



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR 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 PROCEDES



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option: GENIE CHIMIQUE

Par

BERESSA Adel

ADSORPTION DE TETRACYCLINE PAR UNE HALLOYSITE INTERCALEE PAR UN TENSIOACTIF CATIONIQUE

Soutenue le mercredi 3 juillet 2019 devant le jury composé de :

Présidente :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MELLOUK Senia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	SALAA Fahima	Doctorante 3ème cycle	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au **Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2.M)**.

Je remercie Monsieur KHELIFA Amine, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de m'encadrer, d'être à l'origine du thème de ce mémoire de fin d'études de master en génie des procédés (génie chimique) et pour son aide précieuse dans la rédaction de ce modeste travail.

J'adresse également mes vifs remerciements à Madame MAROUF Kheira épouse KHELIFA, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle me fait de présider le jury de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à Madame MELLOUK Senia, Maître de conférences A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle me fait d'examiner ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier Mademoiselle SALAA Fahima, doctorante 3^{ème} cycle à l'Université de Mostaganem, pour son suivi constant et ses encouragements incessants.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche SEA2M, pour leur esprit d'équipe et convivialité.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance et mon affection à ma famille, mes amis ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenues durant toutes ces années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. PARTI THEORIQUE.....	2
I.1. INTRODUCTION.....	2
I.2. ARGILES.....	2
I.2.1. Minéraux argileux.....	2
I.2.2. Différents types de Minéraux Argileux.....	3
I.2.3. Halloysite.....	5
I.3. MODIFICATION DES ARGILES.....	6
I.3.1. Intercalation des argiles de type 1 : 1.....	6
I.4. ADSORPTION.....	7
I.4.1. Généralités.....	7
I.4.2. Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	8
I.5. MECANISME D'ADSORPTION.....	9
I.6. TETRACYCLINE.....	10
I.6.1. Généralités.....	10
I.6.2. Propriétés physicochimiques de tétracycline.....	11
I.6.3. Mode d'action.....	12
I.6.4. Comportement de tétracycline chlorhydrique en fonction de pH.....	12
I.7. PLAN D'EXPERIENCE.....	13
I.7.1. Introduction aux plans d'expériences.....	13
I.7.2. Notion d'espace expérimental.....	13
I.7.3. Définition et domaine d'application des plans d'expériences.....	15
I.7.4. Notion de surface de réponse.....	15
I.7.5. Effet d'un facteur.....	16
I.7.6. Interaction.....	17

I.7.7. Modèle mathématique.....	17
I.8. PLANS FACTORIELS COMPLETS A 2 NIVEAUX.....	17
I.9. PRINCIPAUX AVANTAGES DES PLANS D'EXPERIENCES.....	19
I.10. CONCLUSION.....	19
BIBLIOGRAPHIE.....	20
CHAPITRE II. ADSORPTION DE TETRACYCLINE PAR UNE HALLOYSITE MODIFIEE.....	21
II.1. INTRODUCTION.....	21
II.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES ARGILES DE DJEBEL DEBBAGH.....	21
II.3. PROTOCOLE D'INTERCALATION.....	23
II.4. CARACTERISATION PAR DRX	24
II.5. ADSORPTION DE TETRACYCLINE.....	25
II.5.1. Mode opératoire.....	25
II.5.2. Balayage.....	27
II.5.3. Obtention de la courbe d'étalonnage.....	28
II.5.4. Effet du pH.....	29
II.5.5. Cinétique.....	29
II.5.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	31
II.5.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	32
II.5.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	33
II.5.5.4. Modèle d'Elovich.....	34
II.5.6. Isothermes.....	37
II.5.7. Affinité d'adsorption.....	39
II.5.8. Description des isothermes	40
II.5.8.1. Isotherme de Langmuir.....	40
II.5.8.2. Isotherme de Freundlich.....	42
II.5.9. Grandeurs thermodynamiques.....	44

II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	47
II.7. CONCLUSION.....	47
BIBLIOGRAPHIE.....	48
CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE TETRACYCLINE....	50
III.1. INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPERIENCE	50
III.2. FACTEURS ETUDIES ET DOMAINES DE VARIATION	50
III.2.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.....	51
III.2.2. Analyse statistique des résultats.....	51
III.2.3. Evaluation de la qualité du modèle.....	53
III.2.4. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction de celles expérimentales.....	55
III.3.CONCLUSIO N.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....	58
CONCLUSION GENERALE.....	59

INTRODUCTION GENERALE

Les argiles sont des matières premières naturelles, souvent composées de mélanges complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. Elles sont utilisées dans différents domaines tels que la construction, la pétrochimie, la papeterie, l'alimentation, le plastique, la santé,... grâce à de nombreuses propriétés dont la plasticité, la lubrification, le transport, la capture, la libération de fluides, ...

Les argiles sont des nanoparticules remarquables par leur ubiquité et leur réactivité. C'est ainsi que l'Algérie dispose de nombreux gisements dont ceux de Tamazert provenant d'El Milia (wilaya de Jijel) et de Djebel Debbagh (wilaya de Guelma). L'argile de Djebel Debbagh est kaolinitique, de type halloysite, utilisée essentiellement dans l'industrie céramique, connue sous la dénomination de DD3, car issue du 3ème gisement de Djebel Debbagh (Guelma). A l'état brut, ses propriétés sont toutefois assez médiocres.

Parmi les différentes méthodes disponibles pour améliorer les propriétés physicochimiques du minéral halloysite contenu dans le DD3, l'intercalation est une méthode de choix. Elle consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structuraux élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes, le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuille doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe *c*.

Dans le cadre de notre mémoire de master, nous avons intercalé l'halloysite par l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), un tensioactif cationique. Les nanomatériaux, hybrides, obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X et utilisés dans l'adsorption de tétracycline à partir de la phase liquide. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH, le temps, la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, l'établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation ainsi qu'une étude thermodynamique.

Nous avons aussi utilisé la méthode des plans d'expériences, afin d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations. La compréhension de cette méthode s'appuie sur deux notions essentielles, celles d'espace expérimental et de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. Pour cela, nous avons calculé les coefficients du modèle postulé à l'aide du logiciel MINITAB 18.

CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE

I.1. INTRODUCTION

Le mot argile est relativement récent, il vient du grec Argilos, dérivé d'Argos, qui veut dire blanc. Les spécialistes ont tenté de caractériser les argiles par leur comportement au feu (pour les céramistes), par leurs propriétés adsorbantes et, en particulier, décolorantes et, enfin, par la dimension de leurs particules constitutives. Une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique. Le fait de discuter de minéraux argileux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement.

I.2. ARGILES

I.2.1. Minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques et octaédriques, respectivement (Fig. I.1.). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Les éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} , ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques (= symétriques) dans les couches tétraédrique ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou Mg^{2+}). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

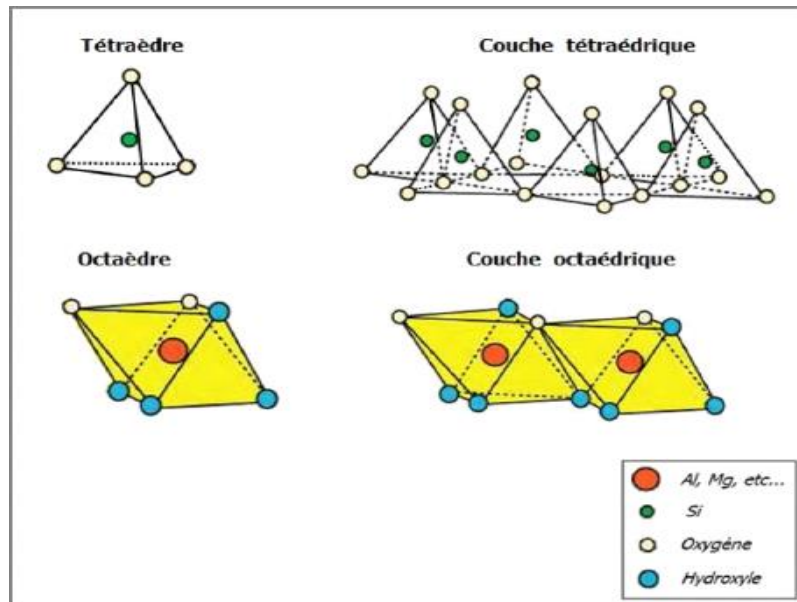


Figure I.1. Représentation des tétraèdres et des octaèdres [1].

I.2.2. Différents types de minéraux argileux

Il existe différents types de minéraux

A- Les minéraux argileux dits 1:1 ou TO (Fig. I.2.), constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique, comme c'est le cas de la kaolinite. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å (TO + interfoliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles TO à feuillet dioctaédrique (feuillet type [brucite](#), $\text{Mg}(\text{OH})_2$) et les argiles TO à feuillet trioctaédrique (feuillet de type [gibbsite](#)) [2].

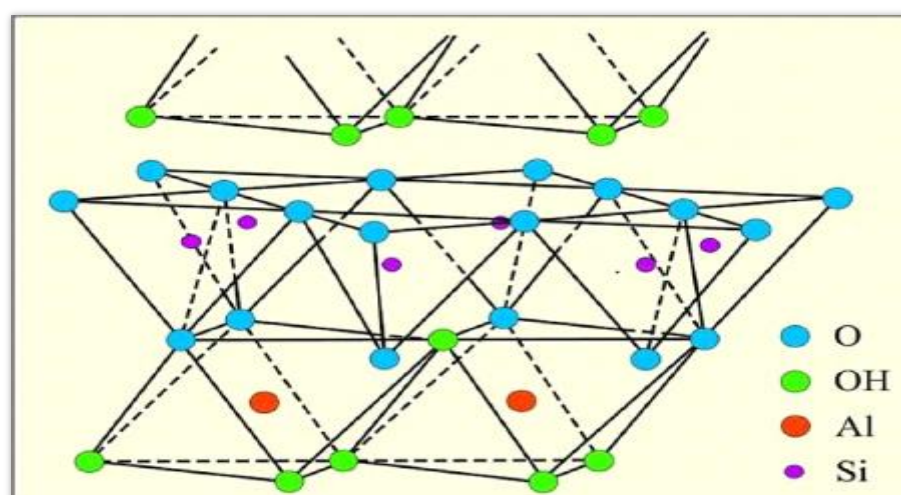


Figure 1.2. Minéral argileux de type 1:1.

B- Les minéraux argileux dits 2:1 ou TOT (Fig. I.3.). Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques qui encadrent une couche octaédrique. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve les smectites, les vermiculites, les illites,...

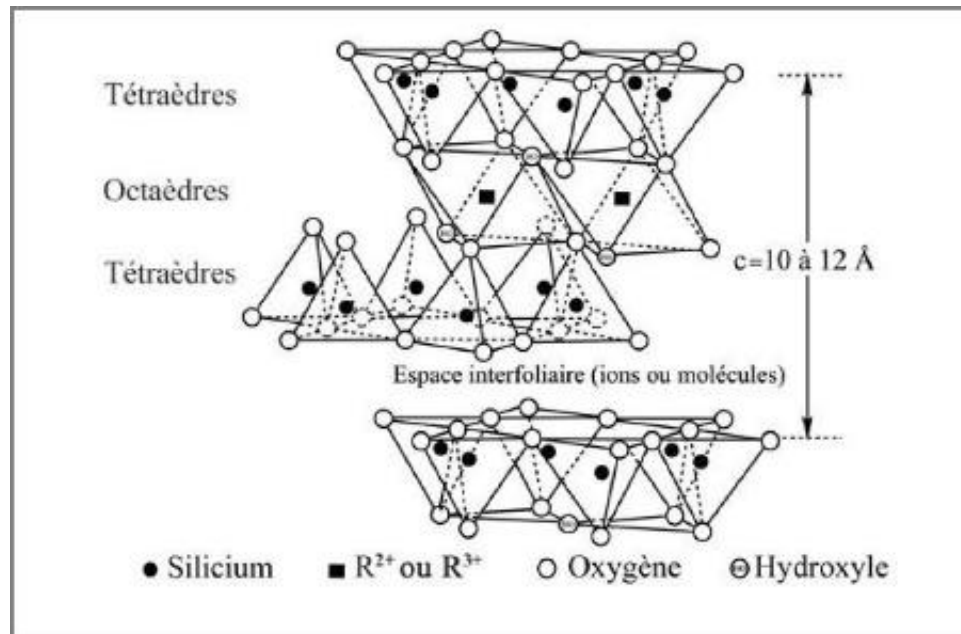


Figure I.3. Minéral argileux de type 2:1. [3]

C- Les minéraux argileux dits 2:1:1 ou TOTO (Fig. I.4.). Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet TOT et de couche octaédrique interfoliaire. Autrement, les minéraux TOTO 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.

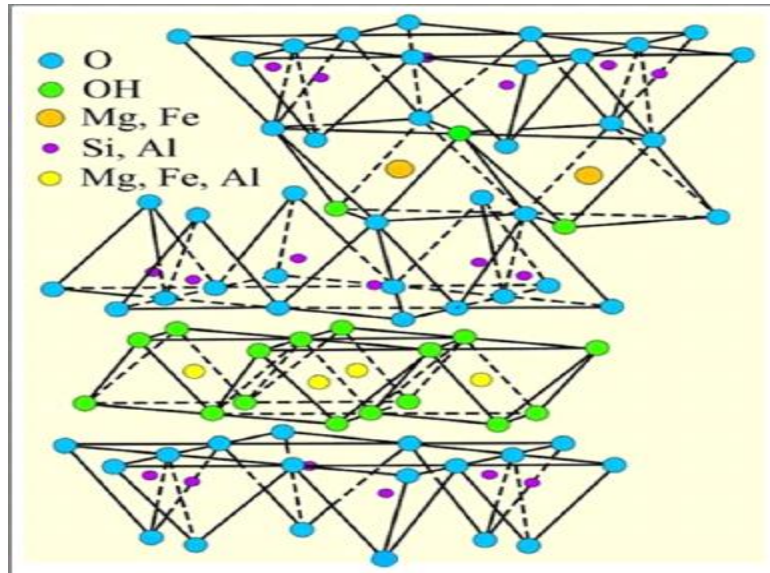


Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1:1.

I.2.3. Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure 1.5. [4].

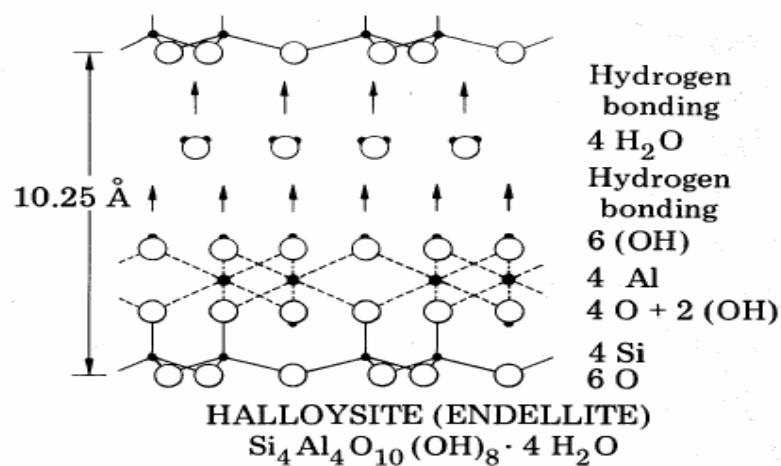


Figure I.5. Structure cristalline et type de liaisons entre feuillets d'halloysite.

La maille cristalline appartient au système monoclinique et son groupe spatial est Cc. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$a = 0,514 \text{ nm}, b = 0,89 \text{ nm}, c = 0,7214 \text{ nm}, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 99,7^\circ.$$

Les cristaux sont délimités par les faces basales (001) et (002) et les faces latérales (110), $(1\bar{1}0)$ et (020) (Fig. I.6.). Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$.

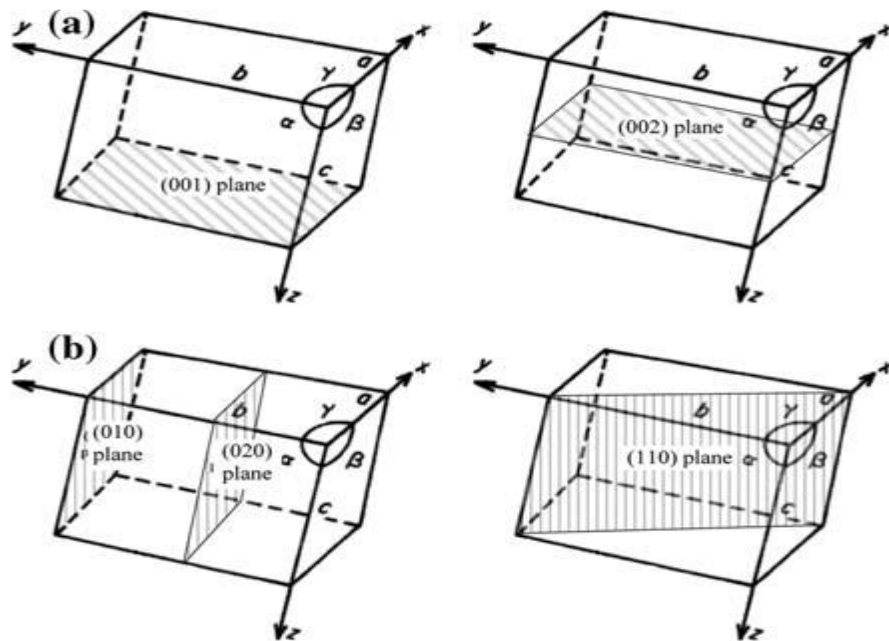


Figure I.6. Plans réticulaires d'une maille élémentaire d'halloysite [5].

I.3. MODIFICATION DES ARGILES

I.3.1. Intercalation des argiles de type 1:1

La capacité de certains composés organiques ou inorganiques de s'intercaler, dans une kaolinite ou halloysite, a été mise en évidence en 1962 par Wada et Weiss [6,7]. Des recherches à caractère fondamental ont été menées, par la suite, afin d'augmenter l'écart existant entre deux feuillets élémentaires consécutifs, sans que des applications soient proposées. Les argiles de type 1:1 intercalées suscitent à nouveau un regain d'intérêt, depuis qu'elles ont été à l'origine de l'obtention de matériaux nanocomposites, susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle [4,8].

L'intercalation de l'halloysite consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structuraux élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène, le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les

remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuille doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe *c*. Nous avons représenté, à titre d'illustration, le modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée (Fig. I.7.) [9].

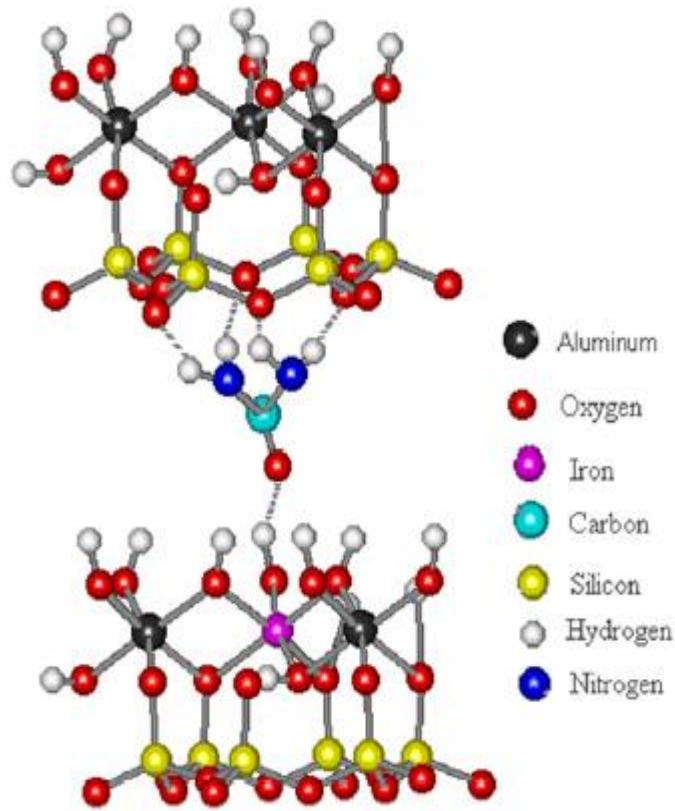


Figure I.7. Modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée.

I.4. ADSORPTION

I.4.1. Généralités

L'adsorption est une opération unitaire importante en génie chimique. Elle trouve son application dans divers domaines, grâce à son coût réduit et la facilité de sa mise en œuvre. Elle est utilisée dans l'élimination de nombreux polluants [10,11]. Elle constitue une alternative et un moyen de dépollution fiable. Cette technique repose sur l'interaction entre les molécules à éliminer et le solide sur lequel se fixent ces substances. Une liaison plus ou moins forte s'établit, donc, et est fonction de la nature du composé et du solide mis en jeu [12]. On distingue les adsorptions physique et chimique qui dépendent de la nature des liaisons formées ainsi que de la quantité d'énergie dégagée (Tableau I.1).

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Favorisée par une diminution de temps	Favorisée par un accroissement de temps
Type de liaison	Physique	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	≤ 40 kJ/mole	≥ 100 kJ/mole
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.4.2. Isothermes d'adsorption en phase liquide

L'adsorption est souvent représentée par une isotherme qui traduit la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté restante en solution, à l'équilibre. Giles et al. [Giles, 1974a,b] ont proposé une classification des isothermes, en phase liquide, basée sur leur forme et sur leur pente initiale (Fig. I.8.). Ces auteurs distinguent :

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

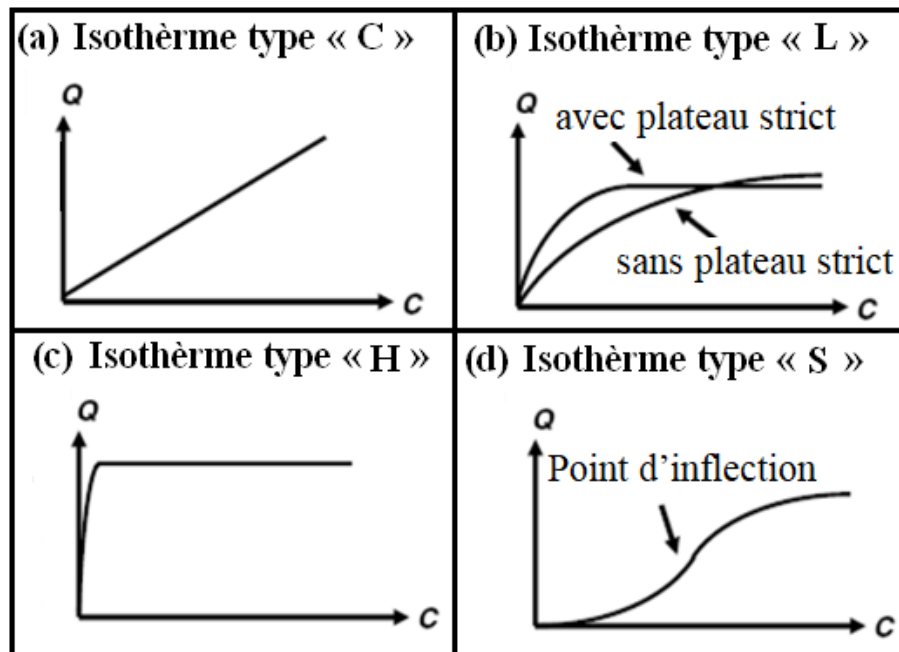


Figure I.8. Classes des isothermes d'après Giles et al. [13].

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.5. MECANISME D'ADSORPTION

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Fig. I.9.) [14] :

1. Diffusion externe;
2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide (diffusion interne);
3. Diffusion de surface.

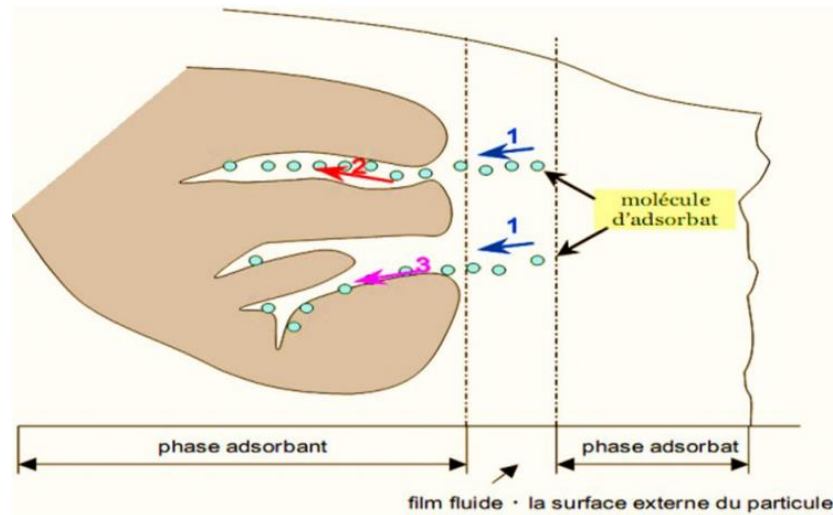


Figure I.9. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

I.6. TETRACYCLINE

I.6.1. Généralités

La tétracycline chlorhydrique est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produit à partir de bouillons de culture d'autres micro-organismes appartenant à la famille des streptomyces. Elle est indiquée contre nombre d'infections bactériennes, mais aussi contre certains autres microorganismes. Ses structures chimique et moléculaire sont représentées sur les figures I.10 et I.11.

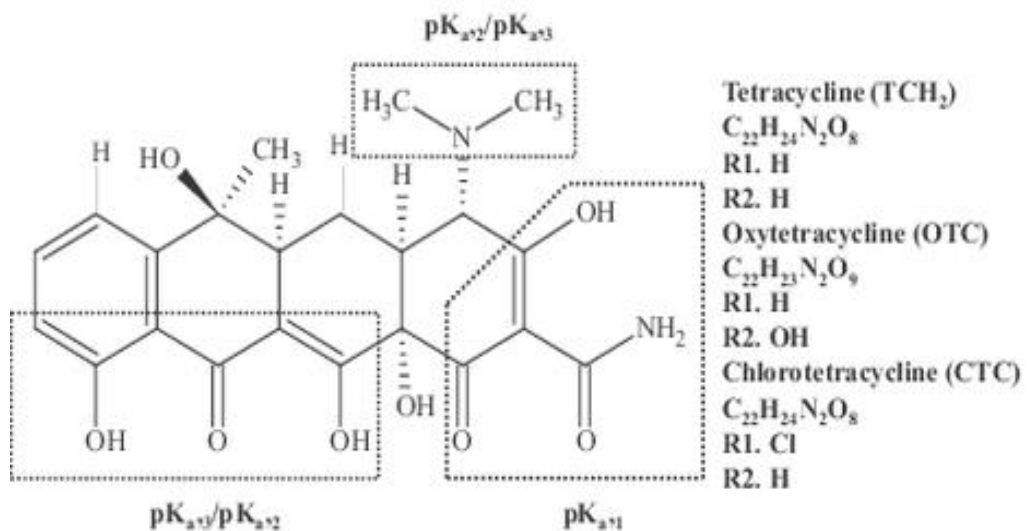


Figure I.10. Structure chimique de tétracycline [15].

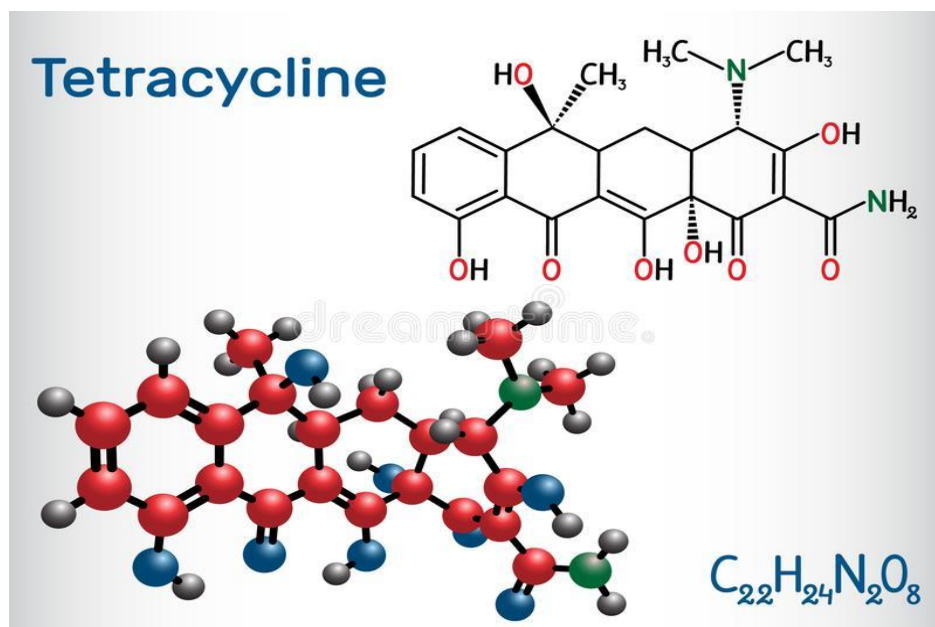


Figure I.11. Structure moléculaire de tétracycline.

Les tétracyclines, comme leur nom l'indique, possèdent une structure à 4 cycles hydrophobes sur laquelle viennent se greffer différents résidus. Leur hydrophobicité peut varier en fonction de la nature des résidus. Découvertes pour la première fois dans les années 40, l'oxytétracycline et la chlortétracycline, des molécules naturelles, ont été les premières à être commercialisées, en 1948. Les molécules semi-synthétiques sont, par contre, arrivées plus tard sur le marché, dans les années 60, comme la doxycycline et la méthacycline [16].

I.6.2. Propriétés physicochimiques de tétracycline

Les propriétés physiques et chimiques sont présentées dans les tableaux I.2 et I.3.

Tableau I.2. Propriétés physiques de tétracycline [17].

Apparence	Condition de stockage	Solubilité à 25 °C	Température de fusion
Poudre cristalline jaune	-20 °C	231 mg L ⁻¹ dans l'eau	220 à 223 °C

Tableau I.3. Propriétés chimiques de tétracycline [17].

Formule brute	Masse molaire	Classe	pKa
$C_{22}H_{24}N_2O_8$	M = 444,435 g/mol	Antibiotique Sous classe : cycline	3,3 à 25 °C

I.6.3. Mode d'action

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques, c'est à dire stoppent la croissance bactérienne en inhibant la synthèse protéique [16].

I.6.4. Comportement de tétracycline chlorhydrique en fonction de pH

La tétracycline est une molécule amphotère avec les groupes fonctionnels ionisables multiples: un groupe de tricarbonylamide, un groupe phénolique de dicétone et un groupe amino diméthylque. La tétracycline peut subir des réactions de protonation-déprotonation et présente différentes espèces selon le pH de la solution (Fig. I.12.). Les espèces de tétracycline peuvent avoir des charges :

Positive (H_3TC^+ , $\text{pH} < 3,3$);

Neutre (H_2TC^0 , $3,3 < \text{pH} < 7,68$);

Simple négative (de HTC^- , $7,68 < \text{pH} < 9,68$);

Double (TC^{2-} , $\text{pH} > 9,68$).

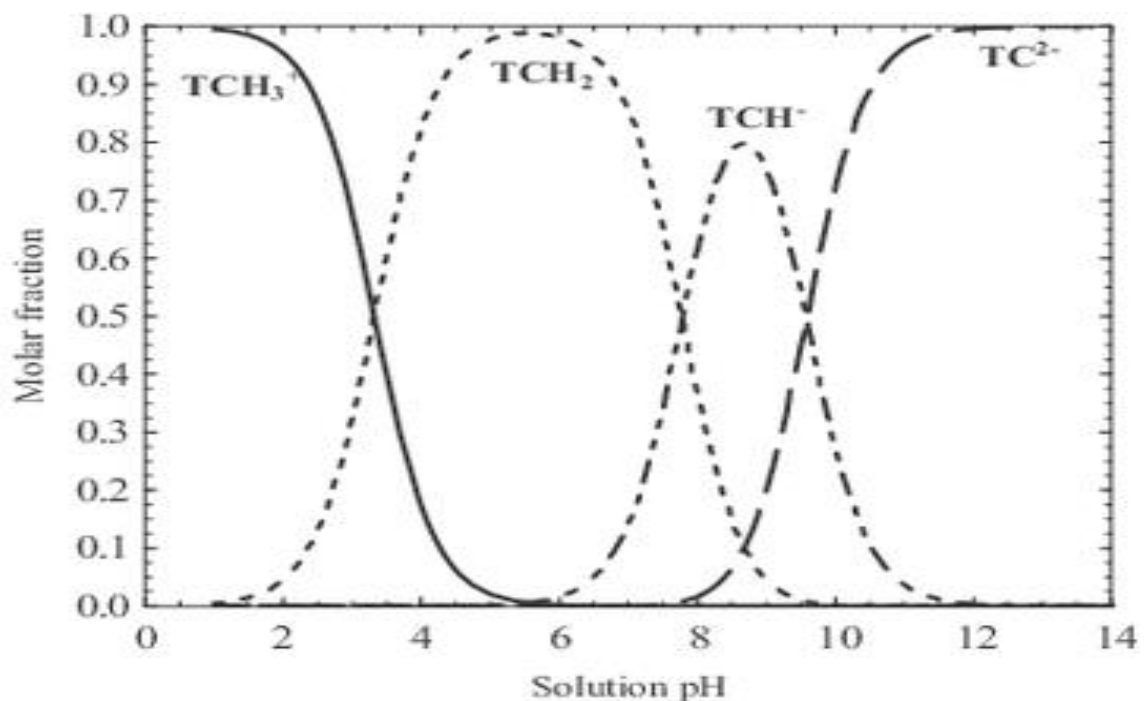


Figure I.12. Comportement de tétracycline chlorhydrique en fonction de pH [15].

I.7. PLAN D'EXPERIENCES [18]

I.7.1. Introduction aux plans d'expériences

La méthode intuitive consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables, sauf une, et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique, pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on souhaite étudier 7 paramètres à 4 niveaux, il faut réaliser 16384 (47) expériences. Ce nombre d'expériences représente un travail gigantesque et, souvent, irréalisable. Deux solutions sont alors envisageables: réduire le nombre de niveaux ou réduire le nombre de paramètres. Mais l'abandon de certains paramètres laisse un doute sur la pertinence du résultat obtenu.

Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expériences repose sur des bases statistiques. La différence principale avec la méthode intuitive vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux, à la fois, à chaque expérience. Cette méthode conduit à établir un plan comportant un minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précisions dans les résultats. Le principe de la méthode consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, mais seulement certains points choisis pour leurs propriétés d'orthogonalité.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celles d'espace expérimental et de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. *Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais, afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit.* Il s'agit de méthodes *statistiques* faisant appel à des notions mathématiques simples. La mise en œuvre de ces méthodes 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.

I.7.2. Notion d'espace expérimental [19]

Un expérimentateur 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. I.13.). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut. L'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur, entre les niveaux bas et haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou domaine du facteur.

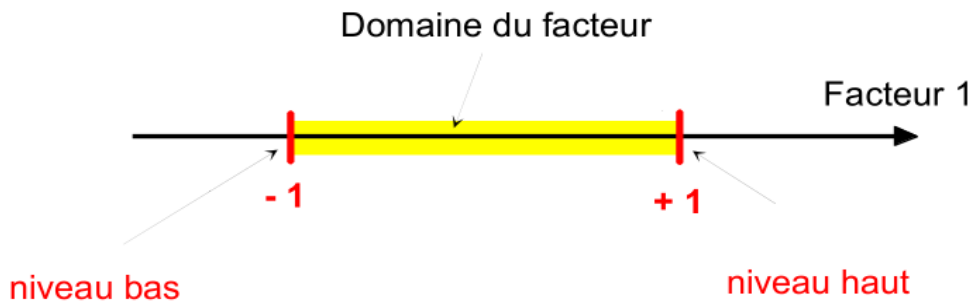


Figure I.13. Niveau bas du facteur noté: -1; niveau haut noté: +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre les niveaux bas et haut.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, ses niveaux haut et bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Fig. I.14.).

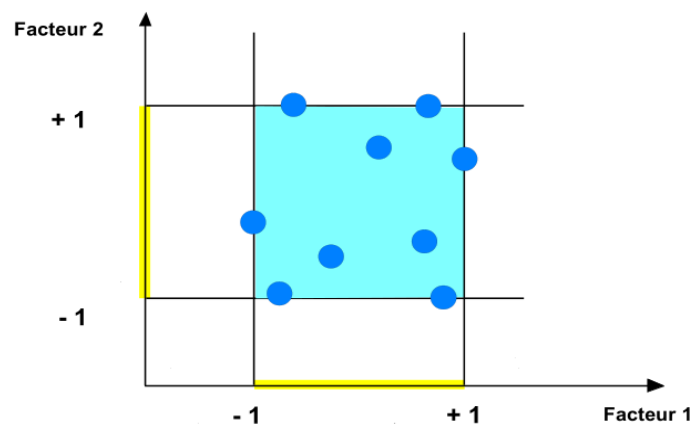


Figure I.14. Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Pour qu'un plan d'expérience soit utilisable, il est nécessaire qu'il remplisse certaines conditions, dont la première est l'orthogonalité. En effet, il est essentiel pour ne pas introduire de biais dans le calcul des effets, que chaque niveau d'un facteur soit associé à tous les niveaux de l'autre, le même nombre de fois. Cette condition d'orthogonalité est indispensable pour pouvoir calculer les effets d'un facteur, indépendamment des autres. On peut même ajouter que toute l'astuce d'un plan d'expérience [20] consiste à tester gratuitement l'effet d'un facteur pendant l'estimation de l'effet d'un autre facteur.

I.7.3. Définition et domaine d'application des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondante à l'objectif fixé préalablement [21,22]. Leur but est d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé, depuis la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client [21]. La méthode des plans d'expériences est introduite principalement pour évaluer plusieurs facteurs simultanément et pour prévoir les interactions entre les facteurs.

I.7.4. Notion de surface de réponse [19]

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la 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 facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Fig. I.15.). Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

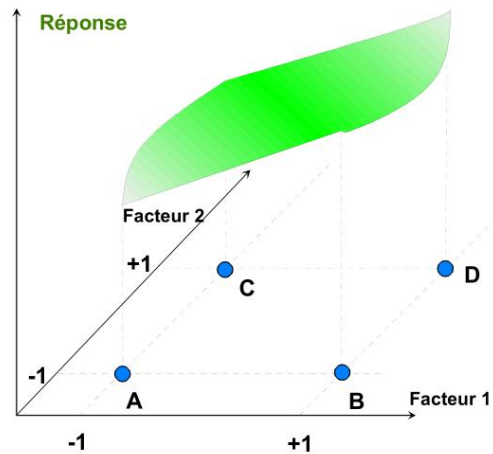


Figure I.15. Réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

I.7.5. Effet d'un facteur [23]

L'effet d'un facteur x correspond à la variation de la réponse y lorsque x passe d'une valeur au niveau -1 à une valeur au niveau $+1$, comme indiqué sur la figure I.16. Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important et cela donne des indications.

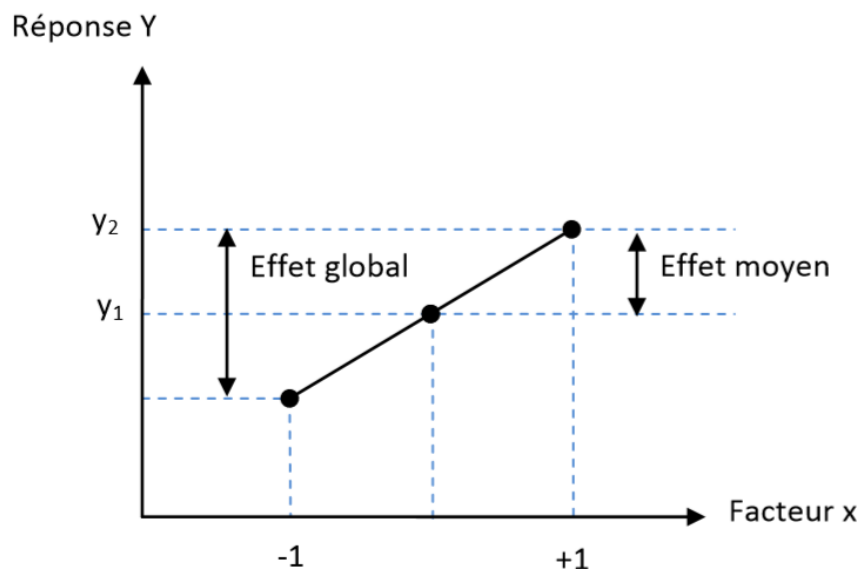


Figure I.16. Illustration de l'effet d'un facteur.

I.7.6. Interaction [23]

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (Fig. I.17.) par le fait que les deux droites ne soient pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

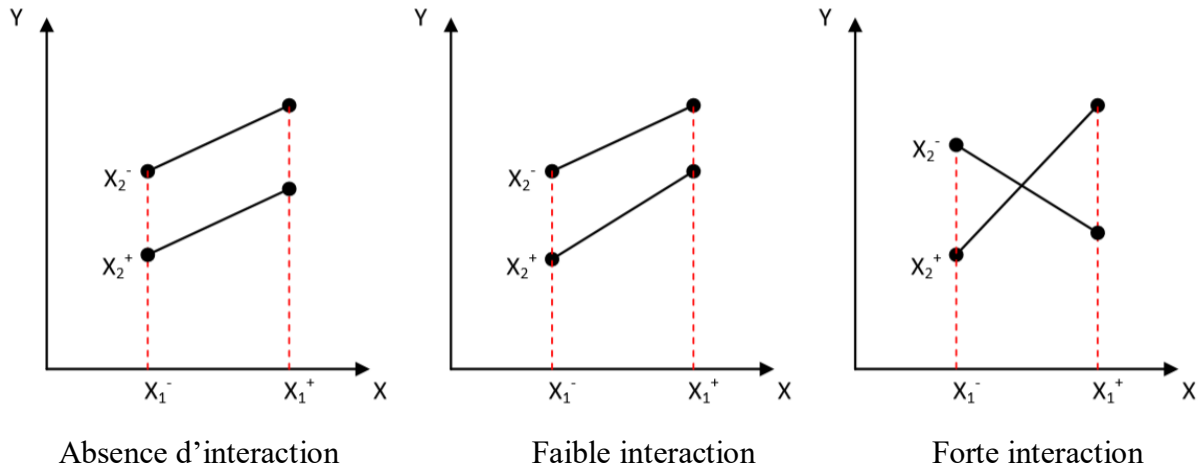


Figure I.17. Illustration d'une interaction.

I.7.7. Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer, ensuite, toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori.

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \cdots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e$$

Nous allons maintenant appliquer les notions et les propriétés que nous venons de décrire aux plans d'expériences les plus classiques. Nous verrons pour cette étude : le plan factoriel complets à deux niveaux 2^k .

I.8. PLANS FACTORIELS COMPLETS A 2 NIVEAUX

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan

d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante : $N = 2^k$ où k est le nombre de facteurs. Le nombre d'essais est exactement égal au nombre de coefficients du modèle à déterminer. On vérifie bien ceci pour les plans 2^2 et 2^3 :

Plan 2^2 : facteurs A et B 4 expériences $y = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_{12} \cdot A \cdot B$

Plan 2^3 : facteurs A, B et C 8 expériences

$$y = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_3 \cdot C + a_{12} \cdot A \cdot B + a_{13} \cdot A \cdot C + a_{23} \cdot B \cdot C + a_{123} \cdot A \cdot B \cdot C$$

Plan 2^4 : facteurs A, B, C et D 16 expériences

$$y = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B + a_3 \cdot C + a_4 \cdot D + a_{12} \cdot A \cdot B + a_{13} \cdot A \cdot C + a_{14} \cdot A \cdot D + a_{23} \cdot B \cdot C + a_{24} \cdot B \cdot D + a_{34} \cdot C \cdot D + a_{123} \cdot A \cdot B \cdot C + a_{124} \cdot A \cdot B \cdot D + a_{134} \cdot A \cdot C \cdot D + a_{234} \cdot B \cdot C \cdot D + a_{1234} \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D$$

Les matrices d'expériences se construisent selon les tableaux suivants pour les cas des plans 2^2 et 2^3 avec des facteurs A, B et C.

N° essai	A	B
1	- 1	- 1
2	1	- 1
3	- 1	1
4	1	1

N° essai	A	B	C
1	- 1	- 1	- 1
2	1	- 1	- 1
3	- 1	1	- 1
4	1	1	- 1
5	- 1	- 1	1
6	1	- 1	1
7	- 1	1	1
8	1	1	1

Plus généralement, la matrice d'expériences comporte k colonnes pour les facteurs principaux et 2^k lignes soit 2^k essais. Elle se construit selon la règle suivante:

- colonne du 1^{er} facteur: alternance de -1 et +1;
- colonne du 2^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 2 en 2;
- colonne du 3^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 4 en 4;
- colonne du 4^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 8 en 8, et ainsi de suite, pour un nombre plus élevé de facteurs.

Les quatre points d'expériences apportent quatre équations.

$$y_1 = a_0 + a_1 x_{1,-1} + a_2 x_{2,-1} + a_{12} x_{1,-1} x_{2,-1} + e_1$$

$$y_2 = a_0 + a_1 x_{1,+1} + a_2 x_{2,-1} + a_{12} x_{1,+1} x_{2,-1} + e_2$$

$$y_3 = a_0 + a_1 x_{1,-1} + a_2 x_{2,+1} + a_{12} x_{1,-1} x_{2,+1} + e_3$$

$$y_4 = a_0 + a_1 x_{1,+1} + a_2 x_{2,+1} + a_{12} x_{1,+1} x_{2,+1} + e_4$$

L'effet du facteur 1 apparaît comme la variation de la réponse quand on passe du niveau zéro au niveau haut du facteur 1. Ci-dessous la figure I.18.

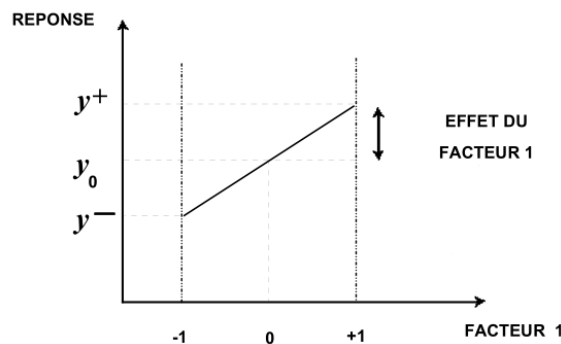


Figure I.18. Dans le plan moyen du facteur 2, l'effet du facteur 1 est la variation de la réponse entre le centre du domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1.

I.9. PRINCIPAUX AVANTAGES DES PLANS D'EXPERIENCES

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs;
- ✓ Détection des interactions entre facteurs;
- ✓ Modélisation des réponses étudiées;
- ✓ Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

I.10. 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 son intercalation. Nous avons également rapporté les propriétés physicochimiques de la tétracycline, car elle sera adsorbée par l'halloysite intercalée. Le principe de l'adsorption a été également brièvement discuté. Nous avons terminé cette partie théorique par l'approche des plans d'expériences, laquelle consiste à organiser la démarche expérimentale et l'analyse décisionnelle en appliquant plusieurs outils et tests statistiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse
- [2] Caillère et al, *Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces* (1982) 457 pages.
- [3] L. Comparon, *Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés*. Thèse de doctorat. Institut de Physique du Globe de Paris (2005), 398 pages.
- [4] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75.
- [5] A. Sachan, D. Penumadu, Identification of microfabric of kaolinite clay mineral using X-ray diffraction technique, *Geotechnical and Geological Engineering*, Springer, 25 (2007) 603-616.
- [6] K. Wada, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Mineral.* 46 (1961) 78–91.
- [7] A. Weiss, Organische derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. *Angew. Chem.* 2 (1963) 113–122.
- [8] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, *Composite Interfaces*, 22 (2015) 403.
- [9] C.R. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 537.
- [10] 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.
- [11] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Science & Technology* 77.7 (2018) 1920

- [12] J.P. Wauquier: Raffinage Du Pétrole Tome 2. Procédés De Séparation
- [13] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques, mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [14] C. Creangă, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, (2007).
- [15] R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, J.V. Flores-anob, M. Sánchez-Polob, Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase Chemical engineering research and design 104 (2015) 579-588.
- [16] D. Khalil, Résistance aux antibiotiques chez Mycoplasma bovis: mécanismes moléculaires et évolution en France, Thèse de doctorat
- [17] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Tétracycline>
- [18] J. Goupy «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
- [19] J. Goupy, "Tutorial, Les Plans d'Expériences", Revue Modulad, N°. 34, 2006.
- [20] F. Gillon, Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur a commutations électroniques.
- [21] C. Pierre, Les plans d'expériences partie 1: Principes généraux, Revue: Contrôles-Essais- Mesures, 2005, 69-72.
- [22] P. Dagnelie, Le plan d'expérience évolue, Revue MODULAD, N° 38, 2008.
- [23] N. Boudjeniba-Bouzaouit, Etude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques, 2012.

CHAPITRE II. ADSORPTION DE TETRACYCLINE PAR UNE HALLOYSITE MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser, dans la dépollution, l'halloysite modifiée chimiquement par intercalation avec le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA). Après intercalation, le matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X et utilisé dans l'adsorption d'un antibiotique, la tétracycline, à partir de la phase liquide. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH, la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, l'établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation ainsi qu'une étude thermodynamique.

II.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES ARGILES DE DJEBEL DEBBAGH

L'argile utilisée provient du gisement de Djebel Debbagh, situé à 35 km au nord-ouest de la ville de Guelma et à 8 km au nord de la ville de Hammam Debbagh (Fig. II.1.). Le gisement est constitué d'un massif allongé sur 10 km de longueur et de 3 km de largeur. Au nord, il est entouré de Djebel Bou-Aslouge et de la dépression de Roknia, au sud, par le bassin de Hammam Debbagh et des vallonnements de Mechtat la Baida, à l'ouest, par le plateau de Roknia et des collines d'El Fedjoudj et de Bouzitoun, à l'est. Le gisement du kaolin de Djebel Debbagh se présente sous forme d'un vaste dôme de 3 km allongé approximativement est-ouest sur 10 km, pour une largeur maximale de 3 km, et de superficie de 391 hectares. La région étudiée est caractérisée par un phénomène karstique bien développé.

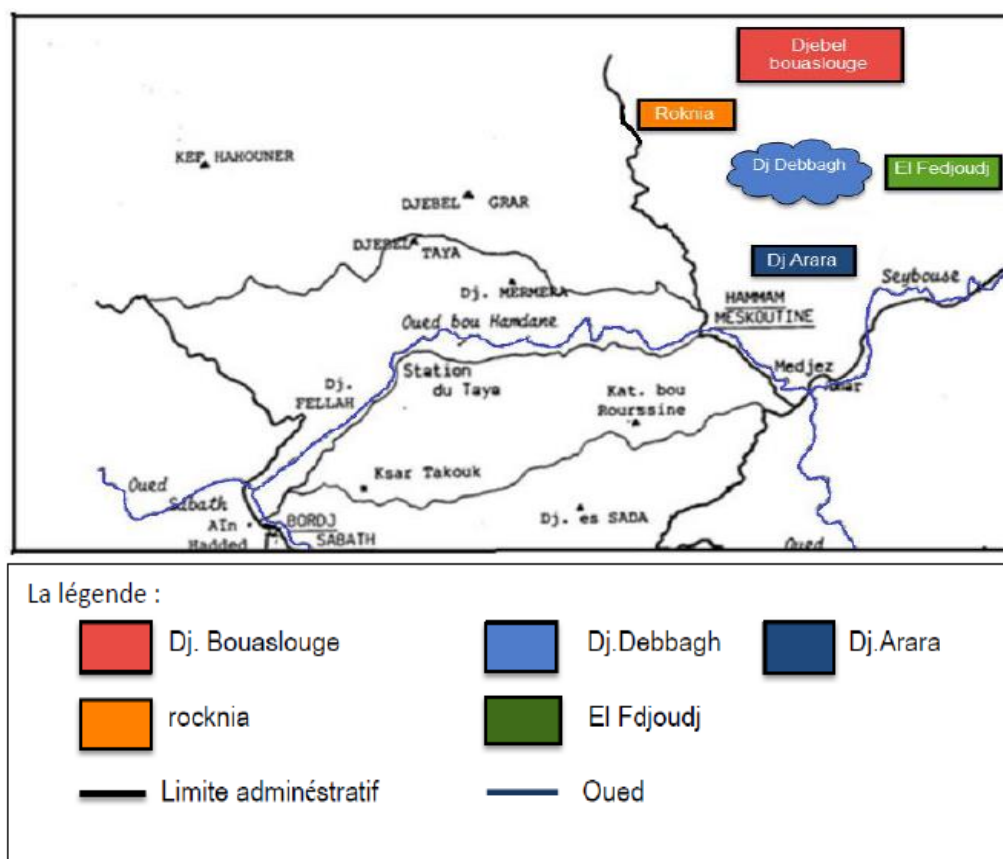


Figure II.1. Situation géographique de gisement de kaolin de Djebel Debbagh.

II.3. PROTOCOLE D'INTERCALATION

Un échantillon de DD3 brut, constitué essentiellement d'halloysite, nommé dans la suite du texte H, a été modifié par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA, formule chimique : $C_{19}H_{42}BrN$, masse molaire : 364,45 g/mol). HDTMA est un agent tensioactif cationique. Les conditions d'intercalation sont présentées dans le tableau II.1. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide, le solide obtenu étant séché à l'étuve, à 70 °C, durant une nuit. L'halloysite intercalée par HDTMA est nommée HH6.

Tableau II.1. Conditions opératoires considérées lors de l'intercalation.

Echantillon	Masse Halloysite (g)	Agent intercalant	Volume de la solution (mL)	Temps de contact (jours)
HH6	10	HDTMA	100	14

II.4. CARACTERISATION PAR DRX

Nous avons caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le diffractomètre Bruker D8 Advance qui opère sous 40 kV et 30mA avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$). Les résultats ont été collectés dans l'intervalle 2θ de $20\text{--}60^\circ$. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure II.2.

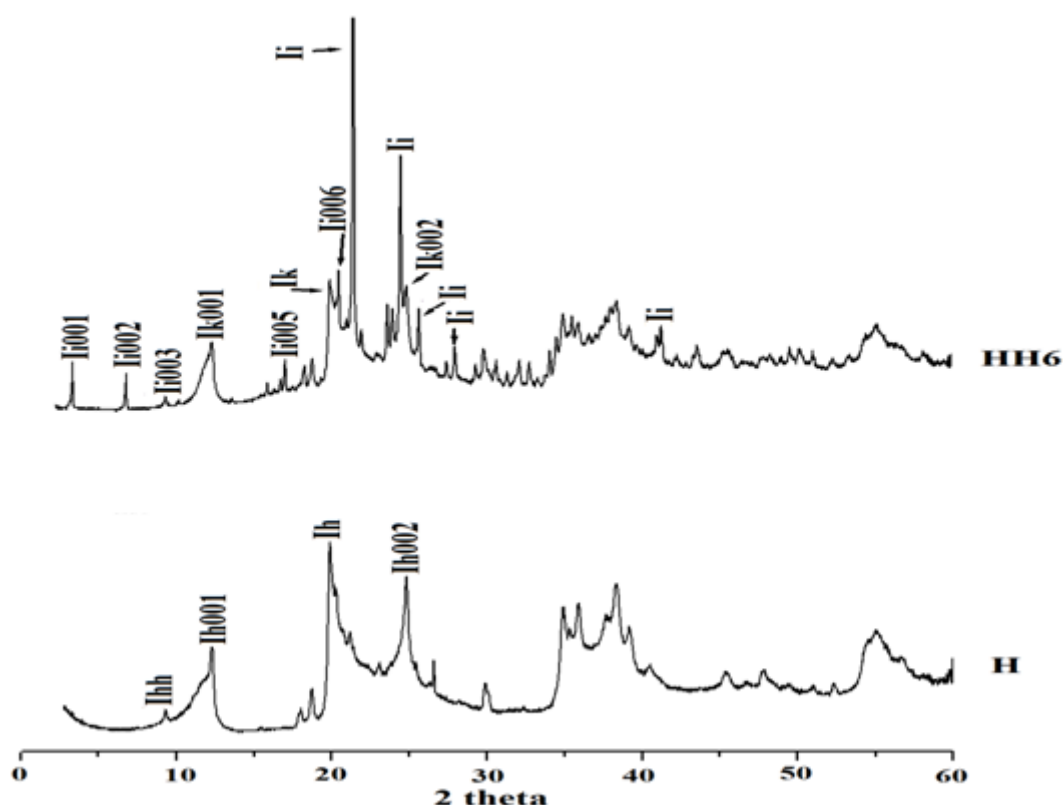


Figure II.2. Diffractogrammes des halloysites avant et après intercalation.

Le diffractogramme du matériau de départ, H, met en évidence une réflexion basale d'ordre 1 à $12,1^\circ$ ($d = 7,3 \text{ \AA}$) associée au plan réticulaire (001) et identifiée comme $\text{Ih}001$. La réflexion peu intense à $8,8^\circ$ ($d = 10,0 \text{ \AA}$; Ihh) révèle une halloysite partiellement hydratée, tandis que celle, très intense, à $20,2^\circ$ ($d = 4,4 \text{ \AA}$; Ih) correspond à la réflexion non basale du plan (020/110).

Après intercalation avec HDTMA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de $26,0 \text{ \AA}$, pour la réflexion basale de premier ordre de la phase intercalée ($\text{Ii}001$) de HH6. Des réflexions basales d'ordre supérieure, correspondant à $\text{Ii}002$, $\text{Ii}003$, $\text{Ii}005$, et $\text{Ii}006$, ont aussi été identifiées. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. Le diffractogramme de HH6 met

également en évidence les pics I_{k001} et I_{k002} , appelés réflexions basales résiduelles, dues à la fraction non intercalée qui coexiste avec la fraction intercalée.

Le taux d'intercalation (IR) a été calculé d'après la formule de Wiewióra et Brindley [1] en utilisant la formule ci-dessous :

$$IR = I_{i001} / (I_{i001} + I_{k001}) \quad (II.1)$$

Avec : I_{i001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase intercalée

I_{k001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase non intercalée.

A partir de l'intensité des phases I_{i001} et I_{k001} , nous avons trouvé un taux d'intercalation de 42%. Nous remarquons que l'intercalation directe de HDTMA permet d'atteindre, au maximum, un taux de 42%. Ce qui signifie que plus de 50% de feuillets n'ont pas été intercalés.

II.5. ADSORPTION DE TETRACYCLINE

II.5.1. Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 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 :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (II.2)$$

Où : C_i : Concentration initiale de TC (mg/L)

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

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)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.2. Conditions opératoires considérées.

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	100	1	2 4 6 8 11	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	100	1	11	25
3				
5				
10				
15				40
30				55
60				
90				
120				
240				
3 / Isothermes				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	20	1	11	25
	40			
	60			
	80			40
	100			55
	200			
	300			
Les adsorbants considérés sont : halloysite brute et HH6.				

II.5.2. Balayage

Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 200 et 400 nm (Fig. II.3.), en utilisant le spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV–Vis. A pH 2, l'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde met en évidence 2 bandes, centrées à 270 et 355 nm. Elles sont dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

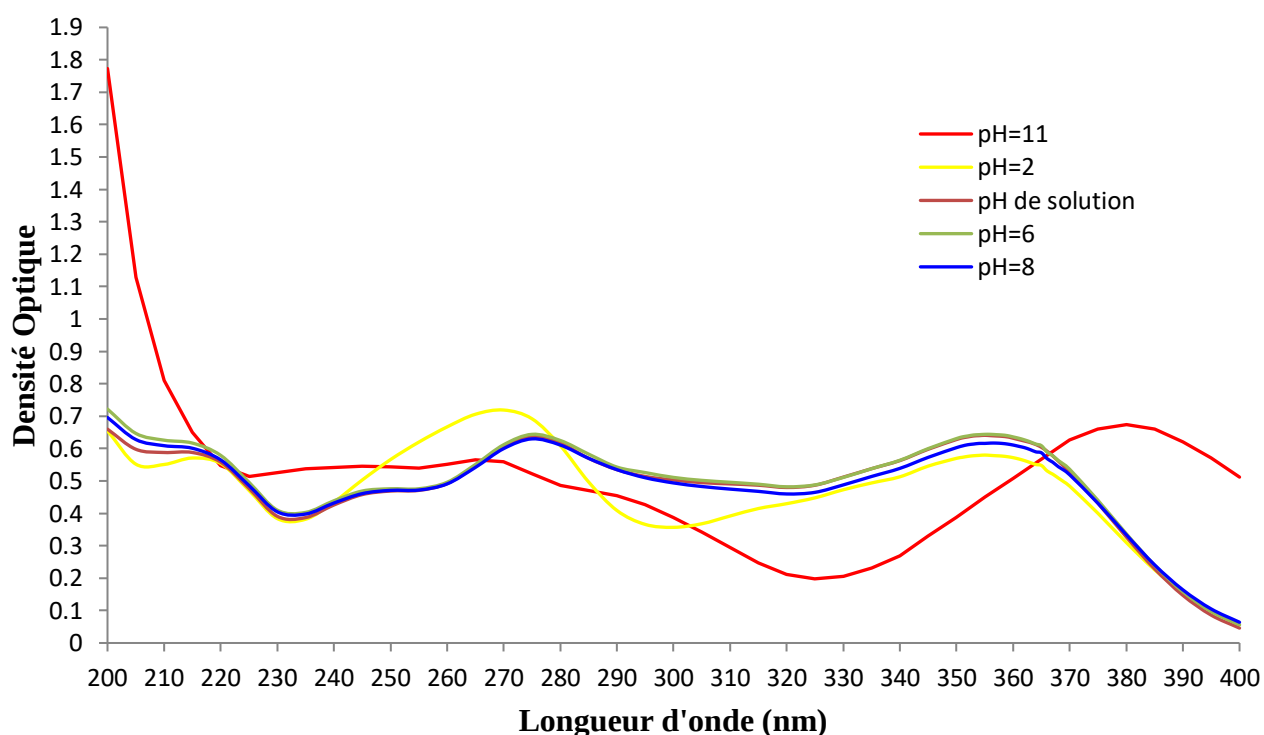


Figure II.3. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à différents pH entre 200 et 400 nm.

Entre le pH de la solution et jusqu'à 8, nous remarquons un déplacement de la bande de 270 à 275 nm, tandis que pour un pH de 11, la bande à 355 nm se déplace à 380 nm. Pour la suite des travaux, nous allons doser nos échantillons à 380 nm, car elle est spécifique à TC. Ci-joint (Fig. II.4.), la courbe de balayage relative à un pH de 11.

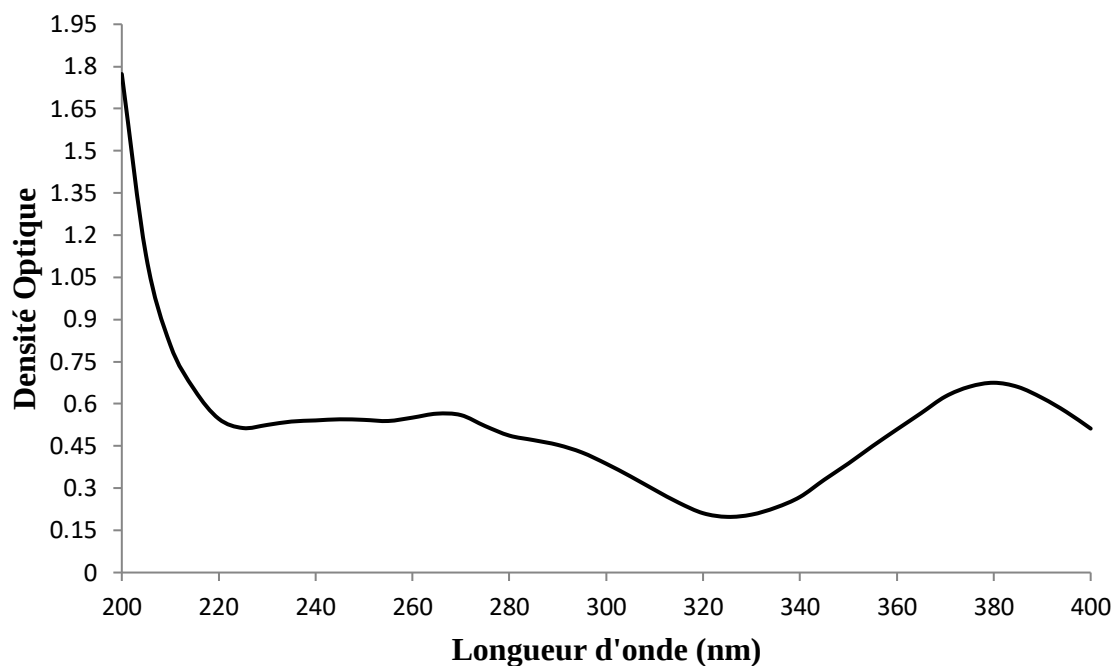


Figure II.4. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH=11.

II.5.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. La tétracycline a été dosée à 380 nm. Pour établir cette courbe, nous avons fait varier la concentration de 5 à 25 mg/L, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Fig. II.5.), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,992.

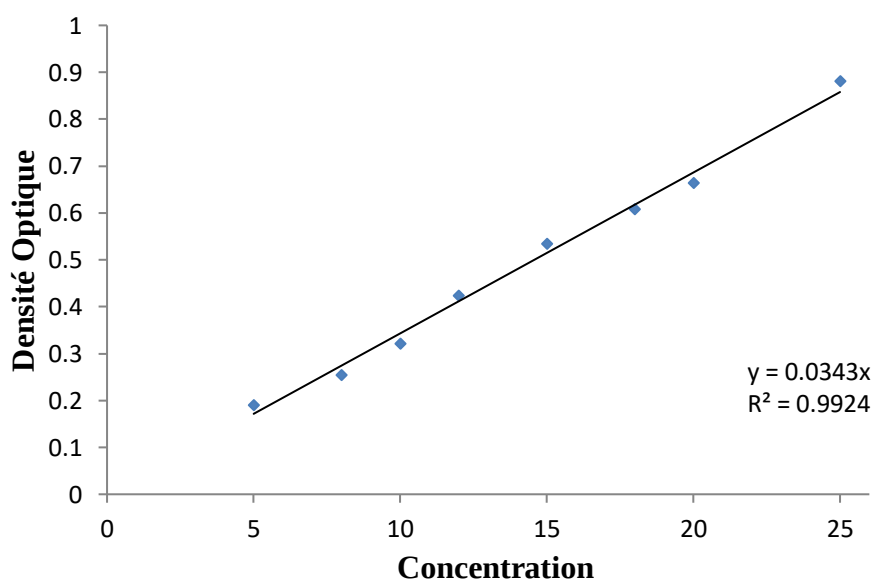


Figure II.5. Courbe d'étalonnage de TC établie à 380 nm, pour un pH=11.

II.5.4. Effet du pH

La figure II.6 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

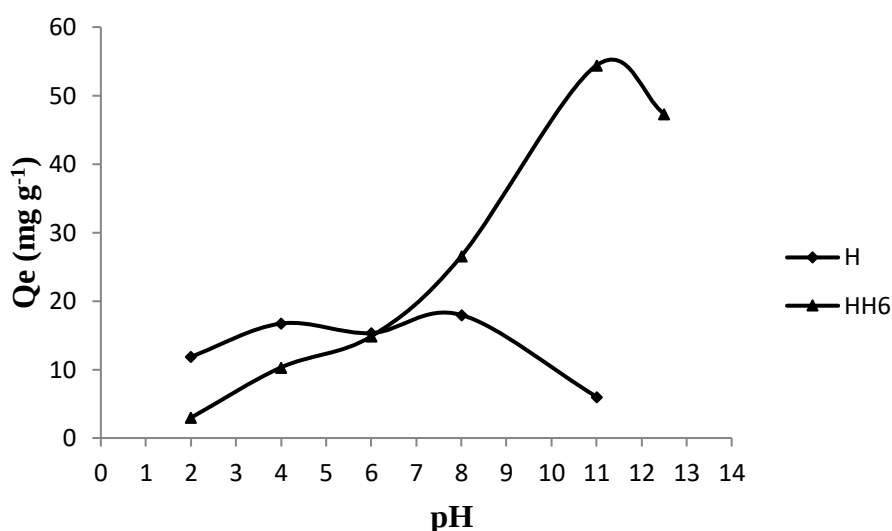


Figure II.6. Effet du pH sur la quantité adsorbée de TC.

On remarque que la quantité adsorbée par le matériau de départ, H, reste à peu près stable de pH 2 jusqu'à pH 8. Par contre, au delà de 8, la quantité adsorbée diminue légèrement. En première approximation, nous pouvons, toutefois, admettre que la quantité adsorbée par le matériau de départ varie peu en fonction du pH. La variation est beaucoup plus importante pour le matériau HH6. La quantité adsorbée augmente fortement à partir d'un pH de 6 pour atteindre un maximum à 11. Au-delà, la quantité adsorbée diminue. Pour la suite de l'expérimentation, le choix s'est porté sur un pH de 11, car il représente fidèlement notre échantillon intercalé.

II. 5.5. Cinétique

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [2]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [3]. La cinétique est représentée sur les figures II.7, 8.

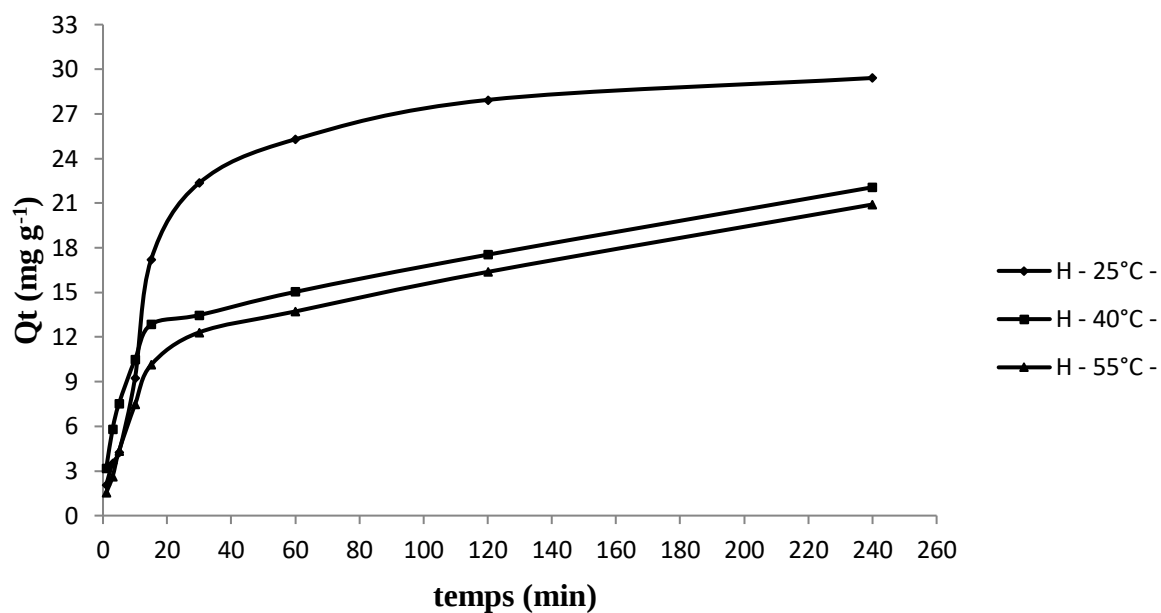


Figure II.7. Evolution de la quantité adsorbée de TC par H en fonction du temps et de température.

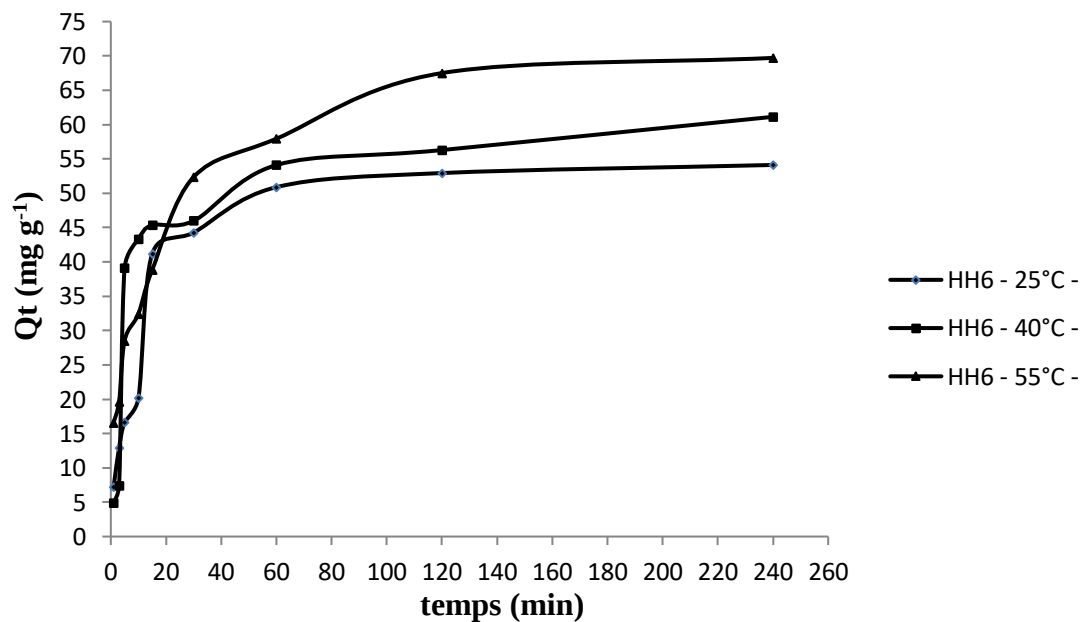


Figure II.8. Evolution de la quantité adsorbée de TC par HH6 en fonction du temps et de température.

L'adsorption de TC est très rapide au cours des vingt 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 inversement proportionnelle à la température. La séquence évolue comme suit : $Adsorption_{25} > Adsorption_{40} > Adsorption_{55}$. A l'opposé, HH6 adsorbe plus à mesure que la température augmente. Elle est, ainsi, de 54,1 et 69,7 mg/g à 25 et 55, respectivement.

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 :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.3)$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.3 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 . t / 2,303) \quad (II.4)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

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.3.

Tableau II.3. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbant		Modèle de pseudo – premier ordre			
		$Q_{eexp} (mg\ g^{-1})$	$Q_{ecal} (mg\ g^{-1})$	$K_1 (min^{-1})$	R^2
H	25 °C	27,94	1721,87	0,09212	0,952
	40 °C	17,54	239,33	0,06218	0,838
	55 °C	16,38	373,25	0,06218	0,895
HH6	25 °C	52,94	6053,41	0,11975	0,953
	40 °C	56,29	3162,28	0,10593	0,833
	55 °C	67,5	7030,723	0,06448	0,949

Le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas à nos données cinétiques, car les valeurs de R^2 sont relativement faibles. En plus, un grand écart existe entre les quantités expérimentales et calculées.

II.5.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [5] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (II.5)$$

En intégrant l'équation II.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / K_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (II.6)$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

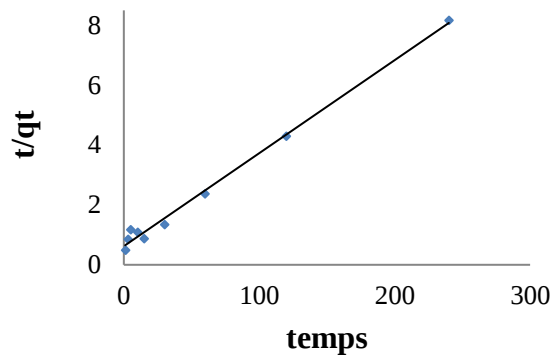
$$\text{La vitesse initiale d'adsorption, } h, \text{ à } t \rightarrow 0 \text{ est définie par: } h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.7})$$

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.9.). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4.

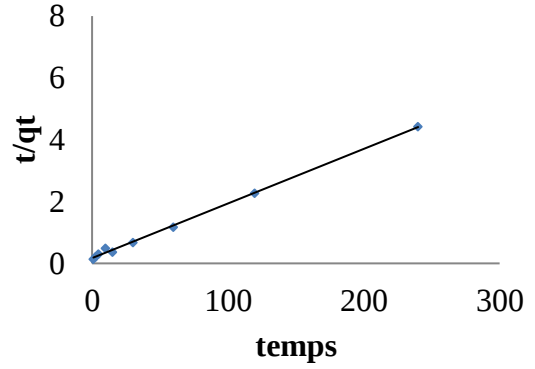
Tableau II.4. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbant		Modèle de pseudo-second ordre					
		$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	$h(\text{mg/g.min})$	$K_2(\text{min}^{-1})$	R^2	Equation linéaire
H	25 °C	27,94	32,26	1,61309	0,00155	0,993	$y = 0,031x + 0,620$
	40 °C	17,54	22,22	1,56018	0,00316	0,983	$y = 0,045x + 0,640$
	55 °C	16,38	22,22	0,97758	0,00198	0,985	$y = 0,045x + 1,023$
HH6	25 °C	52,94	58,82	5,84705	0,00169	0,997	$y = 0,017x + 0,171$
	40 °C	56,29	66,67	6,13395	0,00138	0,994	$y = 0,015x + 0,163$
	55 °C	67,5	76,92	7,45502	0,00126	0,998	$y = 0,013x + 0,134$

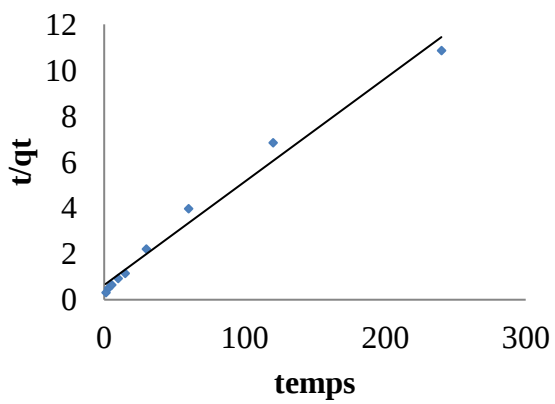
Les résultats montrent que l'adsorption de TC suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,980$. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant et peut être sujette à une chimisorption.



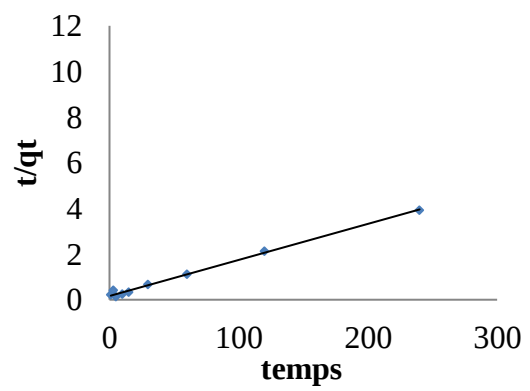
♦ Ordre 2 - H 25°C -



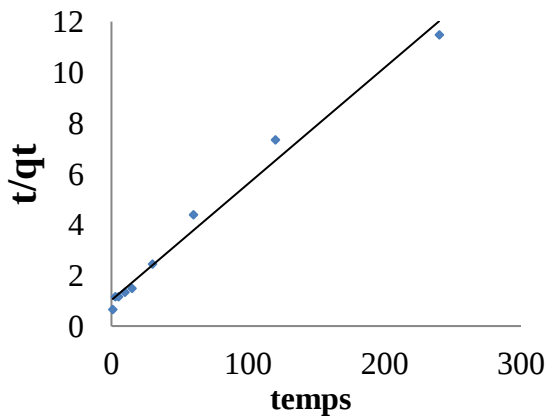
♦ Ordre 2 - HH6 25°C



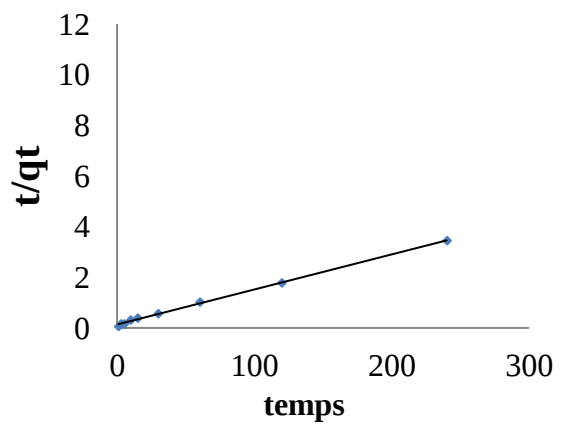
♦ Ordre 2 - H 40°C -



♦ Ordre 2 - HH6 40°C -



♦ Ordre 2 - H 55°C -



♦ Ordre 2- HH6 55°C -

Figure II.9. Evolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température, pour H et HH6.

II.5.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [6] ont indiqué 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 :

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

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

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de TC.

Adsorbant		Modèle diffusion intra-particulaire			
		$Q_{e \text{ exp}} (\text{mg/g})$	$K_{id} (\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$	$l (\text{mg g}^{-1})$	R^2
H	25 °C	27,94	5,722	-7,822	0,943
	40 °C	17,54	1,789	4,492	0,827
	55 °C	16,38	2,437	-0,421	0,940
HH6	25 °C	52,94	9,288	-3,696	0,803
	40 °C	56,29	2,002	36,05	0,779
	55 °C	67,5	7,563	10,14	0,982

Le tableau II.5 montre que le modèle de diffusion intra-particulaire ne s'applique pas pour un certain nombre d'échantillons. Par ailleurs, des valeurs de couche limite négatives ont été obtenues, ce qui est injustifié d'un point de vue phénoménologique.

II.5.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [7] supposent $\alpha\beta t \gg 1$.

En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.9) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$.

Tableau II.6. Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de TC.

Adsorbant		Modèle d'Elovich			
		Q_{exp} (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	β (mg g ⁻¹)	R ²
H	25 °C	27,94	4,863	0,167	0,932
	40 °C	17,54	7,459	0,304	0,977
	55 °C	16,38	3,333	0,277	0,972
HH6	25 °C	52,94	16,349	0,099	0,907
	40 °C	56,29	28,600	0,097	0,828
	55 °C	67,5	30,863	0,091	0,969

Nous remarquons que le modèle d'Elovich ne s'applique pas pour HH6, quand bien même l'adsorption de TC par ce dernier est un processus activé, comme on le verra par la suite.

II.5.6. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de TC à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures II.10, 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. [8] 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 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 qu'on a affaire à H ou HH6. Pour le matériau de départ, l'adsorption diminue au fur et à mesure que la température augmente. Pour le matériau intercalé, l'inverse se produit, c'est à dire la température favorise la fixation de tétracycline, de sorte que les forces d'interaction mises en jeu, pour chacun des matériaux, ne soient pas les mêmes.

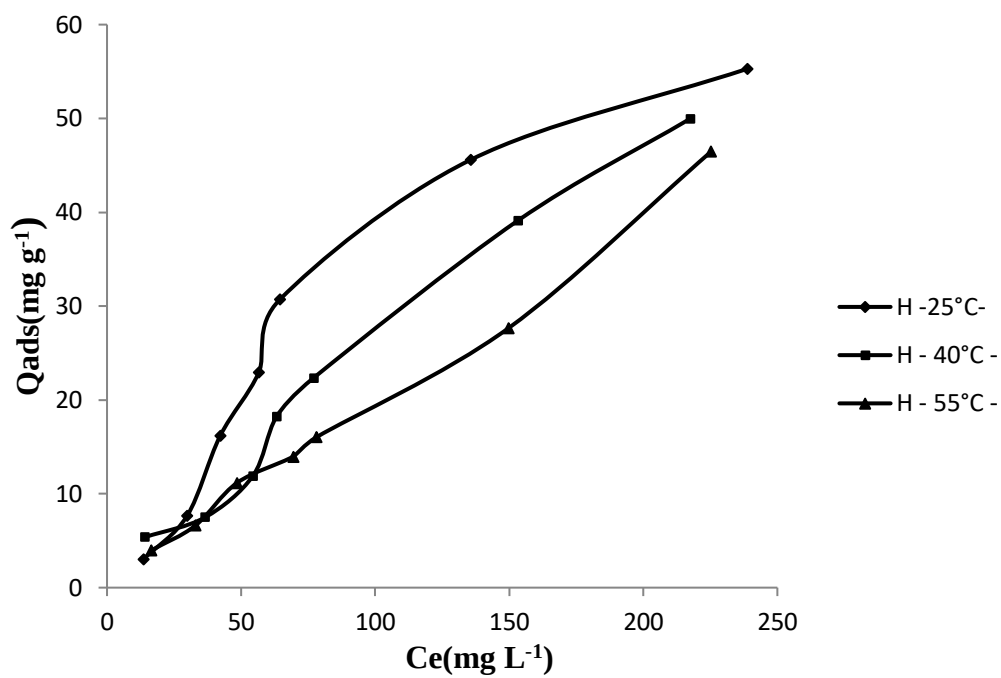


Figure II.10. Isothermes d'adsorption de TC par H.

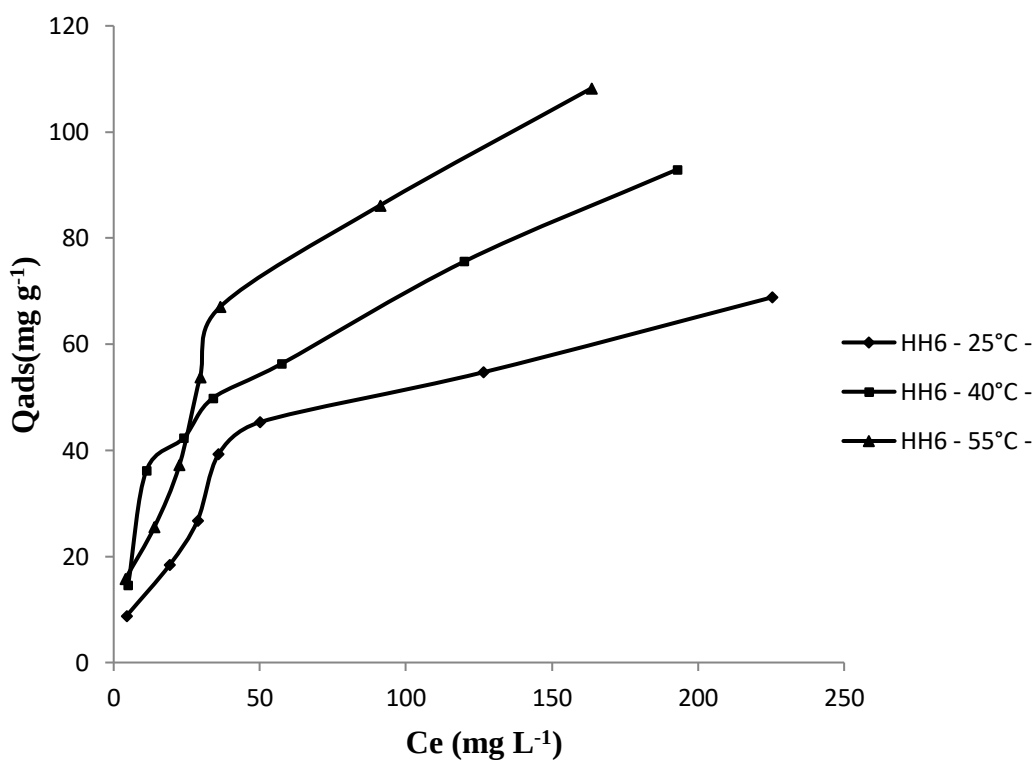


Figure II.11. Isothermes d'adsorption de TC par HH6.

II.5.7. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de TC 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 55 °C, est représentée sur la figure II.12.

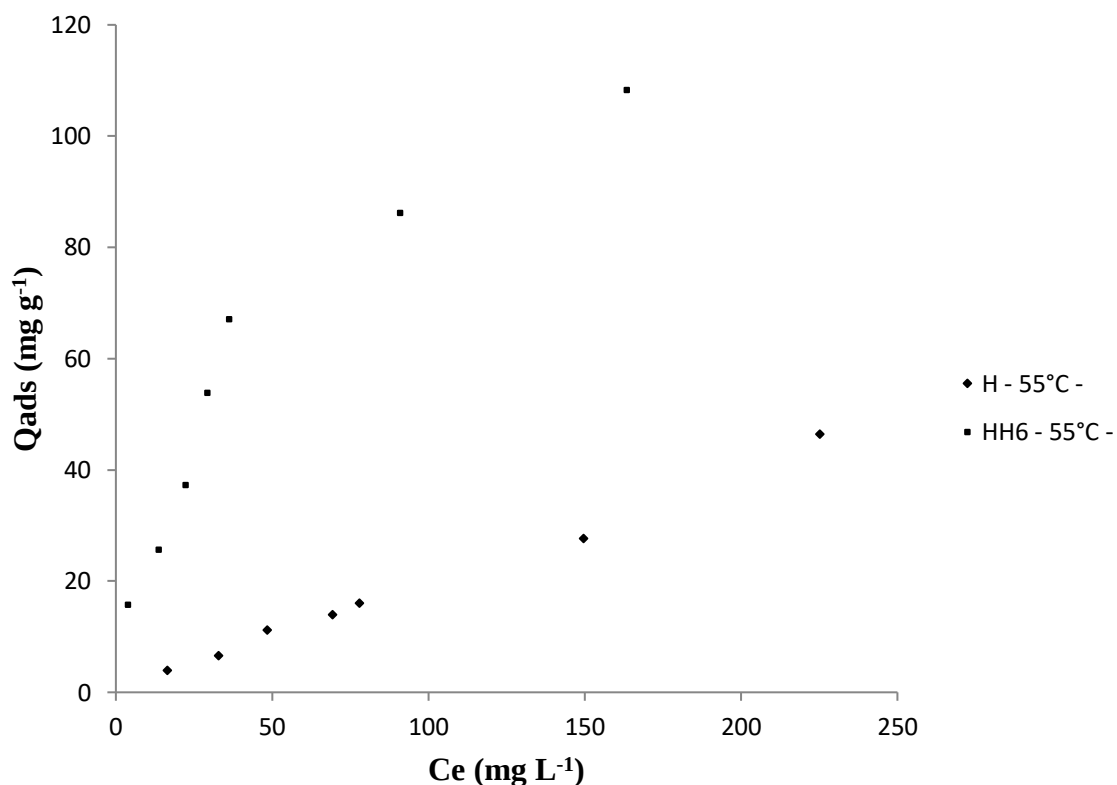


Figure II.12. Affinité de H et HH6 vis à vis de TC, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de HH6 pour TC est beaucoup plus grande par rapport à celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 108,2 et 46,5 mg g⁻¹. En d'autres termes, l'introduction de HDTMA, un tensioactif cationique, dans l'espace interfoliaire, a amélioré la capacité d'adsorption vis à vis de TC. Cette amélioration s'expliquerait en partie par l'interaction électrostatique entre le cation HDTMA⁺, porteur de charge positive, et la charge négative portée par la molécule de tétracycline à pH 11.

II.5.8. Description des isothermes

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.5.8.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [9] :

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

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.

Adsorbant		Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	Erm (%)	Equation linéaire
H	25 °C	500	0,00066	0,048	25,33	$y = 0,002x + 3,044$
	40 °C	333,33	0,00083	0,082	15,03	$y = 0,003x + 3,620$
	55 °C	500	0,00044	0,258	6,89	$y = 0,002x + 4,537$
HH6	25 °C	83,33	0,01973	0,975	13,02	$y = 0,012x + 0,608$
	40 °C	111.11	0,02719	0,977	11,71	$y = 0,009x + 0,331$
	55 °C	142,86	0,02006	0,961	13,41	$y = 0,007x + 0,349$

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 ne s'applique pas du tout pour le matériau de départ, H, car les valeurs du coefficient de détermination sont insignifiantes. Ce modèle décrit, par contre, convenablement le système tétracycline–HH6. Les valeurs de R^2 sont supérieures à 0,960 et celles de Erm sont relativement réduites, n'atteignant même pas 14%. 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 HH6.

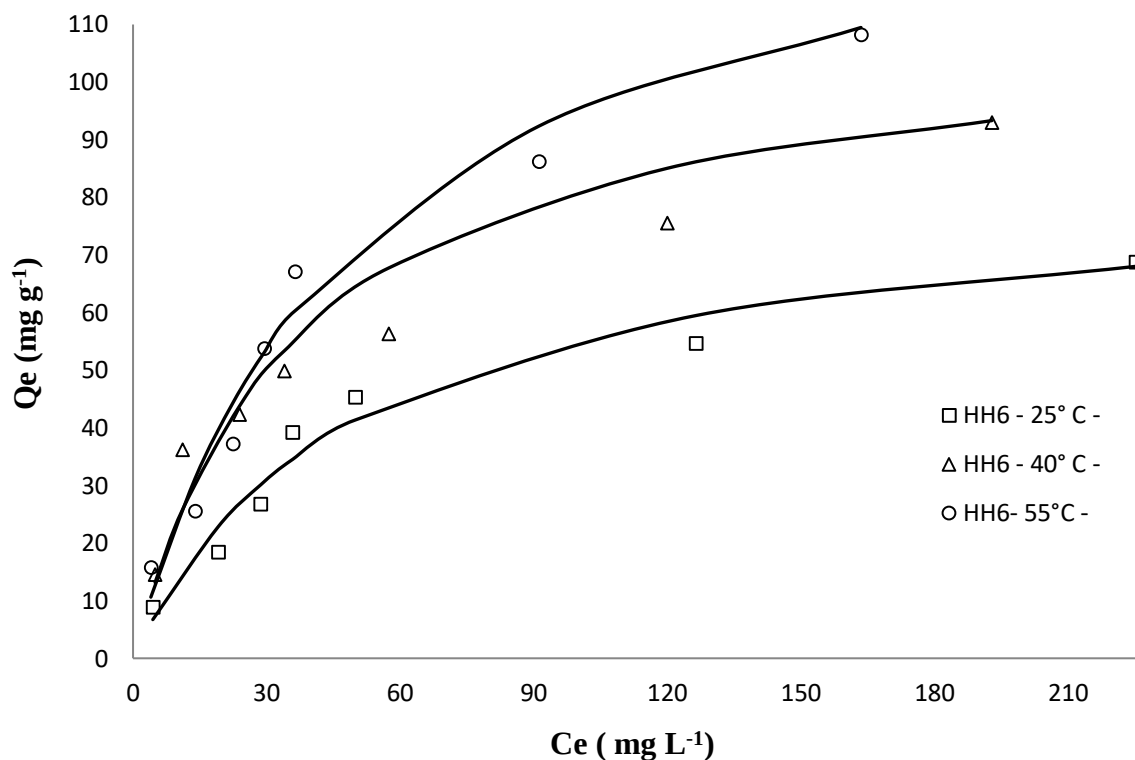


Figure II.13. Isothermes selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

II.5.8.2. 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 [10] :

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

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 [11].

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.

Adsorbant	T	K_F	n	R^2	Erm (%)	Equation linéaire
H	25 °C	0,26660	0,959	0,918	25,00	$y = 1,043x - 1,322$
	40 °C	0,42147	1,130	0,949	15,10	$y = 0,885x - 0,864$
	55 °C	0,27859	1,074	0,993	5,54	$y = 0,931x - 1,278$
HH6	25 °C	4,39734	1,862	0,937	13,92	$y = 0,537x + 1,481$
	40 °C	9,39333	2,232	0,921	12,44	$y = 0,448x + 2,240$
	55 °C	7,25724	1,818	0,953	1097	$y = 0,550x + 1,982$

Le tableau II.8 montre que le modèle de Freundlich décrit assez convenablement les isothermes d'adsorption de TC par l'halloysite non modifiée, ce qui n'était pas le cas pour le modèle de Langmuir. Wu et al. [12] ont également montré que l'adsorption de tétracycline par la montmorillonite est bien décrite par le modèle de Freundlich. Les résultats expérimentaux et théoriques sont représentés sur la figure II.14.

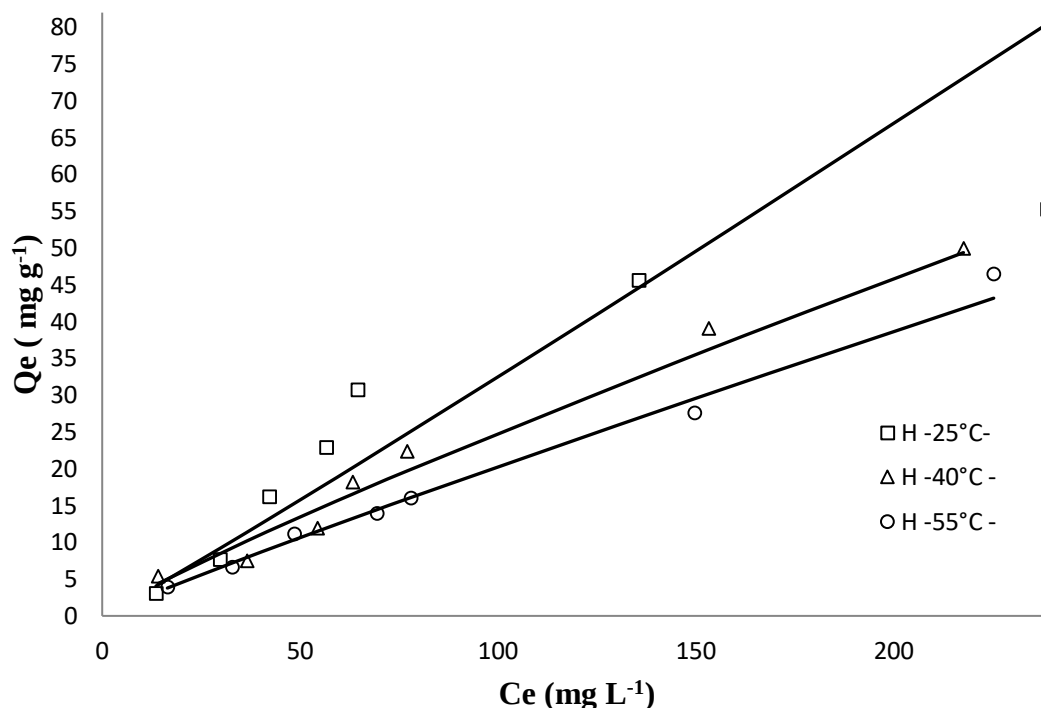


Figure II.14. Isothermes selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.

II.5.9. 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 [13] 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:

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

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° :

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

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

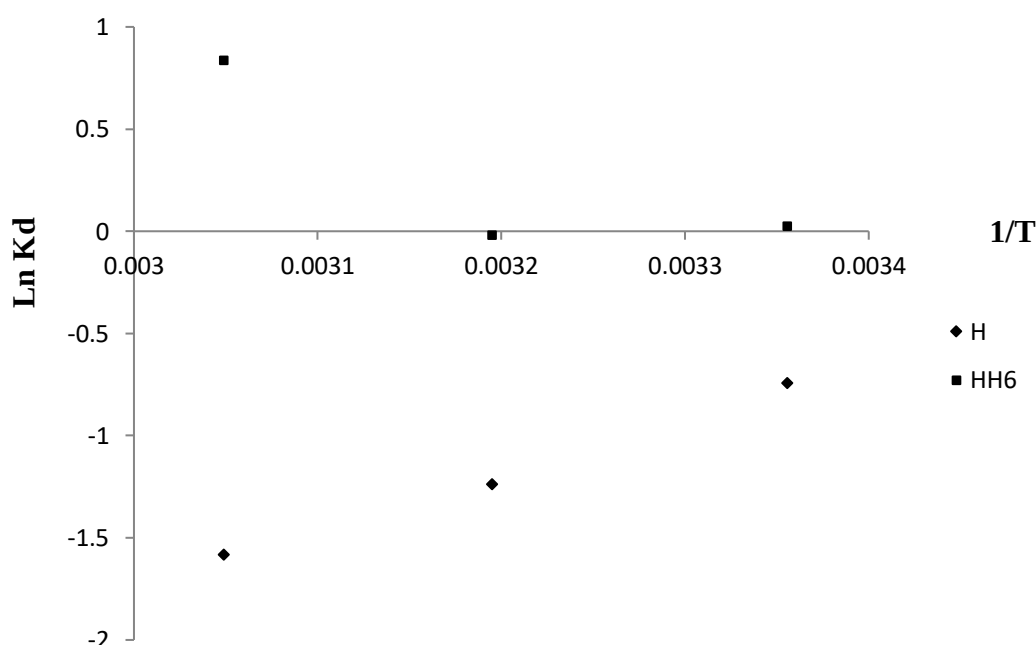


Figure II.15. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

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 HH6.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-22,83	-0,08	1,89	3,13	4,37
HH6	21,54	0,07	0,30	-0,77	-1,83

Les valeurs positives de ΔG , pour H, montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Les valeurs de ΔG diminuent avec la température pour HH6, basculant de non spontané à spontané, à partir de 40 °C, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température.

L'adsorption de TC par le matériau brut est régi par un processus exothermique, car $\Delta H < 0$, tandis que pour HH6, elle est due à un processus endothermique ($\Delta H > 0$). Dans ce dernier cas, le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption

Les valeurs positives de ΔS , pour HH6, suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Tandis que pour le matériau brut, il y a une augmentation de l'ordre puisque les valeurs sont négatives.

II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.10 compare la quantité maximale adsorbée par HH6 avec d'autres adsorbants.

Tableau II.10. Capacités de fixation de TC par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
Biochar	17	[14]
Chitosan	20	[15]
Hydroxyapatite	32	[16]
Apatite	36	[17]
Polystyrène microporeux à base de raisin	98,04	[18]
Charbon nanotube	104	[19]
H600	92	[20]
HH6	108,24	Cette étude

Les résultats montrent que HH6 présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à tous les autres adsorbants, tels que le charbon, apatite, chitosan, polystyrène et sous-produits.

II.7. CONCLUSION

L'halloysite a été intercalée par HDTMA, caractérisée par DRX et utilisée dans l'adsorption de tetracycline (TC). L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer les paramètres et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution : les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Les isothermes expérimentales sont de type L et décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir, pour H et HH6, respectivement. L'adsorption de TC par HH6 obéit à un processus endothermique, mais bascule de non spontané à spontané à partir de 40 °C.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Wiewióra, G.W. Brindley, Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. In: Heller, L (ed), Proceedings of the International Clay Conference Tokyo. 1969, 723–733.
- [2] 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.
- [3] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 237–244.
- [4] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [5] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [6] 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.
- [7] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.
- [8] 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.
- [9] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [10] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [11] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [12] M. Wu, S. Zhao, M. Tang, R. Jing, Y. Shao, X. Liu, Y. Dong, M. Li, Q. Liao, G. Lv, Q.

- Zhang, Z. Meng, A. Liu, Adsorption of sulfamethoxazole and tetracycline on montmorillonite in single and binary systems, *Colloids and Surfaces A* 575 (2019) 264-270.
- [13] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [14] P. Liu, W.J. Liu, H. Jiang, J.J. Chen, W.W. Li, H.Q. Yu, *Bioresour. Technol*, 121 (2012) 235–240.
- [15] X. Liang, R. Yang, G. Li, C. Hu, *Microporous Mesoporous mater*, 182 (2013) 62-72.
- [16] J. Wang, J. Dai, M. Meng, *J. Appl. Polym. Sci*, 131 (2014) 40310.
- [17] S. Cazalbou, G. Bertrand, C. Drouet, *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 3014-3024.
- [18] Y. Chao, W. Zhu, B. Yan, Y. Lin, S. Xun, H. Ji, X. Wu, H. Li, C. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (2014) 40561.
- [19] J. Ma, Y. Zhuang, F. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 17 (2015) 15936.
- [20] G. Bessaha, Adsorption de tétracycline par une argile de type 1:1 modifiée thermiquement et chimiquement, mémoire de master en génie chimique, Université de Mostaganem, juin 2017.

CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES

APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE TETRACYCLINE

III.1. INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPERIENCE

Dans ce travail, le plan factoriel a été utilisé afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur l'adsorption de tétracycline : la concentration, le temps de contact et la température. Cette étape est nécessaire afin de réduire le nombre d'expériences à effectuer, mais, aussi, afin de fixer les paramètres optimaux et démontrer l'effet de chacun sur l'autre. Afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption de tétracycline par l'halloysite intercalée, un facteur de conception complète de type n^k a été utilisé, où n = nombre de niveaux et k = nombre des paramètres en cours de vérification (ici $n = 2$ et $k = 3$). Ainsi, le nombre total des expériences nécessaires à cette étude est de $2^3 = 8$ [1].

III.2. FACTEURS ETUDIES ET DOMAINES DE VARIATION

Les facteurs étudiés, accompagnés de leur domaine de variations, sont donnés dans le tableau III.1. Notons que, parmi ces facteurs, la température, la concentration et le temps de contact sont les paramètres les plus étudiés, en raison de leurs influences sur le processus d'adsorption.

Le tableau III.1 représente le domaine étudié pour l'adsorption de tétracycline par HH6.

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

III.2.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption, obtenus selon le plan factoriel pour l'adsorption de tétracycline par HH6, sont reportés dans le tableau III.2, avec les 8 expériences (2^3). Dans le domaine expérimental étudié, la capacité d'adsorption varie de 5,4 à 108,2 mg/g. Cette variation indique qu'au moins un facteur a une influence sur la capacité d'adsorption de tétracycline.

Tableau III.2. Matrice des effets des paramètres.

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
T	25	55	25	55	25	25	55	55
T	5	120	120	5	120	5	5	120
C	40	40	300	40	40	300	300	300
Q _e	5,39	25,59	68,82	10,12	18,38	11,38	17,32	108,24

III.2.2. Analyse statistique des résultats

Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide du logiciel MINITAB18. Ce dernier est basé sur le calcul matriciel. L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption ainsi que l'influence de chaque effet.

Le logiciel nous permet d'obtenir une équation modèle [2] reliant les niveaux des paramètres avec la capacité d'adsorption, grâce aux données initiales (expérimentales) fournies :

$$\begin{aligned} Q_{ads} = & 0,3262 + 0,1549 T + 0,07016 tps + 0,01603 C - 0,000666 T*tps - 0,000018 T*C \\ & + 0,000623 tps*C + 0,000035 T*tps*C \end{aligned} \quad (III.1)$$

La représentation graphique des effets des facteurs est donnée sur la figure III.1.

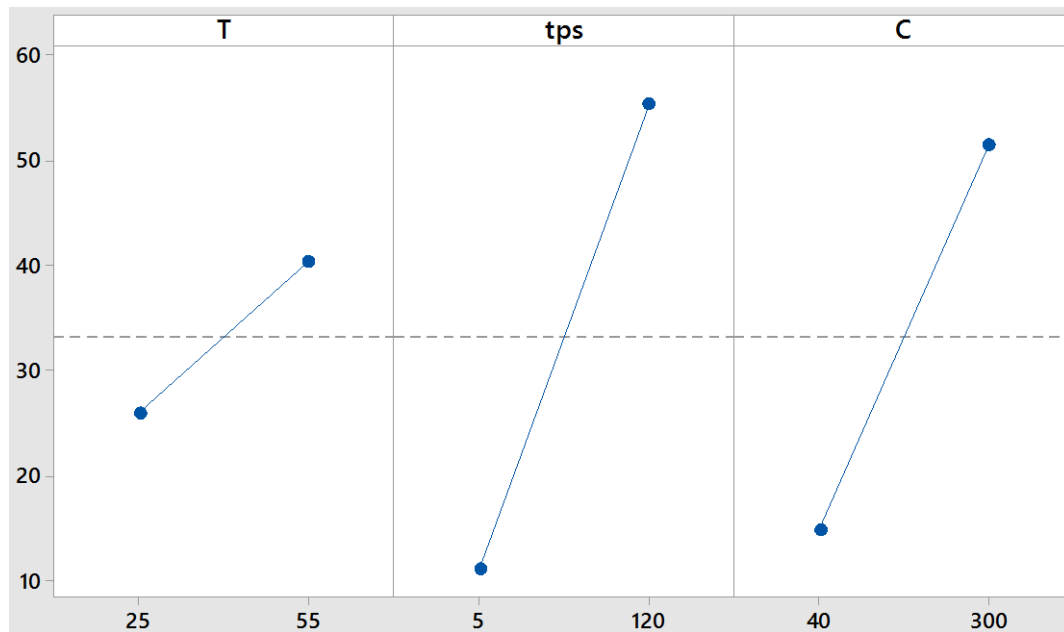


Figure III.1. Effets des paramètres opératoires.

La représentation graphique montre clairement que la pente de l'effet du temps sur la capacité d'adsorption est plus importante que celle de l'effet de la concentration.

L'ordre des effets des facteurs sur la capacité d'adsorption évolue selon la séquence décroissante suivante :

Effet du temps $>$ Effet de la concentration $>$ Effet de la température.

En plus de l'estimation des effets des facteurs, le logiciel donne aussi le contour de la variation de la capacité d'adsorption pour n'importe quel point du domaine d'étude. La figure III.2 représente le contour de la variation de la capacité d'adsorption pour une température de 40 °C.

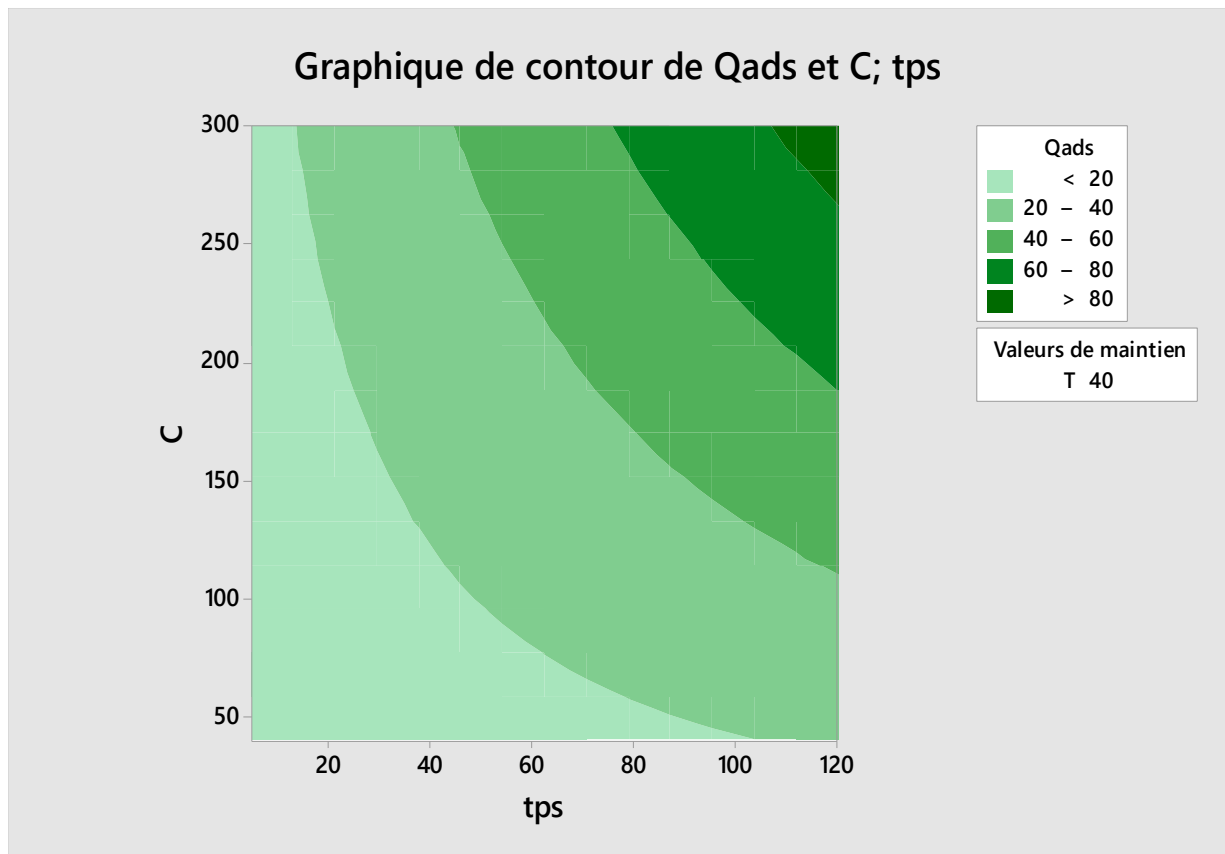


Figure III.2. Contour de la variation de la capacité d’adsorption de tétracycline par HH6 (température 40 °C).

III.2.3. Evaluation de la qualité du modèle

Le test de Student a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d’interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et leurs interactions sont illustrées sur la figure III.3, avec un niveau de confiance de 95%.

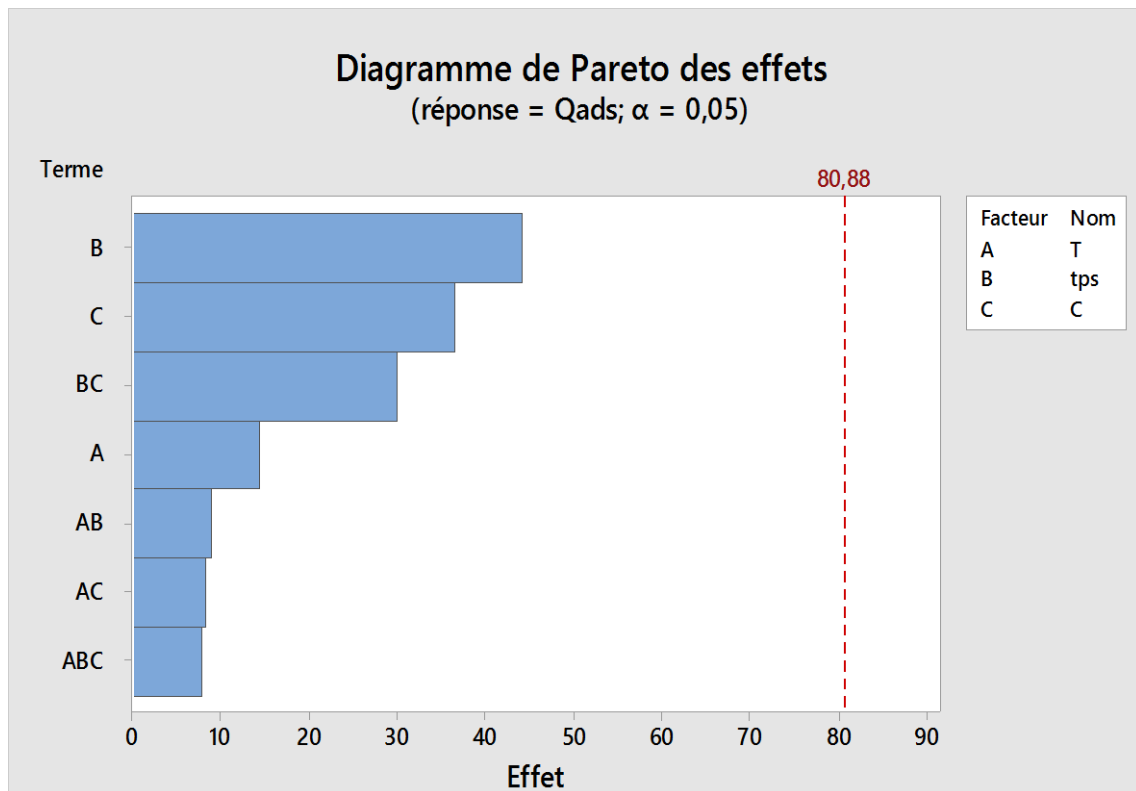


Figure III.3. Digramme de Pareto des effets.

La Figure III.3 montre l'existence de trois groupes de facteurs d'influence :

- > Le temps de contact est l'effet le plus important;
- > La concentration de la solution de tétracycline a un effet moyennement significatif par rapport au temps de contact ;
- > La concentration présente une influence plus importante sur l'adsorption de tétracycline, par rapport à la température;
- > L'interaction la plus significative est celle entre le temps de contact et la concentration;
- > L'implication de la température en tant que paramètre d'interaction ne produit pas une variation significative quelque soit la combinaison.

Le coefficient de détermination, R^2 , fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Dans notre étude, la valeur de R^2 est égale à 1, ce qui signifie que le modèle polynomial explique bien les résultats expérimentaux. Les valeurs expérimentales de la réponse Y (quantité adsorbée) sont comparées aux valeurs calculées (théoriques) issues du modèle polynomial (Tableau III.3.).

Tableau III.3. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées (théoriques).

n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	25	25	25	25	55	55	55	55	40
t (min)	5	5	120	120	5	5	120	120	120
C (mg/L)	40	300	40	300	40	300	40	300	300
Q _e _{exp} (mg/g)	5,39	11,38	18,38	68,82	10,12	17,32	25,59	108,24	92,94
Q _e _{thé} (mg/g)	5,39	11,39	18,43	69,22	10,13	17,35	25,70	109,11	89,17

Ce tableau permet d'apprécier de manière plus précise la qualité de l'ajustement réalisé. La comparaison entre les colonnes Q_{exp} et Q_{thé} confirme que l'ajustement est de bonne qualité. La différence entre les réponses expérimentales et calculées est de quelques mg g⁻¹, ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales [3].

III.2.4. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction de celles

expérimentales

La corrélation peut aussi être mise en évidence en traçant les réponses théoriques en fonction des réponses expérimentales. La figure III.4 illustre cette corrélation.

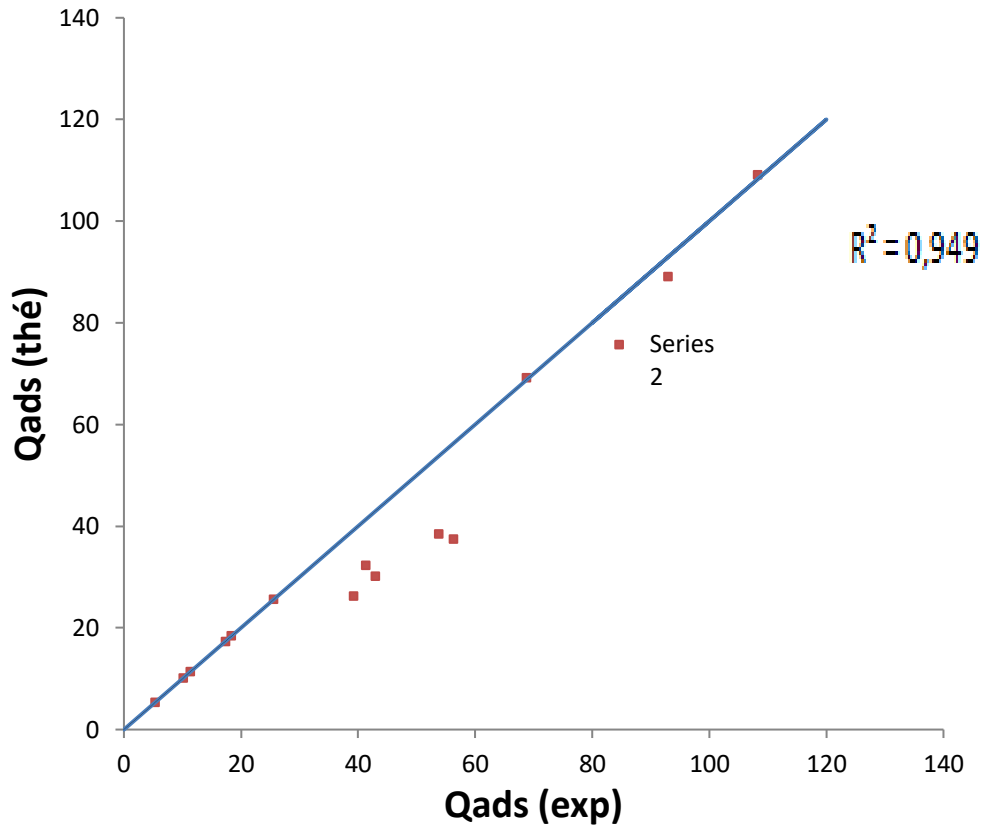


Figure III.4. Réponses estimées en fonction des réponses expérimentales.

D'après la figure III.4, les points sont répartis autour de la droite de régression. Le modèle peut donc être jugé de qualité suffisante, puisqu'il y a 94,9% de chance qu'il explique effectivement les variations mesurées de la réponse. Le modèle rend, ainsi, bien compte du phénomène étudié.

Pour la représentation graphique de ce modèle à 3 facteurs et la réponse à 3 dimensions, nous avons choisi de tracer la surface de réponse [4] prédite en fonction du temps de contact et de la concentration (Fig. III.5), tout en maintenant le facteur température à un niveau fixe.

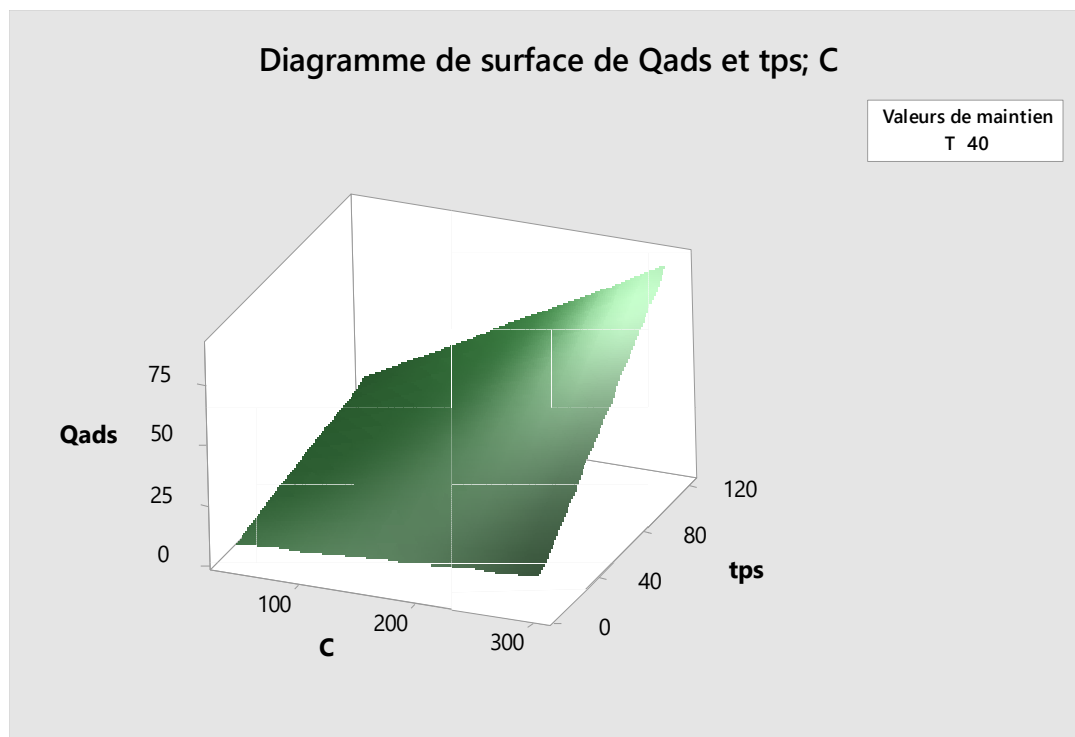


Figure III.5. Surface de réponse de la capacité d'adsorption.

La courbe présentée sur la figure III.5 montre que dans l'intervalle de températures étudié, le temps de contact a une influence plus importante que la concentration, dans l'adsorption de tétracycline par HH6.

III.3. Conclusion

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser l'adsorption de tétracycline par l'halloysite intercalée par HDTMA, en fonction des paramètres opératoires: concentration, temps de contact et température. Les tests statistiques et les diagrammes obtenus permettent de considérer le modèle polynomial du premier degré comme un bon modèle pour représenter les résultats du plan d'expériences. L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption est le plus élevé suivi de celui de la concentration et de la température. L'interaction la plus significative est celle entre le temps de contact et la concentration. La quantité adsorbée augmente fortement avec le temps de contact et moyennement avec la concentration.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Goupy, Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue statistiques appliquées. 1990, tome 38, N°4, 5-44.
- [2] G. Sad, M.C. Sado. Les plans d'expériences, de l'expérimentation à l'assurance qualité. Collection AFNOR, 1991.
- [3] M. Canaud, thèse de doctorat, Estimation de paramètres et planification d'expériences adaptée aux problèmes de cinétique -Application à la dépollution des fumées en sortie des moteurs, l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011 .
- [4] J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôles. R 275, 1-23.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier l'halloysite de Djebel Debbagh par le bromure d'hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), et de l'utiliser dans l'adsorption de tétracycline (TC). Après intercalation avec HDTMA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de 26 Å, pour un taux d'intercalation de 42%. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'intercalation de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire.

L'adsorption de TC est très rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact. Le modèle de pseudo-second ordre décrit convenablement nos données cinétiques. Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Pour le matériau de départ (H), l'adsorption diminue au fur et à mesure que la température augmente. Pour le matériau intercalé (HH6), l'inverse se produit, c'est à dire la température favorise 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 de H et HH6 sont décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir, respectivement. L'affinité de HH6 pour TC est beaucoup plus grande que celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 108,2 et 46,5 mg g⁻¹. Cette nette amélioration de la quantité adsorbée s'explique en partie par l'interaction électrostatique entre le cation HDTMA⁺, porteur de charge positive, et la charge négative portée par la molécule de tétracycline, à pH 11. L'adsorption de TC par HH6 obéit à un processus endothermique, mais bascule de non spontané à spontané à partir de 40 °C.

L'application de la planification des expériences, aux résultats de l'adsorption de TC par HH6, a permis de réduire le nombre d'expériences pour tirer des informations importantes sur le domaine d'étude. Les tests statistiques et les diagrammes obtenus permettent de considérer le modèle polynomial du premier degré comme un bon modèle, pour représenter les résultats du plan d'expériences. L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption est le plus élevé suivi de celui de la concentration et de la température. L'interaction la plus significative est celle entre le temps de contact et la concentration. La quantité adsorbée augmente fortement avec le temps de contact et moyennement avec la concentration.