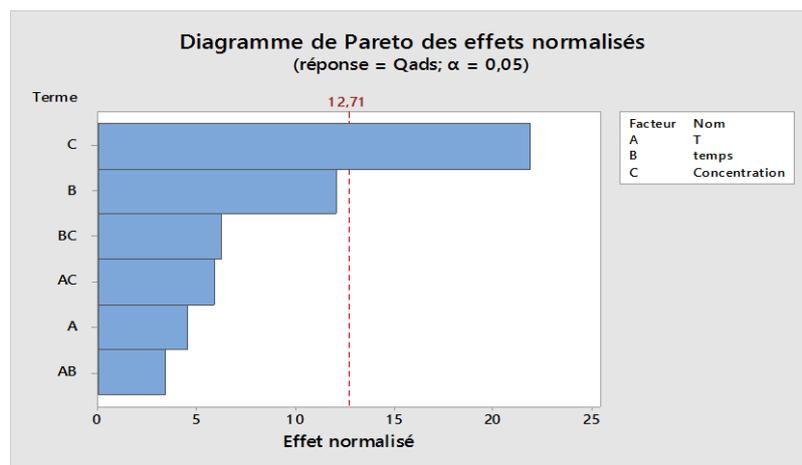


Figure III.5. Diagramme de Pareto (effets de Pareto).

Ce diagramme confirme les résultats entrevus à partir de la figure III.4, à savoir que la concentration a la plus grande influence sur la quantité de tétracycline adsorbée par H-10M.

Dans cette étude, on a négligé l'interaction entre les trois facteurs, appelée interaction de 3^{ème} ordre. D'après Hoinard [6], l'existence de cette dernière suppose un système complexe et se rencontre très rarement. Or, le système étudié ne l'est pas et les résultats obtenus et démontrés dans la suite de ce chapitre confirment ce constat. En plus, utiliser un tel modèle, c'est-à-dire négliger les interactions supérieures à l'ordre 2, revient à considérer que cette interaction est négligeable devant les effets des facteurs. Dans notre expérience, elle est inférieure à 1% de l'influence des effets et des interactions d'ordre 2. De façon pragmatique, ceci peut être une première étape dans l'analyse des résultats. La valeur, ainsi négligée, se retrouve compensée par celle de la constante [7]. Par ailleurs, le coefficient de détermination sans l'ordre 3 est de 99,86%.

III.3.1.2. Coefficient

Le coefficient est la moitié de l'effet. Il concerne la différence de réponse entre le niveau +1 du facteur et le niveau 0 (centre du domaine du facteur). Le coefficient de la constante désigne la réponse, quantité adsorbée au centre du domaine d'étude.

Concernant les variables, un coefficient négatif signifie que l'influence de ce paramètre est négative sur l'adsorption. Autrement dit, dans l'intervalle étudié, une augmentation de la valeur de ces facteurs entraîne une diminution de la réponse et vice-versa. Par contre, une augmentation du facteur au coefficient positif amène une augmentation de la réponse. Par conséquent, pour une meilleure réponse, la température doit être à son bas niveau d'étude, la concentration et le temps, à leur haut niveau d'étude. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenues à partir des études cinétique et à l'équilibre.

III.3.1.3. Graphique de contour

Le graphique de contour (Fig. III.6) sert à explorer la relation éventuelle entre trois variables. Ce graphique affiche la relation tridimensionnelle en deux dimensions : les facteurs X_1 et X_2 (prédicateurs) étant représentés sur les échelles des abscisses et ordonnées, tandis que les valeurs des réponses sont représentées par des contours [8]. Les facteurs choisis sont les deux ayant le plus d'effet sur la réponse, à savoir la concentration et le temps. Le paramètre le moins influent, la température, a été négligé et sa valeur fixée au niveau 0 (40 °C).

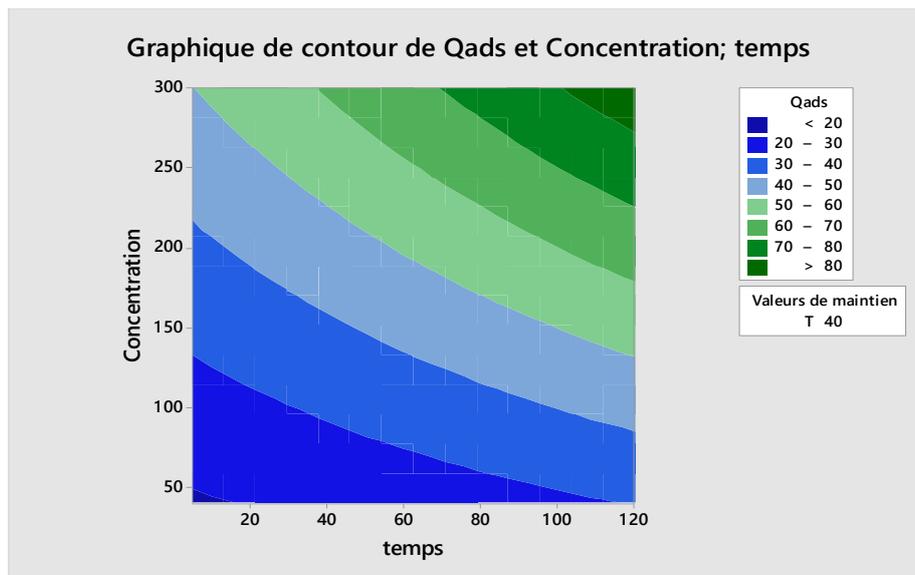


Figure III.6. Graphique de contour à une température de 40 °C.

Ce graphique confirme que les meilleures valeurs de la réponse (quantité adsorbée) se situent aux niveaux +1 de la concentration et du temps.

III.3.2. Evaluation de la qualité du modèle

Le modèle obtenu a un coefficient de détermination, R^2 , de 99,86%. Nous avons repris le tableau III.3 à partir d'une lecture statistique avec l'analyse de variance (Tableau III.4).

Tableau III.4. Analyse de variance ANOVA (**analysis of variance**).

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de P
Modèle	6	5693,57	948,93	121,69	0,069
Linéaire	3	5030,98	1676,99	215,05	0,050
T	1	161,98	161,98	20,77	0,138
temps	1	1131,75	1131,75	145,13	0,053
Concentration	1	3737,25	3737,25	479,25	0,029
Interactions à 2 facteur(s)	3	662,59	220,86	28,32	0,137
T*temps	1	90,69	90,69	11,63	0,182
T*Concentration	1	268,38	268,38	34,42	0,107
temps*Concentration	1	303,53	303,53	38,92	0,101
Erreur	1	7,80	7,80	/	/
Total	7	5701,37	/	/	/

- Paramètres du tableau

Degrés de liberté (DL) : indique le nombre d'éléments indépendants

Somme des carrés (SomCar ajust) : somme des distances au carré. Elle correspond à la variation totale dans les données. La somme des carrés du facteur correspond à l'écart de la moyenne de niveau de facteur estimée autour de la moyenne globale.

$$SC = \sum ni(yi - ymoy)^2 \quad (III.3)$$

$$\text{Carrés moyens (CM ajust)} : \text{CM} = \frac{\text{SC du facteur}}{\text{DL du facteur}} \quad (\text{III.4})$$

Hypothèse nulle : H_0

L'hypothèse nulle suppose qu'il n'y a aucune relation entre le facteur et la réponse. Par opposition, on parle d'hypothèse alternative celle qui considère qu'il existe une relation entre le facteur et la réponse. Afin d'infirmer l'hypothèse nulle, le test de Fisher est nécessaire.

Test de Fisher

Ce test prévoit de calculer la valeur de F. Si $F \gg 1$, on peut vérifier la valeur de P pour infirmer définitivement l'hypothèse nulle.

$$F = \frac{\text{Variance (inter)}}{\text{Variance (intra)}} = \frac{\text{CM (facteur)}}{\text{CM (erreur)}} \quad (\text{III.5})$$

Valeur de P

La valeur de P est une notion fondamentale pour l'exploitation statistique. Elle est indiquée à la conclusion de tous les tests statistiques réalisés avec un logiciel.

D'après Bardet [9], les valeurs α (valeur de P dans le tableau en référence à la terminologie anglo-saxonne p-value) sont les valeurs critiques qui font basculer la validité d'un test. Le logiciel « Minitab » utilise cette méthode pour effectuer un test bilatéral de comparaison à zéro, pour chaque coefficient.

Les valeurs inférieures à 5 %, seuil établi par Fisher [10], témoignent d'une différence significative de chaque coefficient, par rapport à la valeur zéro [11]. Par conséquent, un coefficient (effet ou interaction) inférieur à 0,05 (ou 5%) est dit significatif, c'est à dire, il rejette avec certitude l'hypothèse nulle.

Dans ce travail, on constate que la concentration est significative. Le temps peut aussi être considéré comme significatif. Enfin, les termes linéaires (les trois facteurs) sont aussi significatifs ce qui infirme l'hypothèse nulle et confirme les paramètres qui régissent l'adsorption.

III.3.3. Modèle mathématique

Le modèle mathématique obtenu est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{Qads} = & 15,39 - 0,039 T - 0,0894 \text{ temps} + 0,2336 \text{ Concentration} + 0,00390 T * \text{temps} \\ & - 0,002970 T * \text{Concentration} + 0,000824 \text{ temps} * \text{Concentration} \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

L'erreur moyenne relative aux valeurs théoriques du modèle mathématique et celles expérimentales, est le bon indicateur pour évaluer la justesse du modèle (Tableau III.5).

Tableau III.5. Erreurs relatives au modèle mathématique.

T	Concentration	Temps	Qads théo (pas d'intér 3)	Erreur relative (%)
25	40	120	25,7162	3,75
25	60	120	30,8808	16,61
25	80	120	36,0454	31,34
25	100	120	41,21	34,23
25	200	120	67,033	25,78
25	300	120	92,856	1,07
25	40	120	30,3692	0,33
40	60	120	34,6428	14,40
40	80	120	38,9164	9,43
40	100	120	43,19	26,87
40	200	120	64,558	19,30
40	300	120	85,926	1,09
55	40	120	35,0222	2,82
55	60	120	38,4048	11,27
55	80	120	41,7874	9,95
55	100	120	45,17	6,75
55	200	120	62,083	17,57
55	300	120	78,996	1,26

On remarque que l'erreur de ce modèle est importante sur divers points. En plus, sa valeur de P étant supérieure à 5%, le modèle doit être amélioré. Pour y parvenir, on a augmenté l'ordre des termes et négligé les interactions. Le tableau III.6 montre les erreurs de ce modèle.

$$\text{Qads} = -5,1 - 0,236 T + 0,459 \text{ temps} + 0,6826 C - 0,0005 T*T - 0,00236 \text{ temps*temps} - 0,001442 C*C \quad (\text{III.7})$$

Tableau III.6. Erreurs relatives du modèle mathématique (III.7).

Température	Temps	Concentration	Q ads théo	Erreur relative (%)
40	120	300	80,756	7,58
40	120	100	59,236	0,29
40	60	100	57,544	3,33
40	30	100	50,146	5,63
40	120	200	84,236	5,30
25	120	100	63,6235	2,50
25	60	100	61,5715	1,03
25	30	100	54,1735	4,41
55	120	100	55,3435	5,42
55	60	100	53,2915	4,71
55	30	100	45,8935	4,67
55	15	100	40,6015	4,68
55	15	300	61,7615	4,23
25	120	80	54,8027	4,39
40	120	40	30,3928	0,25
40	120	60	41,1608	1,71
25	120	200	88,2635	2,27
55	120	200	79,9835	6,20

Avec un pourcentage d'erreurs faible et une valeur de P proche de 0, on conclut que ce modèle est adéquat et représente l'expérience.

III.4. MODELISATION DE L'ISOTHERME

Le tracé de l'isotherme d'adsorption de tétracycline par H-10M (Fig. II.11, à 25 °C) n'est pas linéaire. Par conséquent, une régression quadratique est envisagée. Elle est représentée sur la figure III.7.

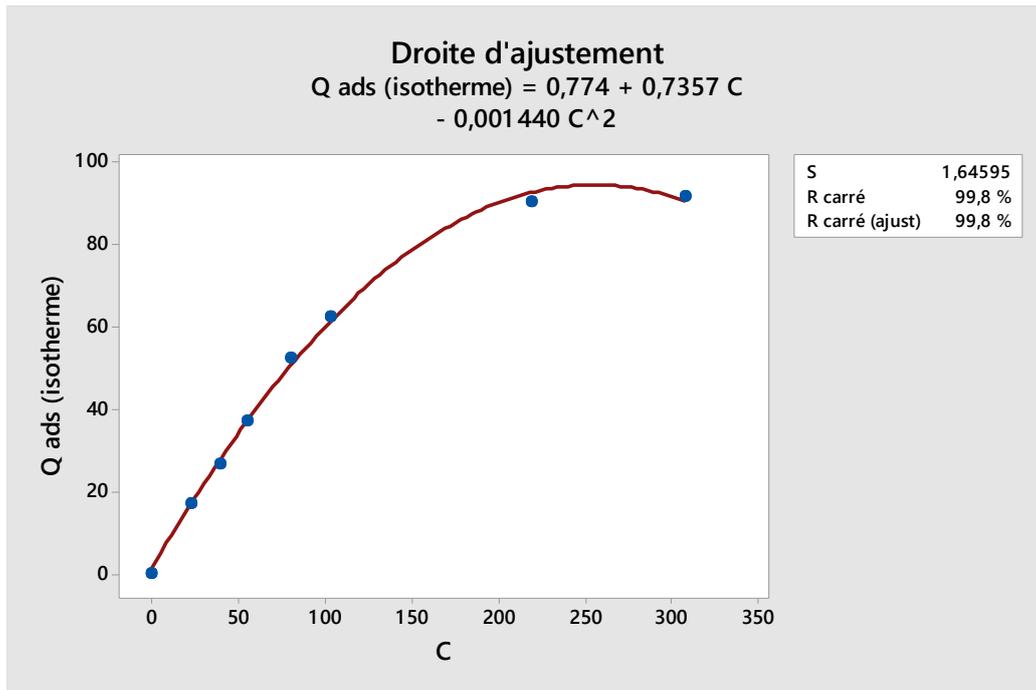


Figure III.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de TC par H-10M à 25 °C.

La régression quadratique a un coefficient de détermination de 99,83%. Le tableau III.7 montre l'erreur relative due à cette régression.

Tableau III.7. Erreur relative due au modèle.

C	Qads (isotherme)	Qads théorique	Erreur relative (%)
22,6875	16,9375	16,72399313	1,28
39,5312	26,7188	27,60679313	3,22
55,3125	37,0313	37,06176563	0,08
80,4688	52,5	50,65056817	3,65
103,5938	62,6563	61,53434609	1,82
219,062	90,3125	92,83496322	2,72
307,5	91,875	90,84075	1,14

Le modèle utilisé contient des erreurs relatives négligeables et aboutit à un coefficient de détermination très élevé. C'est un modèle adéquat et représentatif de l'isotherme d'adsorption.

III.5. MODELISATION DE LA CINETIQUE

La modélisation de la fonction $Q_t = f(t)$ relative à la cinétique d'adsorption de tétracycline par H-10M, à 25 °C, n'a pas été effectuée dans le chapitre 2 (§. II.5.5.2.), car elle nécessitait une régression non linéaire. La figure III.8 représente cette régression de la cinétique d'adsorption.

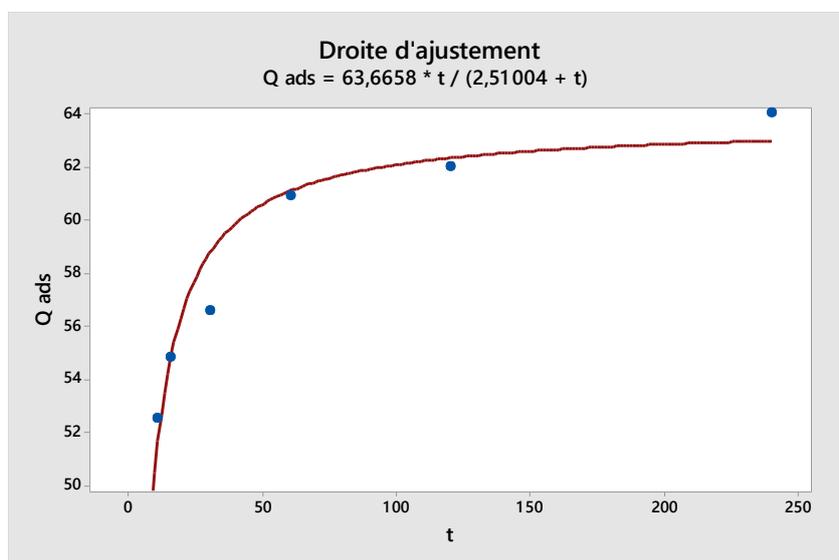


Figure III.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption.

Afin de vérifier la pertinence du modèle, le calcul des erreurs est primordial. Le tableau III.8 présente ce calcul.

Tableau III.8. Erreur relative du modèle.

T	Qads expérimentale	Qads théorique	Erreur relative (%)
10	52,5	50,8917637	3,06330717
15	54,844	54,5393957	0,55540135
30	56,5625	58,7502815	3,86790091
60	60,9375	61,1093514	0,28201254
120	62,03125	62,3613869	0,53221057
240	64,0625	63,0068429	1,64785493

Le calcul des erreurs a donné des résultats très satisfaisants, conjugué à la courbe, on conclut que ce modèle est représentatif de la cinétique d'adsorption de tétracycline par H10-10M.

III.6. CONCLUSION

Le plan d'expériences a permis de modéliser l'adsorption de tétracycline par l'halloysite modifiée chimiquement, selon trois paramètres opératoires: température, temps de contact et concentration. Les diagrammes obtenus ainsi que les tests statistiques hiérarchisent leur influence. Les divers développements effectués ont démontré que le modèle polynomial de second degré est le bon modèle pour représenter, au mieux, les résultats de cette adsorption. En résumé, l'effet de la concentration est le plus influent sur la capacité d'adsorption, les effets du temps de contact et de la température suivent dans cet ordre. L'interaction la plus significative est celle entre le temps de contact et la concentration, tandis que celle entre les trois paramètres est négligeable. Enfin, la modélisation des courbes de cinétique et d'isotherme a abouti à des équations adéquates, avec des erreurs relatives insignifiantes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Goupy, Les plans d'expériences, revue MODULAD, 2006.
- [2] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, Plans d'expériences : construction et analyse. Technique et Documentation, Lavoisier, 1994.
- [3] J.V. Bondar, Universal optimality of experimental designs: definition and a criterion. Canadian Journal of Statistics, 11 (1983) 325-331.
- [4] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences 3^{ème} édition, Dunod (2008).
- [5] B. Assaad, Contribution à la prise en compte des aspects thermiques des machines électriques dans un environnement mécatronique. Centre Technique des Industries Mécaniques Université de Technologie de Compiègne, 2015, p 100.
- [6] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, 2010.
http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf
- [7] F. Bertrand. Plans factoriels complets, plans fractionnaires Cas des facteurs ayant deux modalités. IRMA, Université de Strasbourg Strasbourg, France, 2011.
http://irma.math.unistra.fr/~fbertran/enseignement/ENSAI_2011/ENSAI4.pdf.
- [8] Support Minitab, [https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/.](https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/), 2019.
- [9] J.M. Azaïs, J.M. Bardet, Le modèle linéaire par l'exemple. Sciences Sup, Dunod, 2006.
- [10] R. Aylmer Fisher, Statistical Methods for Research Workers, 1925, p 43.
- [11] W. Tinsson, Constructions et analyses statistiques, Plans d'expérience, Springer, 2010.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier chimiquement l'halloysite par H_2SO_4 , 10 M, et de l'utiliser dans l'adsorption de tétracycline (TC). Après modification chimique, la surface spécifique de l'argile traitée (H-10M) a augmenté de presque 4 fois par rapport à celle non modifiée (H), soit 240 contre $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

L'adsorption de tétracycline est très rapide au cours des quinze premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact. Les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont en bonne adéquation avec nos données cinétiques.

Les isothermes à l'équilibre mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température, pour H, et un phénomène inverse pour H-10M, en ce sens que l'augmentation de la température entrave la fixation de tétracycline, de sorte que les forces d'interaction mises en jeu, pour chacun des matériaux, ne soient pas les mêmes. Dans cet ordre d'idées, les isothermes sont décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir, pour H et H-10M, respectivement. L'affinité de H-10M pour la tétracycline est beaucoup plus grande que celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 91,9 et $40,6 \text{ mg g}^{-1}$. En d'autres termes, l'attaque acide avec H_2SO_4 a libéré l'espace intérieur, d'où une meilleure adsorption. Par ailleurs, pour H-10M, l'adsorption obéit à un processus exothermique et spontané.

Le travail expérimental a été complété par une étude mathématique à travers la planification des expériences. Le plan factoriel a été utilisé, afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque facteur sur l'adsorption de tétracycline. Les diagrammes obtenus ainsi que les tests statistiques effectués ont permis de considérer le modèle polynomial du second degré comme le plus approprié, à même de représenter, au mieux, les résultats de cette étude. En résumé, l'effet de la concentration est le plus influent sur la capacité d'adsorption, les effets du temps de contact et température suivent dans cet ordre. L'interaction la plus significative est celle entre le temps de contact et la concentration, tandis que celle entre les trois paramètres est négligeable. Enfin, la modélisation des courbes de cinétique et d'isotherme a abouti à des équations adéquates, avec des erreurs relatives insignifiantes.