

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Bejaia  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## *Mémoire de fin d'études*

Présenté par

**TAKHEDMIT DYHIA & TIBOUCHE HAMIDA**

En vue de l'obtention du diplôme de

*Master II*

*En Génie des Procédés*

*Option : Génie Chimique*

***Thème***

*Etude d'un procédé photodégradation /adsorption de l'Amoxicilline en solution aqueuse*

Soutenu le 06/07/2019

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> L .AIT BRAHAM-MAHTOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Présidente
M <sup>r</sup> H. TIGHZERT	Maître de Conférences (B)	UAM, Bejaia	Examineur
M <sup>me</sup> S .BOUROUINA	Professeur	UAM, Bejaia	Encadreur
M <sup>me</sup> O.DEFLAOU	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

**Promotion 2019**

## *Remerciements*

*Nous tenons à remercier le bon dieu pour le courage et la patience qu'il nous a offert pour aboutir à la réalisation de ce mémoire.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire génie de l'environnement (LGE) du département de Génie des Procédés, Faculté de technologie, Université A/Mira-Bejaia.*

*Tout d'abord, on tient à remercier très chaleureusement Mme Bourouina Saliha Professeur à l'université de Bejaia, pour avoir accepté d'encadrer ce travail, ses innombrables conseils et surtout sa patience lors de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier notre Co-promotrice Mme Deflaoui Ourida pour son aide et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien pour leurs sacrifices.*

*Dyhia et Hamida*

## Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers adorables et agréables parents

A mes chères sœurs

A mon cher frère Amar

A ma binôme Hamida et sa famille

A toute mes amies Leila et Naouel

DYHIA

## Dédicace

Avec un cœur plein d'amour et de fierté je dédie ce travail :

A l'étoile de mon ciel qui a su mettre la lumière dans mon univers, qui m'a toujours entourée d'amour, pour me soutenir et m'encourager durant toute ma vie et donner l'espoir de poursuivre ce chemin jusqu'au bout « **ma chère mère**

**HASSINA** ». Que dieu la protège.

A l'homme le plus généreux du monde, à celui qui a été toujours présent, qui m'a appris les valeurs de la vie, qui m'a soutenu en toutes circonstances et à celui qui m'a tout donné sans cesse, « **mon père M.TAHAR** » que j'aime, pour qui

l'honneur d'être sa fille me suffit.

A Mes adorables frères NASSIM&ZAHIR et sa femme MALIKA ainsi leurs  
enfants

A mes très chères sœurs et leurs enfants : SAMIA LINDA KAHINA IACHA  
ACIA LAMIA LIDIA

A Mes chers amis : SONIA BAHIA FOUZIA NADJIA SARA YASSINIA RABIHA  
NAOUEL, LEILA

A toi DYHIA ainsi toute ta famille et à toute la promotion Génie

chimique2018/2019



**HAMIDA**

## Liste des Figures

### Chapitre I : Procédés de dépollution

<b>Figure I.1.</b> Structure semi- développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau $\beta$ -lactamine.....	6
<b>Figure I.2.</b> Schéma du mécanisme de transport en adsorption.....	9
<b>Figure I.3.</b> Modèles structuraux de l'OG selon le modèle de Lerf-Klinwoski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.....	11
<b>Figure I.4.</b> Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.....	14
<b>Figure I.5.</b> Principe de la Photocatalyse sur le TiO <sub>2</sub> .....	18
<b>Figure I.6.</b> Structures cristallographiques de TiO <sub>2</sub> , Gris : atome Ti, Rouge : atome O.....	20

### Chapitre II : Les plans d'expériences

<b>Figure II.1.</b> Domaine de variation du facteur.....	25
<b>Figure II.2.</b> Effet d'un facteur.....	25
<b>Figure II.3.</b> Emplacement des points expérimentaux dans le domaine Expérimental.....	26

### Chapitre III : Matériels et Méthodes

<b>Figure III.1.</b> Poudre d'oxyde de graphène.....	39
<b>Figure III.2.</b> Montage utilisé pour la synthèse de l'oxyde graphène.....	40
<b>Figure III. 3.</b> Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.....	41

### Chapitre IV: Résultats et Discussion

<b>Figure IV.1. Variation</b> du taux d'élimination d'AMX sur le catalyseur OG/TiO <sub>2</sub> en fonction du temps de séjours et pour différents pourcentages de l'OG.....	45
--	----

## Liste des figures

<b>FigureIV.2.</b> Variation de la quantité éliminée d'AMX par gramme de catalyseur OG/TiO <sub>2</sub> en fonction du temps de séjours et pour différents pourcentages de l'OG.....	46
<b>FigureIV.3.</b> Evolution de la quantité éliminée d'AMX à l'équilibre par gramme de catalyseur OG/TiO <sub>2</sub> en fonction du pourcentage en masse de l'OG. ....	46
<b>FigureIV.4. Evolution</b> temporelle de la quantité adsorbée théorique (calculée par les deux modèles cinétiques) et expérimentale obtenue.....	51
<b>Figure IV.5. Application</b> du modèle de Weber et Morris aux données expérimentales obtenues à gauche : qt en fonction de temps, à droite ; qt en fonction de $t^{0.5}$ .....	53
<b>FigureIV.6.</b> Influence de la température sur les isothermes d'adsorption de l'amoxicilline sur l'oxyde graphène .....	55
<b>FigureIV.7.</b> Application des modèles d'isothermes d'adsorption aux données expérimentales obtenues.....	56
<b>FigureIV.8.</b> La variation du paramètre d'équilibre en fonction de la température .....	58
<b>Figure IV.9.</b> Les courbes de contour pour les trois réponses .....	65
<b>Figure IV.10.</b> Diagrammes des effets principaux pour les trois réponses.....	67
<b>Figure IV.11.</b> Diagrammes des effets d'interaction pour les trois réponses .....	68

## Liste des Tableaux

### Chapitre III : Matériels et Méthodes

**Tableau III.1.** Intervalles de variation des conditions expérimentales. ....43

**Tableau III.2.** Matrice des essais du plan composite.....44

### Chapitre IV : Résultats et Discussions

**Tableau IV.1.** Les données de la cinétique photodégradation d'amoxicilline .....48

**Tableau IV.2.** Application du modèle de pseudo-premier ordre (PPO) aux données cinétiques du plan d'expériences.....51

**Tableau IV.3.** Application du modèle pseudo second ordre (PSO) aux données cinétiques du plan d'expériences.....52

**Tableau IV.4.** Application du modèle de diffusion intra particulaire aux données cinétiques du plan d'expérience .....54

**Tableau IV.5.** Valeurs des paramètres d'isothermes d'équilibre. ....56

**Tableau IV.6.** Paramètres des modèles d'isothermes appliquées aux données des expériences d'adsorption de l'AMX sur de l'OG .....57

**Tableau IV.7.** Valeurs des paramètres thermodynamiques.....58

**Tableau IV.8.** Matrice des expériences du plan composite iso-variant par rotation (factoriel complet 2<sup>2</sup>, 4 essais en étoile et 5 essais au centre) avec les valeurs moyennes des trois .....60

## Liste des tableaux

<b>Tableau IV.9.</b> Valeurs estimées des coefficients (unités codées) des équations des trois modèles.....	61
<b>Tableau IV.10.</b> Coefficients de détermination pour les trois modèles.....	61
<b>Tableau IV.11.</b> Analyse de la variance ANOVA pour les trois réponses .....	63

## Nomenclature

### Symboles latins

**BD-R** : Constante de Dubinin-Radushkevich

**BT** : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

**C** : Concentration du soluté.

**C<sub>e</sub>** : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre.

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse du pseudo premier ordre.

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse pseudo seconde ordre.

**K<sub>d</sub>** : Constante de vitesse de diffusion intra-articulaire.

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption.

**K<sub>L</sub>** : La constante de Langmuir.

**K<sub>T</sub>** : Constante d'équilibre.

**n<sub>f</sub>** : Paramètre de Freundlich relatif à l'intensité d'adsorption.

**R<sub>L</sub>** : Paramètre d'équilibre.

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.

**q<sub>m</sub>** : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire de soluté.

**q<sub>s</sub>** : Constante de Dubinin-Radushkevich.

### Symboles grecs

**λ<sub>max</sub>** : Longueur d'onde maximale(nm)

**ΔH** : Enthalpie d'adsorption (J.mol<sup>-1</sup>)

**ΔG** : Energie libre de Gibbs (J.mol<sup>-1</sup>)

**ΔS** : Entropie (J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

## Abréviations

**AMX** : Amoxicilline.

**ANOVA**: Analyse de la Variance.

**expo** : Données obtenues à partir des expériences.

**IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry.

**OG** : Oxyde de Graphène.

**pH<sub>pcz</sub>** : pH charge point zéro.

**PLP** : Protéine de Liaison des Pénicillines.

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée.

**PPCPS** : Produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels.

**PPO** : Pseudo Premier Ordre.

**PSO** : Pseudo de Second Ordre.

**Théo** : Données obtenues à partir de modèles théoriques.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Procédés de dépollution**

I-1-La pollution des eaux et son origine.....	3
I-2-Les produits pharmaceutiques et contamination des eaux.....	4
I-3- Les antibiotiques et leur présence dans l'environnement.....	4
I-4-Mécanismes d'action antibactérienne.....	6
I-5-Effets et risques des antibiotiques sur l'homme et l'environnement.....	7
I-6-Procédés de dépollution .....	7
I-6-1-Procédés d'adsorption.....	8
I-7- Isothermes d'adsorption.....	13
I-7-1-Modèle de Langmuir.....	14
I-7-2-Modèle de Freundlich.....	15
I-7-3-Modèle de Temkin .....	16
I-7-4-Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	16
I-8-Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	17
I-8-1- Photo catalyse.....	18
I-8-1-1-Le photo catalyseur $TiO_2$ .....	19
I-8-1-2-Dopage de $TiO_2$ .....	20
I-8-1-3-Paramètres influençant la cinétique de la Photocatalyse.....	21
• Effet du pH de la solution.....	21
• Effet de la masse de catalyseur.....	21
• Effet de l'intensité de flux lumineux.....	21
• Effet de la température.....	21
• Effet de la concentration initiale des réactifs.....	21

# Sommaire

I-9-Modèle de la cinétique d'adsorption.....	22
I-9-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	22
I-9-2-Modèle de pseudo-second ordre.....	23
I-9-3-Modèle basé sur la diffusion .....	24

## Chapitre II : Les plans d'expériences

II - Présentation des plans d'expériences.....	24
II -1 -Aperçu historique.....	24
II-2 –Principe.....	24
II -3- Terminologie.....	24
II -3- 1-Facteur.....	25
II -3- 2-Effet d'un facteur.....	25
II -3- 3-La réponse.....	26
II -3- 4- Surface deréponse.....	26
II -3- 5- Plans d'expériences.....	26
II -3- 6-Coordonnées centrées réduites.....	26
II -3- 7- Matrice des expériences.....	27
II-4-Méthodologie.....	28
II-5-Différents types de plans.....	29
II-6-Modélisation .....	29
II-6-1-Principe de modélisation.....	29
II-6-2 -Ecriture sous forme matricielle.....	30
II-6-3- Modèles linéaires du premier degré.....	32
II-6-4- Modèles du deuxième degré (modèles quadratiques).....	33
II-6-5-construction de plans d'expériences.....	33
II-6-6-Analyse statistique des résultats .....	34

# Sommaire

## Chapitre III : Matériels et Méthodes

III-1- Réactifs chimiques.....	38
III-2-Matériels utilisés.....	39
III-3- Préparation de l'oxyde de graphène(GO).....	39
III-5-Méthodes expérimentales de dosage.....	40
III-5-1-Spectrophotomètre UV-VIS .....	40
III-6-Protocole expérimental de l'adsorption de l'amoxicilline.....	41
III-6-1- Préparation des solutions..... ;;	41
III-6-2-La courbe d'étalonnage.....	41
III-6-3- Procédure expérimentale d'adsorption.....	41
III-7-Plans des essais.....	42
III-7-1-Choix des conditions expérimentales.....	42
III-7-2-Matrice des essais.....	43

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV-1-Etude de la photodégradation de l'amoxicilline .....	44
IV-2- Etude de la cinétique d'adsorption.....	48
IV-2-1-Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	48
IV-2-1-1-Modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo second ordre.....	48
IV-2-1-2-Modèle de diffusion intra-particulaire.....	51
IV-3- Equilibre d'adsorption.....	53
IV-3-1- Isothermes d'adsorption.....	53
IV-3-2- Etude d'équilibre : .....	54

# Sommaire

IV-4-Calcul des paramètres thermodynamique.....	57
IV-5-Modélisation par la méthode des plans d'expérience.....	58
IV-5-1-Modélisation.....	58
IV-5-2-Expérimentation.....	59
IV-5-3- Estimation des coefficients des équations de régression.....	60
IV-5-4-Tracé des courbes des iso-réponses.....	63
IV-5-5-Diagrammes des effets principaux et d'interaction.....	65
IV-5-6-Optimisation.....	68
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>69</b>

## Introduction générale

La disponibilité de l'eau et son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. La pollution de l'eau est une menace sérieuse pour la santé humaine, les écosystèmes et l'épuisement des ressources en eau potable. Les produits pharmaceutiques sont l'une des sources de pollution de l'eau, même à faible concentration [1], environ 30 à 90% de la dose consommée peut rester non dégradable dans le corps humain ou animal et est en grande partie excrétée en tant que composé actif [2, 3].

L'amoxicilline est un antibiotique  $\beta$ -lactame à large spectre, couramment utilisé comme médicament d'ordonnance pour les humains (contre les infections causées par les bactéries), et également utilisé en tant que médicament vétérinaire pour le traitement des infections gastro-intestinales et systémiques [4,5]. La consommation d'amoxicilline est supérieure à celle des autres types d'antibiotiques de la famille des pénicillines en raison de sa capacité d'absorption orale.

Parmi les méthodes de traitement utilisées pour l'élimination des antibiotiques, les procédés d'oxydation avancée offrent une alternative prometteuse de plus en plus mise à profil dans plusieurs domaines de la dépollution. La photocatalyse désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de la réaction d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface pour minéraliser les polluants en  $H_2O$ ,  $CO_2$  [6,7].

L'adsorption est une procédure prometteuse de dépollution des eaux en raison de son efficacité, de ses coûts d'exploitation modérés, de la génération inexistante de polluants secondaires, de la facilité de sa mise en œuvre, des possibilités de régénération et de réutilisation des adsorbants, et de son rendement élevé [4, 5].

L'oxyde graphène est un nouveau matériau à base de carbone, souvent utilisé dans la conception des électrodes modifiées, et aussi pour l'assainissement de l'environnement par élimination de polluants pharmaceutiques tels que la Tétracycline [8], le sulfaméthoxazole [9,10].

Le premier objectif de ce présent projet est d'étude de l'effet de dopage du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), photocatalyseur largement utilisé, par de l'oxyde de graphène (OG) et son application pour la photodégradation catalytique de l'amoxicilline (AMX) à température ambiante et sous irradiation solaire. Le travail est réorienté vers l'adsorption pour étudier l'apport de l'OG qui

est l'employé seul dans le procédé et de déterminer son influence sur le rendement d'élimination. C'est ainsi qu'un plan d'expériences est établi et des essais sont effectués en batch en faisant varier la concentration du polluant, en l'occurrence l'AMX et la concentration du matériau adsorbant, qui est l'OG. En plus du suivi de la quantité adsorbée et du rendement d'élimination de l'AMX, le pH de la solution a été également mesuré. Une étude de la cinétique et de l'équilibre de ce procédé a été également entreprise afin de mieux caractériser la vitesse de ce processus.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Les deux premiers sont consacrés à des synthèses bibliographiques sur le procédé photocatalytique et celui d'adsorption, les propriétés de la molécule choisie (AMX), les modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption ainsi que des notions sur les plans d'expériences.

Le troisième chapitre est relatif à la description des moyens matériels et des méthodes appliquées lors des études expérimentales.

Dans le quatrième chapitre sont regroupés tous les résultats des essais et des simulations. Les différents tests statiques de validation des différents modèles sont également présentés ainsi que l'interprétation de l'ensemble des résultats.

Ce mémoire se termine avec les différentes conclusions auxquelles on est arrivé.

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à polluer et à en dégrader la qualité. Aucun aspect de notre vie moderne n'y échappe : la fabrication des produits de consommation, l'agriculture, l'enfouissement des déchets et même les sports de loisir ont des impacts négatifs importants sur l'eau, l'environnement et notre santé.

Le procédé de séparation par adsorption et les procédés d'oxydations avancés constituent aujourd'hui les technologies les plus importantes, et les plus largement utilisées pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques [11].

## I-1-La pollution des eaux et son origine

La pollution peut-être définie de plusieurs façons. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité.

Dans certaines circonstances, elle peut être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule par des sols qui ont un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau, citons par exemple l'origine domestique qui concerne les eaux ménagères, les eaux rejetées par les hôpitaux...etc., ou encore à l'origine industrielle des milliers de produits chimiques différents sont utilisés dans la fabrication des biens de consommation courants. Bien souvent, ces produits chimiques sont rejetés dans l'environnement après que les eaux aient été traitées. C'est le cas de plusieurs usines manufacturières, métallurgiques et de fabriques de pâtes et papiers notamment [12].

Quant à l'origine agricole, elle concerne les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides).

On pourrait ajouter une autre catégorie de pollution provenant des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels y compris les médicaments, les lotions et les savons qui sont retrouvés de plus en plus dans les lacs et rivières. On y retrouve aussi les produits pharmaceutiques couramment utilisés en production agricole (hormones, antibiotiques, médicaments, etc.) qui sont des perturbateurs endocriniens, ce qui peut avoir des conséquences graves pour la santé [13].

## I-2- Les produits pharmaceutiques et contamination des eaux

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans l'amélioration de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevage agricole et aquacole. Cependant, ces molécules pharmaceutiques sont détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80, mais ce n'est que récemment que des études ont mis en relief la présence de ces produits dans ces milieux aqueux [14].

Les drogues sont absorbées par l'organisme humain peu après avoir été prises et sont sujettes à des réactions métaboliques telles que l'hydroxylation, le clivage ou la glucuronation [15, 16]. Cependant, une quantité significative de la substance originale quitte l'organisme sous forme non métabolisée via l'urine ou les selles. Une fois excrétés, les drogues et leurs dérivés peuvent échapper à toute dégradation dans les usines municipales de traitement des eaux usées (UTES) [17-19]. Des effluents de ces unités sont rejetés dans les eaux de surface, et les produits pharmaceutiques peuvent ainsi y être retrouvés et même dans les eaux souterraines [20,21]. Parmi ces produits, on trouve l'amoxicilline qui est le médicament prescrit comme un antibiotique.

## I-3- Les antibiotiques et leur présence dans l'environnement

Les antibiotiques sont définis comme étant des composés chimiques susceptibles d'inhiber la croissance des micro-organismes (champignons microscopiques ou bactéries) [22]. Elles sont utilisées à la fois en médecine humaine et vétérinaire dans le traitement d'infections dues à des bactéries, des champignons, des parasites. Ils ont aussi employé dans les élevages (agricoles et aquacoles) comme additifs alimentaires pour prévenir une infection et favoriser la croissance des animaux [23].

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières années avec une consommation annuelle de  $10^5$  à  $2 \times 10^5$  tonnes. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés augmente considérablement [24].

Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composés parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée [25].

## I-3-1-Amoxicilline

L'Amoxicilline (AMX) appartient à la famille des pénicillines. La pénicilline G fût découverte par Alexander Flemings en 1929. Celui-ci avait observé qu'une de ses cultures bactériennes (une souche de *Staphylococcus aureus*) était envahie par une moisissure, (*Penicillium notatum*) qui sécrétait une substance inhibitrice qui fût nommée « pénicilline ». Après la découverte des pénicillines naturelles, la connaissance de la biosynthèse et de la structure de ces molécules a permis d'obtenir des pénicillines semi-synthétiques après greffage de chaînes latérales diverses. Ceci a notamment conduit à obtenir les aminopénicillines, en particulier l'Amoxicilline.

L'Amoxicilline est un antibiotique de la famille des Bêta-lactamines qui comprend 5 classes structurales :

- les pénicillines (ex. : Ampicilline/Amoxicilline/Oxacilline) ;
- les céphalosporines (ex. Céphalexine/Céfaclor) ;
- les carbapénèmes (ex. Imipenème/Méropénème) ;
- les carbacéphèmes (ex. Loracarbef) ;
- les monobactames (ex. Aztréonam).

La structure des pénicillines dérive du noyau péname, qui comporte un cycle azétidine-2-one. L'acide 6-aminopénicillanique (6-APA) constitue la structure de base des pénicillines, la substitution par acylation de la fonction amine conduisant à des dérivés se distinguant par leur pharmacocinétique, leur stabilité, le spectre antibiotique et la résistance aux  $\beta$ -lactamases.

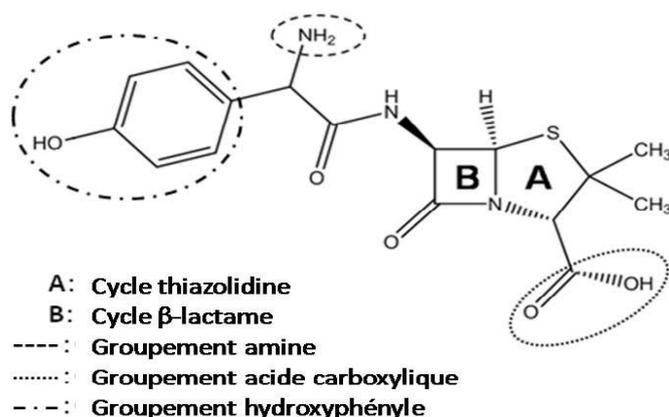
L'Amoxicilline fait partie du groupe des pénicillines à spectre élargi, encore appelées pénicillines du groupe "A" (Ampicilline et apparentées). Le spectre de ces pénicillines hémi-synthétiques correspond à celui de la Benzyl-pénicilline (PEN G), étendu à certains bacilles à Gram négatif. L'effet bactéricide des pénicillines intervient par inhibition de la transpeptidation, étape nécessaire à l'élaboration du peptidoglycane, polymère majeur de la paroi des bactéries. Cet antibiotique, couramment utilisé depuis le début des années 1980 en traitement des infections broncho-pulmonaires, pleurales ainsi que ORL [Amoxicilline : Clamoxyl ; Amoxicilline et acide Clavulanique (inhibiteur de  $\beta$ -lactamases) : Augmentin [26] est enregistré en France dans plusieurs spécialités (princeps et nombreux génériques). Il fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'OMS.

Selon le type de spécialité pharmaceutique, l'Amoxicilline est présente sous deux formes :

- Amoxicilline sodique stérile pour les spécialités injectables (IM/IV) ;
- Amoxicilline trihydratée pour les spécialités orales.

## 1-3-1-1- Structure de l'amoxicilline

L'amoxicilline (AMX) est un antibiotique de la famille  $\beta$ -lactamines de groupe des pénicillines, elle possède trois groupements : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydrox phényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle  $\beta$ -lactame [27]. La figure I-1 présente la structure de l'Amoxicilline en identifiant ses groupements.



**Figure I-1**-Structure semi- développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau  $\beta$ -lactamines.

## I-4-Mécanismes d'action antibactérienne

L'Amoxicilline, comme les autres  $\beta$ -lactamines, est un inhibiteur de la synthèse du peptidoglycane, composant essentiel de la paroi bactérienne. En effet, ces antibiotiques, en se fixant sur les protéines de liaison des pénicillines (PLP), présentes à la surface de la membrane cytoplasmique des bactéries, inhibent l'activité enzymatique des PLP, enzymes nécessaires à l'assemblage du peptidoglycane. La fixation de l'amoxicilline aux PLP entraîne l'arrêt de la synthèse pariétale et de ce fait inhibe la croissance bactérienne. La fragilisation de la paroi et surtout l'action d'autolysines conduit ensuite à une lyse bactérienne, expliquant l'activité bactéricide de cet antibiotique [28].

## I-5-Effets et risques des antibiotiques sur l'homme et l'environnement :

Plus de 160 composés pharmaceutiques ont été retrouvés dans les effluents des stations d'épuration, dans les eaux de surface, les eaux souterraines et même dans les eaux potables [29]. Vu le caractère polaire et non volatil de la majorité des composés pharmaceutiques, et vue leur solubilité dans l'eau, ces derniers vont nécessairement atteindre l'environnement aquatique s'ils ne sont pas dégradés ou s'ils n'ont pas été éliminés durant le processus d'épuration des eaux usées. Ceci va se faire via l'eau et via les chaînes alimentaires. Une large gamme de composés pharmaceutiques dont des hormones, des antibiotiques, des antinéoplasiques et des antidépresseurs ont été détectés dans les eaux usées, les eaux de surface et les eaux souterraines [30,31].

Lors des dernières décennies, plusieurs recherches ont tenté d'étudier les effets toxiques aigus et chroniques et également d'évaluer les risques des médicaments qui se retrouvent dans l'environnement. Bien que les ingrédients actifs de ces derniers aient été choisis au départ pour avoir une action contre les organismes, la probabilité que la majorité des médicaments à usage humain puissent produire des effets aigus sur les organismes aquatiques reste minime, sauf en cas de déversement accidentel [29]. Par ailleurs, il a été démontré l'apparition d'effets aigus sur des organismes environnementaux à des concentrations élevées de l'ordre de gramme par litre. D'autre part, d'autres études parlent d'effets chroniques suite à l'utilisation de petites concentrations à long terme sur des bactéries [32,33].

L'ingestion de ces composés par l'homme en consommant de l'eau reste aussi souvent négligeable car les doses sont très faibles en comparaison aux doses thérapeutiques usuelles [29]. Par ailleurs, ces dernières années, les informations et données compilées portant sur les effets de la présence de médicaments dans l'environnement sont de plus en plus disponibles [34]. Leur présence constitue un risque à des concentrations élevées, car ceci peut produire des effets aigus sur les organismes aquatiques et possiblement sur la santé des humains. Il est à citer les effets toxiques, cancérigènes et mutagènes produits par certains de ces composés pharmaceutiques tels que les antinéoplasiques [35]. Étant donné que ces produits pharmaceutiques continuent à être rejetés dans l'environnement, les organismes vivants au point de rejet seront exposés de façon continue et pendant toute leur existence. Par conséquent ces composés peuvent causer un risque même à des doses très faibles [36]. Il est également important de signaler que le caractère de persistance de certains composés augmente le risque et fait varier les effets surtout si l'exposition est à long terme [29].

## I-6-Procédés de dépollution

Les eaux usagées contaminées par les produits pharmaceutiques doivent être traitées car leur présence dans la nature peut causer des dégâts incontestables, et pour ce faire il existe de nombreuses méthodes de dépollution dont on cite les techniques physique, biologique, chimique et les procédés d'oxydations avancés. Les difficultés à éliminer les micropolluants, notamment les produits pharmaceutiques, présents dans les eaux usées sont dues au fait que leurs concentrations sont de l'ordre de  $10^{-3}$ – $10^{-6}$ mg L<sup>-1</sup>, ce qui est beaucoup plus faible que celles des macros polluantes classiques (azote et composés phosphorés) [37].

### I-6-1-Procédés d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement physico-chimique, un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales.

En particulier, l'adsorption liquide-solide est l'un des traitements les plus répandus dans la dépollution des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe) et de la concentration du polluant en solution [38].

L'adsorption demeure une méthode efficace pour le traitement des effluents contenant des antibiotiques. Cependant, dans ce procédé les contaminants sont transférés de la phase liquide à la phase solide, produisant ainsi un nouveau résidu solide, ou les contaminants sont concentrés [38]. Il existe deux types d'adsorption :

**-La physisorption :** c'est une adsorption physique qui met en jeu des forces électrostatiques ou de Van der Waals et des enthalpies de l'ordre de 8 à 10 Kcal.mol<sup>-1</sup>. Elle est non spécifique, réversible, rapide et les molécules adsorbées forment des couches simples ou multiples.

**-La chimisorption :** induit la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 Kcal.mol<sup>-1</sup>, elle est irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

## I-6-1-1-Description du mécanisme d'adsorption

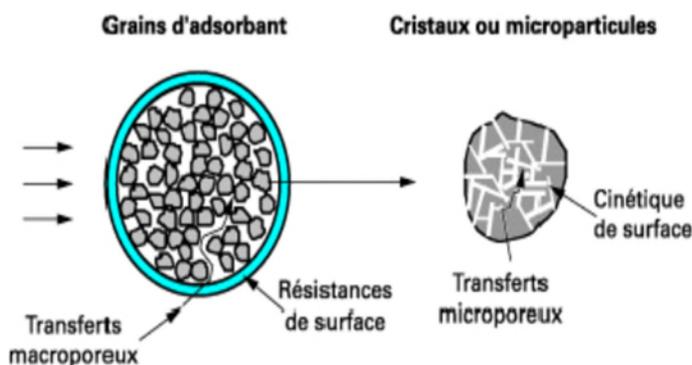
L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Les molécules organiques ou inorganiques sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (adsorbant) et avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1-Diffusion de l'adsorbât de la phase fluide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2-Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film fluide vers la surface des grains).

3-Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4-Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [39].



**Figure-I-2:** Schéma du mécanisme de transport en adsorption

## I-4-1-2-L'adsorbant :

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Les propriétés que l'on peut définir sont :

- La capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique ou au volume poreux ;
- L'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption ;
- La tenue à la pression, à la température, la résistance à l'attrition peuvent être des facteurs essentiels pour la durée de vie de l'adsorbant ;
- La morphologie de l'adsorbant ;
- Le coût financier et environnemental, la disponibilité locale de l'adsorbant doivent être pris en compte [40].

L'adsorbant utilisé pour nos expériences est l'oxyde graphène qui possède des groupements fonctionnels oxygénés dans sa structure qui lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines et applications.

## **a- L'oxyde graphène**

L'oxyde graphène (OG) est un matériau unique qui peut être considéré comme une seule couche mono moléculaire de graphène contenant des groupes fonctionnés d'oxygène tels que les époxydes (C-O-C), Carbonyle(C-O), les alcools (-OH) et les acides carboxyliques (O-C=O) [41].

- **Synthèse de l'oxyde de graphène**

L'oxyde de graphène est la forme la plus utilisée dans plusieurs disciplines. Il est synthétisé à partir de l'oxydation du graphite. Cette oxydation se fait par l'ajout d'acide comme réactif pour incorporer des groupements fonctionnels à base d'oxygène sur la surface du graphène tels que les groupements carbonyles, époxy, hydroxyles [42].

La méthode la plus courante pour la création de l'oxyde graphène est la méthode de Hummers et Offeman [43], dans laquelle le graphite est traité avec un mélange d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium (un oxydant très puissant). Cependant, d'autres méthodes ont été récemment développées qui sont plus efficaces, atteignant des niveaux d'oxydation de 70%, en utilisant des quantités accrues de permanganate de potassium et en ajoutant de l'acide phosphorique combiné à l'acide sulfurique au lieu d'ajouter du nitrate de sodium.

- **La structure de l'oxyde Graphène**

La structure de l'oxyde de graphène est très variable et sa structure absolue dépend des conditions utilisées pour sa synthèse. En effet, aucune formule moléculaire ne peut être donnée avec

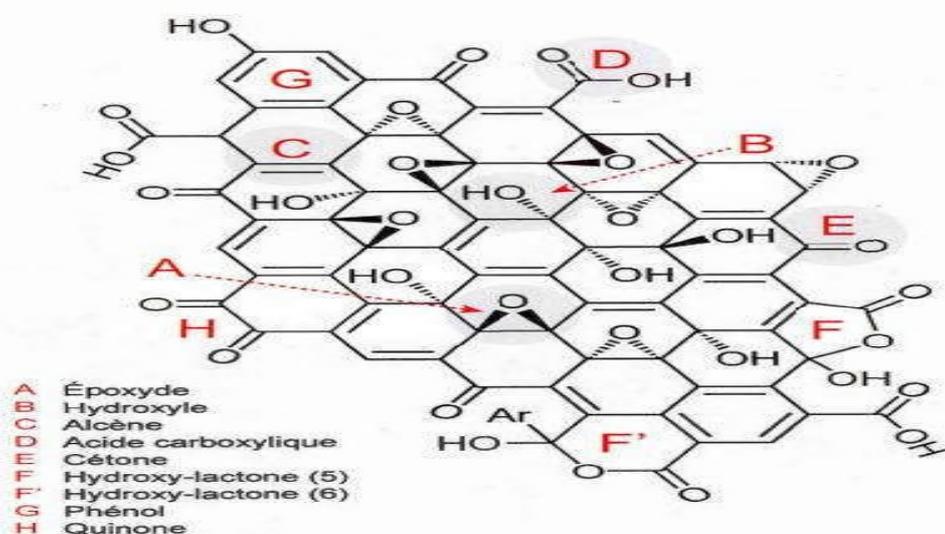
précision pour l'oxyde de graphène malgré les différentes avancées de la recherche. Plusieurs structures ont été concéptionnalisées relativement à la variation de groupements fonctionnels [44].

La structure de l'OG est formée par un ensemble répétitif de carbone de forme hexagonale ayant à la fois des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et d'atomes de carbone hybridé  $sp^3$  [38]. La structure de carbone d'hybridation  $sp^3$  pour laquelle est distribué de façon non uniforme de régions composées de systèmes aromatique planaires en alternance avec de systèmes de type cyclohexane fonctionnalisés par de groupement hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C), sur la surface et le bordures de l'OG. Par la suite le modèle a été perfectionné et la présence d'une petite quantité d'acide carboxylique (O-C=O) et de cétone (C=O) a été considérée pour expliquer la structure au niveau des bordures de l'GO [41].

La structure de carbone de type hybridation  $sp^3$  de la surface serait riche en double liaisons carbone-carbone (C=C) et en groupement polaire donneur d'électron de type hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C). La plupart des auteurs reconnaissent la présence mineure de fonction cétone (C=O), acide carboxylique (O-C=O) hydroxy- lactone à cinq (5) et six (6) membres, phénol et quinone sur la périphérie de la structure [41].

Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour l'oxyde de graphène [45,46] mais la structure proposée par Lerf et al [47] est la plus utilisée est c'est la seule structure qui a été approuvée.

La figure I-3 montre la structure de l'OG selon le modèle de Lerf Klinowski [48] mettant en relief le groupement époxyde (A) hydroxyle (B) alcène (C) acide carboxylique (D) et cétone (E). Le modèle inclue aussi les fonctions hydroxy- lactone à 5 et 6 membres (F et F') phénol (G) et quinone (H).



**Figure-I-3 :** Modèles structuraux de l'OG selon le modèle de Lerf-Klinwoski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

### a -Propriétés de l'oxyde Graphène

Les fonctionnalisations oxygénées créent des défauts au niveau de la structure de l'oxyde graphène qui se traduit par la présence de trou entre la valence et sa bande de conductance en le transformant en un semi-conducteur ou même en un isolant [49,50]. En effet, la conductivité est une propriété qui peut être facilement accordée à l'OG.

A cause de ses propriétés amphiphiles, l'OG est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène. Cette différence permet à l'OG d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants [43].

L'oxyde de graphène présente aussi une très grande surface spécifique qui le rend attrayant non seulement pour son utilisation dans la catalyse, mais aussi dans plusieurs applications. Sa large surface a été déterminée par la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET). La surface calculée pour l'OG est de  $890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [51].

### b-Applications de l'oxyde de graphène

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure de l'OG lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines et applications. En effet, la polarité des groupements fonctionnels lui permet d'avoir une bonne dispersibilité dans l'eau ainsi que dans différents solvants [52-54]. Cependant, après la dispersion de l'OG dans l'eau, on obtient une suspension stable qui peut être efficacement déposée sur divers substrats pour une préparation ultérieure sous forme de films conducteurs minces par utilisation de différentes méthodes telles que la pulvérisation, le revêtement [55]. Il a été utilisé avec succès dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments/des gènes et dans l'imagerie biomédicale [56-58].

Sans oublier que l'OG a été largement utilisé dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques. Cette détection est basée sur la désactivation de la photoluminescence qui est due à

la liaison entre l'OG et les molécules biologiques telles que les protéines, anticorps, où l'OG est appliqué dans la conception de biocapteurs [59,60].

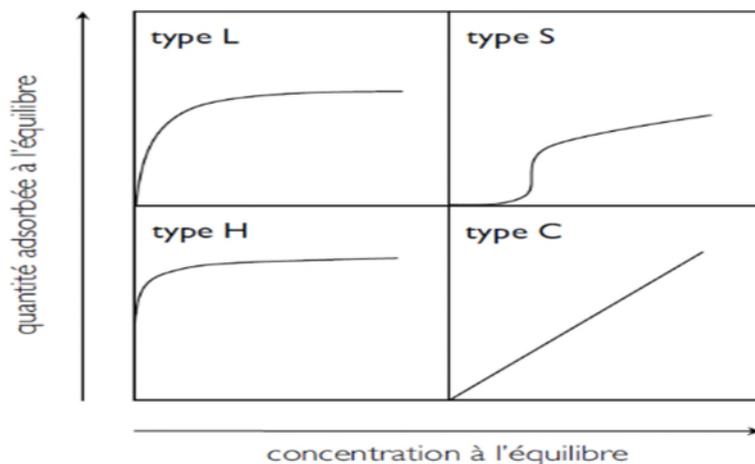
### I-7- Isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Par conséquent il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $q_e$ ) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre ( $C_e$ ). L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz, tandis que Giles et Smith (1974) en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide [61].

Les allures des isothermes de type L, S, C et H sont présentées sur la Figure I-4. Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [44].



**Figure I-4** : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [62].

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

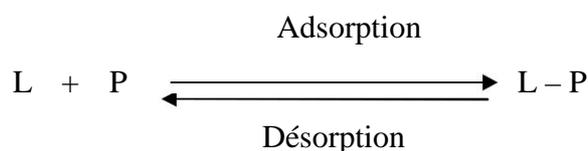
## I-7-1-Modèle de Langmuir

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [63].

La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches, donc ce modèle est caractérisé par le fait que l'adsorption se produit en une seule

couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé [64].



Où **L** : représente une molécule d'adsorbant et **P** un site d'adsorption.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques, et la quantité adsorbée est donnée par :

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

Où :  $K_L$  est la constante de Langmuir

$q_e$  = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

$C_e$  = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme  $K_L C_e$  est très inférieur à 1 et peut être donc négligé.

Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit [57] :

$$q_e = q_m K_L C_e \dots \dots \dots I.2$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté,  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :  $q_e = q_m$

### I-7-2-Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso-poreux

important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich [50].

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots I.3$$

Avec :  $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

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

$K_f$  : capacité d'adsorption, (constante de Freundlich) ;

$n$  : intensité d'adsorption.

Les constantes de Freundlich ( $K_f$  et  $1/n$ ) dépendent du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de  $1/n$  est inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur  $1/n$  est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable. La constante  $K_f$  représente l'affinité du solide pour le soluté [64].

### I-7-3-Modèle de temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \dots\dots\dots I.4$$

Sa linéarisation nous donne

$$q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e) \dots\dots\dots I.5$$

Avec :

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

$R$  : la constante des gaz parfaits (8.31 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).

$T$  : la température absolue (K).

$K_T$  : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg<sup>-1</sup>).

$B_T$  : constante liée à la chaleur d'adsorption

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite  $q_e = f(\ln C_e)$ .

## I-7-4-Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et de l'énergie libre apparente d'adsorption.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(B_{D-R} \varepsilon^2) \dots\dots\dots I.6$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - B_{D-R} \varepsilon^2 \dots\dots\dots I.7$$

$\varepsilon$  : est la constante de Polanyi et peut être corrélée par

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \dots\dots\dots I.8$$

Où :  $q_s$  : la constante de D-R (mg/g).

La constante  $B_{D-R}$  donne l'énergie d'adsorption  $E$  et peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \dots\dots\dots I.9$$

La courbe  $\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$  nous permet de déterminer  $q_s$  et  $E$

## I-8-Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les Procédés d'Oxydation Avancées sont définis comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Elles sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (OH) [65]. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption ou osmose inverse.

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être séparés en 4 catégories [66] :

- 1) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $H_2O_2/Fe^{2+}$  et  $H_2O_2/O_3$ ).
- 2) Procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène ( $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  et  $TiO_2/UV$ ).
- 3) Procédés d'oxydation sono-chimique

4) les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés à partir de réactifs formés par électrochimie.

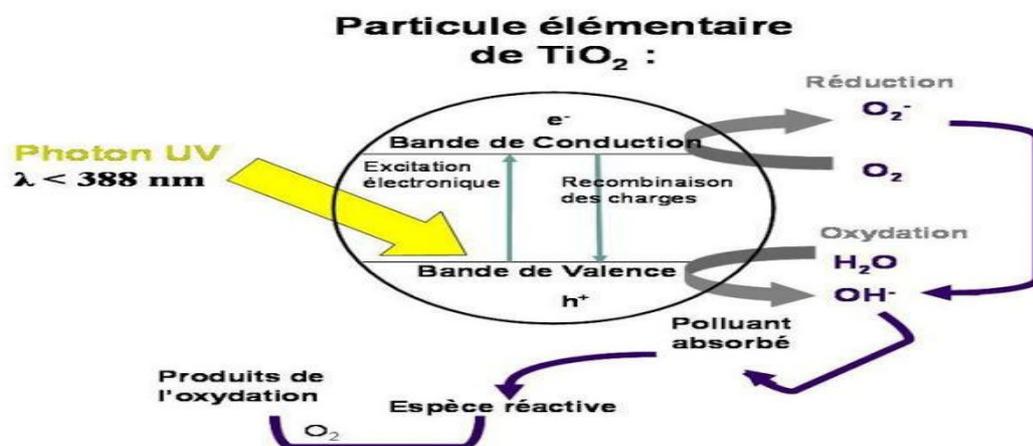
## I-8-1- Photocatalyse

Un catalyseur est une substance, qui a les propriétés de diminuer l'énergie d'activation et d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur.

La catalyse homogène : les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide, en général). Tandis qu'en catalyse hétérogène, le catalyseur est souvent sous forme solide et les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide [67].

La Photocatalyse homogène est un type particulier de catalyse homogène dans lequel la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière. En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif.

Le photo catalyseur est de type oxyde ou sulfure, capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ). Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est la principale photo catalyseur utilisé actuellement dans ce domaine [67]. Un électron va être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou dans la bande de valence, et générant ainsi des paires électrons/trou. Suite à la dissociation de la paire formée, les électrons et les trous vont migrer vers la surface du catalyseur permettant ainsi l'activation des réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées (**Figure I-5**) [67].



**Figure I-5 : Principe de la photo catalyse sur le TiO<sub>2</sub>**

Lors de l'excitation du TiO<sub>2</sub>, un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif (h<sup>+</sup>), et un site de réduction (e<sup>-</sup>). Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous h<sup>+</sup> réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH<sup>-</sup> adsorbés et les produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions de formation des radicaux sont présentées ci-dessous : hydroxyles OH<sup>•</sup> et R<sup>•</sup>.



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super oxydes. Cette réaction I. 14 est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison (e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>), cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde :



La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode.

En résumé, la réaction globale de dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :

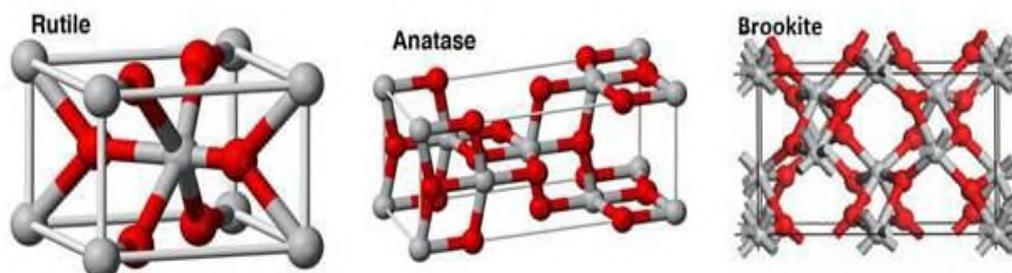


Le soleil est une source abondante de protons, mais la fraction en UV dans la lumière est très légère (~5%) comparée à la région visible (45%). Un processus efficace qui déplace la réponse

optique active du  $\text{TiO}_2$  de la région spectrale UV à celle du visible peut rendre ce matériau d'une plus grande efficacité photocatalytique et solaire [62]. En effet, plusieurs efforts ont été faits dans ce sens en dopant le  $\text{TiO}_2$  par différents métaux nobles ou de transition [67].

### I-8-1-1-Le photo catalyseur $\text{TiO}_2$

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé dans l'industrie alimentaire, les peintures ou les crèmes solaires. Il existe sous plusieurs formes allotropiques [68], dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite (Figure I-6) et plus rarement la variété bronze ( $\text{TiO}_2\text{-B}$ ). Seules les phases rutile et anatase sont considérées comme photoactives. La brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté.



**Figure-I-6:** Structures cristallographiques de  $\text{TiO}_2$ , Gris: atome Ti, Rouge: atome O.

L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase [69].

### I-8-1-2-Dopage de $\text{TiO}_2$

L'utilisation du dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse peut être optimisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériau. Ceci est possible en le dopant avec d'autres éléments ou en le combinant avec des matériaux différents. Des recherches intensives sont consacrées à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le domaine du visible, ce qui permettrait d'utiliser le rayonnement solaire comme source de radiation.

## I-8-1-3-Paramètres influençant la cinétique de la Photocatalyse

Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de la réaction photocatalytique, tel que la température, la masse de catalyseur, la concentration initiale des réactifs, l'intensité du flux lumineux et le pH de la solution. Il y a d'autres paramètres qui sont liés aux caractéristiques du photo catalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [67].

- **Effet du pH de la solution**

En solution aqueuse, le pH affecte énormément les charges de surface du  $\text{TiO}_2$ . Le point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) est le pH pour lequel la charge de la surface d'oxyde est nulle. Sa valeur est de 6.5 environ pour le  $\text{TiO}_2$  Commercial (P25 DEGUSSA), qui est le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Pour des valeurs de pH supérieures ou inférieures à 6,5, la surface de l'oxyde est chargée. Cette charge influence l'adsorption des polluants sur le catalyseur [67].

- **Effet de la masse de catalyseur**

L'augmentation de la masse du catalyseur  $\text{TiO}_2$  induit à une augmentation de la vitesse initiale de la réaction, jusqu'à une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons par  $\text{TiO}_2$  [70,71]. La masse optimale du catalyseur est en fonction de la géométrie du photo réacteur utilisé et les conditions expérimentales.

- **Effet de l'intensité de flux lumineux**

Malato et al ont montré qu'il y a une proportionnalité entre la vitesse de la réaction et le flux lumineux [72]. Pour des intensités lumineuses faibles, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique qui traverse le photo réacteur (réaction de 1ere ordre). Au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction évolue en fonction du carré du flux  $\Phi$ . Une augmentation du flux photonique va favoriser la recombinaison des paires-électrons/trous [73,74].

- **Effet de la température**

Une augmentation de la température facilite le mécanisme de recombinaison (trou/électron) ; ainsi, la désorption des réactifs entraîne une diminution de l'activité photocatalytique [70]. En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation, ce qui permet de travailler à température ambiante.

- **Effet de la concentration initiale des réactifs**

Parmi les modèles utilisés pour la modélisation du phénomène d'adsorption des différents réactifs sur le catalyseur, on trouve le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

En appliquant ce modèle, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs  $r = K_{app} C$  (cinétique d'ordre 1) jusqu'à une certaine valeur puis elle devient indépendante et constante  $r = K$  (cinétique d'ordre 0). Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs conduit à une saturation de la surface du photocatalyseur  $TiO_2$  [67].

## I-9-Modèle de la cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface. Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [75].

### I-9-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) [76,77]

Le modèle d'adsorption de pseudo-premier ordre a été employé couramment pour prévoir la variation temporelle de la quantité adsorbée :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - qt) \dots \dots \dots I.17$$

Où :  $q_e$  et  $qt$  sont respectivement les quantités du soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$K_1$  : est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Cette équation permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption des solutés.

La forme linéaire de cette équation est obtenue en intégrant l'équation entre l'instant ( $t=0$ ) et l'instant quelconque, correspondant, respectivement, aux quantités adsorbées ( $q_{t=0}$ ) et ( $q_t$ ) :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots I.18$$

La quantité adsorbée à l'instant  $t$  est déduite de la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t)(V/m) \dots \dots \dots I.19$$

Où,  $C_t$  : la concentration résiduelle à l'instant  $t$  (mg/L) ;

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

$V$  : le volume de la solution (L) ;

$m$  : la masse de l'adsorbant (g)

### I-9-2-Modèle de pseudo-second ordre [78,79]

L'adsorption peut être décrite par un modèle de second ordre dont l'équation différentielle est donnée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots I.20$$

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

L'intégration de cette équation entre (0 et  $t$ ), et (0 et  $q_t$ ) pour le temps de contact adsorbat-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement, conduit à l'équation ci-dessous :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \dots \dots \dots I.21$$

Ou,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots I.22$$

Les paramètres  $q_e$  et  $K_2$  sont déterminés graphiquement en traçant  $\frac{1}{q_e - q_t}$  en fonction du temps, ou en

traçant  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de temps.

## I-9-3-Modèle basé sur la diffusion

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 [80].

### a) Diffusion externe

Correspond au transfert du soluté du sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Un transfert de diffusion moléculaire dans la phase fluide à l'extérieur de la particule.

A la surface de la particule, la vitesse de diffusion s'exprime par la relation suivante [81] :

$$\frac{dq}{dt} = Sp k_f(C - C_s) \dots \dots \dots I.23$$

Avec :  $S_p$  : surface spécifique de la particule ( $m^2/g$ ) ;

$K_f$  : coefficient de transfert de masse externe ( $m.s^{-1}$ ) ;

$C$  : concentration résiduelle au sein de la solution ( $mg/m^3$ ) ;

$C_s$  : concentration à la surface de la particule ( $mg/m^3$ ).

### b)-Diffusion intra-particulaire

L'approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuie généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963) qui ont montré que la concentration en adsorbat ( $C_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t_{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $K_{int}$ ) [82].

$$q_e = K_{int}\sqrt{t} \dots \dots \dots I.24$$

Avec:

$K_{int}$ : est la constante de vitesse relative à la diffusion intra-particulaire ( $mg. g^{-1}.min^{1/2}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $t_{1/2}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_{int}$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus. Ce tracé présente une multi linéarité, c'est-à-dire plusieurs segments pour différents intervalles de temps.

**La première portion**, qui est la plus raide, est attribuée à la diffusion de l'adsorbat du sein de la solution vers la surface externe de la particule.

**La seconde droite** décrit l'étape 'graduelle' d'adsorption, quand la vitesse de la diffusion intraparticulaire est la plus lente.

**La troisième tranche** est attribuée au stade final pour lequel la diffusion interne commence à se ralentir du fait de la faible concentration résiduelle de l'adsorbat en solution [78].

## II - Présentation des plans d'expériences

### II -1 -Aperçu historique

Les premiers scientifiques qui se sont posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier : composition du sol, rôle des engrais, ensoleillement, température, exposition au vent, pluie, nature de l'espèce étudiée etc. Mais ils n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte [83, 84].

En 1925 c'est Fisher [85, 86], qui proposa pour la première fois, une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Elle a été développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais.

Puis les grandes entreprises se sont intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité. Le docteur Taguchi [87] a contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieu industriel au Japon dans les années 1960.

Au cours de ces dernières années, cette méthodologie est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

### II-2 -Principe

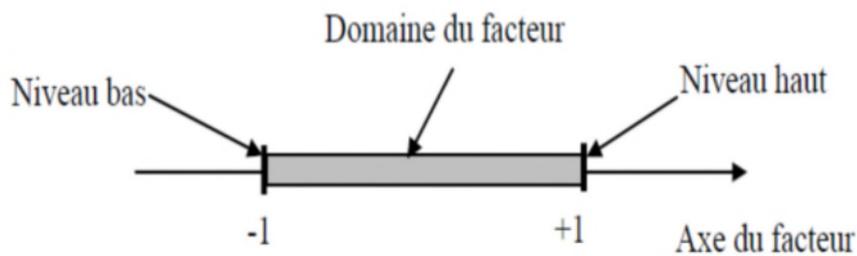
Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des hauteurs raisonnables, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents [84]. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats [83].

### II -3- Terminologie

Dans la science des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés, dont nous essayerons de préciser la signification et en donner la définition.

## II -3- 1-Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes (la borne inférieure et la borne supérieure). Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas noté (-1) et le niveau haut noté (+1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.



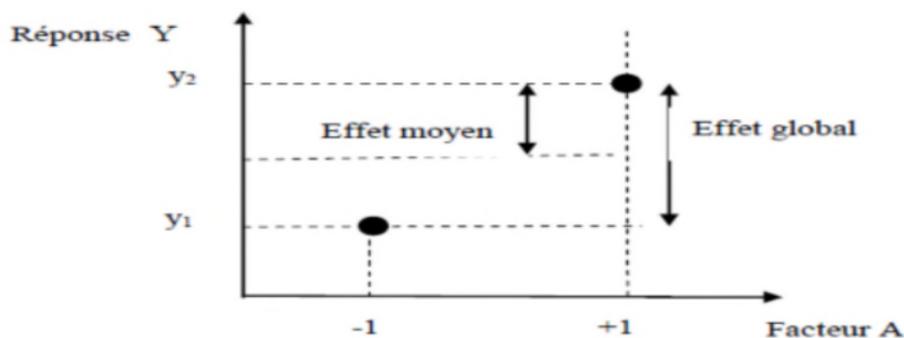
**Figure II.1** Domaine de variation du facteur

## II -3- 2-Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (figure II -2).

Nous distinguons :

- l'effet global  $y_2 - y_1$ .
- l'effet moyen  $(y_2 - y_1)/2$ .



**Figure II-2** : Effet d'un facteur [83,84]

### II -3- 3-La réponse

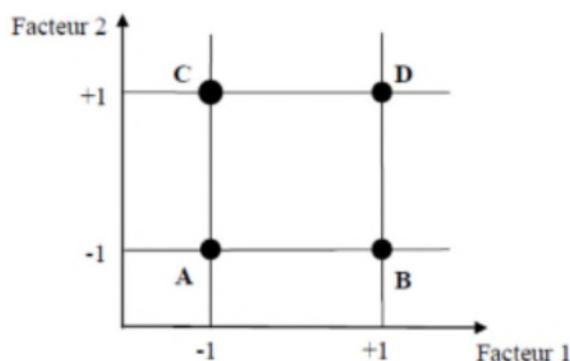
Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses.

### II -3- 4- Surface de réponse

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 définissent une surface appelée la surface de réponse.

### II -3- 5- Plans d'expériences

Chaque point du domaine d'étude représente des conditions opératoires possibles, donc une expérience que l'opérateur peut réaliser, et l'ensemble des points expérimentaux constitue le plan d'expérience. Pour le modèle du premier degré, les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude [83,84].



**Figure II-3-** Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental [83,84].

### II -3- 6-Coordonnées centrées réduites

Lorsque l'on attribue la valeur (- 1) au niveau bas d'un facteur et la valeur (+ 1) au niveau haut, on effectue deux modifications importantes:

**1-On change l'unité de mesure :** Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 10°C et le niveau haut 30 °C, il y a 20 °C entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité de température. Entre - 1 et + 1 il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10°C, on lui donne le nom de Pas.

**2-On déplace l'origine des mesures :** Dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle [-1 ; 1] correspond à une température de 20 °C. La nouvelle origine, notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle **variables centrées réduites** (v.c.r.) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x, et inversement, est donné par la formule suivante (A<sub>0</sub> étant la valeur centrale en un centrale en unités courantes).

$$x = \frac{A-A_0}{\text{Pas}} \dots\dots\dots (II-1)$$

L'intérêt des Variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [89].

### II -3- 7- Matrice des expériences

La matrice d'expériences (Tableau II-1) définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point expérimental lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expériences. La matrice d'expériences comprend une première colonne qui identifie les essais. Les colonnes suivantes indiquent les coordonnées des points représentatifs des expériences prévues. Ce tableau peut être écrit en utilisant les unités physiques habituelles au lieu des unités centrées réduites. On parle alors de matrice de travail ou de feuille de travail [83].

**Tableau II-1-** Matrice d'expérience [83]

N° essai	Facteur 1	Facteur 2
1 (A)	-1	-1
2 (B)	+1	-1
3 (C)	-1	+1
4 (D)	+1	+1

### II-4-Méthodologie

Les principales étapes de la méthode des plans d'expériences peuvent être résumées en :

#### a- La préparation de l'étude qui consiste à

- Définir l'objectif de l'étude
- Choisir la réponse qui va nous permettre d'atteindre l'objectif ;
- Rechercher les facteurs qui pourraient être influents sur la réponse ;
- Définir les niveaux des facteurs ;
- Savoir s'il ya existence ou non d'interactions entre les facteurs.

#### b- Le choix du plan d'expériences

#### c- L'expérimentation

Si l'on désire obtenir une évaluation de l'erreur expérimentale pour tester la significativité des coefficients du modèle, il faut faire de vraies répétitions, c'est-à-dire qu'il faut refaire l'ensemble de toutes les manipulations que l'on réalise pour chaque essai.

#### d- L'interprétation des résultats

Les connaissances théoriques et pratiques du sujet traité sont indispensables à une bonne interprétation.

#### e-L'arrêt ou la poursuite de l'étude

Si l'objectif a bien été défini, l'arrêt de l'étude coïncide avec l'atteinte de l'objectif. Dans le cas où l'objectif n'a pas été atteint, pour arriver au résultat souhaité, on essaye de changer de domaine ou d'appliquer un modèle plus élaboré [83].

### II-5-Différents types de plans

Les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories. Les deux premières catégories de plans couvrent les facteurs indépendants. La troisième catégorie est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants.

Par définition, les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire. Les facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation [83].

### ✓ Plans de criblage

Ces plans permettent de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Parmi ces plans, on distingue les plans fractionnaires et les plans factoriels complets qui sont aussi utilisés dans la modélisation.

### ✓ Plans de modélisation

Ils servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

### ✓ Plans de mélanges

Ce sont des plans particuliers adaptés aux facteurs dépendants. Ils sont surtout utilisés pour étudier l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

## II-6-Modélisation

### II-6-1-Principe de modélisation

Lorsqu'on utilise les méthodes statistiques, le modèle mathématique se présente sous la forme d'un polynôme, qui est une troncature d'un développement de la série de Taylor. En traitant les données expérimentales, l'équation de régression s'écrit de la façon suivante [90] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots + e \dots \dots \dots \text{(II-2)}$$

On appelle le coefficient  $b_0$  terme constant de l'équation de régression ; les coefficients  $b_j$ , effets linéaires ; les coefficients  $b_{jj}$  ; effet quadratiques ; les coefficients  $b_{uj}$  effets d'interaction.  $X_j$  : représente le niveau attribué au facteur  $j$  par l'expérimentation pour réaliser un essai.

$\hat{y}$  : est l'estimé (valeur prédite par le modèle) de  $y$  (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires à distribution normale  $e_i$  telle que [91].

$$y_i = \hat{y}_i + e_i \dots\dots\dots (II-3)$$

Les coefficients de l'équation (II-2) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\Phi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \dots\dots\dots (II-4)$$

$N$  est l'étendue de l'échantillon (ou nombre d'essais).

### II-6-2 -Ecriture sous forme matricielle

Adoptons la notation matricielle qui simplifie grandement l'écriture. Pour cela nous définissons [89]

- Le vecteur des réponses de dimension  $N \times 1$  :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_3 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (II-5)$$

La matrice de la régression de dimension  $N \times (k+1)$

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{K1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{KN} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{0N} & x_{1N} & & x_{KN} \end{bmatrix} \dots\dots\dots (II-6)$$

La première colonne correspond à la constante du modèle  $b_0$

Le vecteur des coefficients de dimension  $(k+1) \times 1$

$$B = \begin{bmatrix} b_1 \\ \dots \\ b_j \\ \dots \\ b_k \end{bmatrix} \dots \dots \dots (II-7)$$

Le vecteur des écarts de dimension  $N \times 1$

$$E = \begin{bmatrix} e_1 \\ \dots \\ e_i \\ \dots \\ e_N \end{bmatrix} \dots \dots \dots (I-8)$$

Le système à résoudre s'écrit :

$$\hat{y} = XB + E \dots \dots \dots (II-9)$$

Avec :  $E^t E =$  valeur minimale.

$E^t$  est la matrice transposée de  $E$ .

$E^t E$  sera minimale si :

$$\frac{\partial E^t E}{\partial B} = 0 \dots \dots \dots (II-10)$$

L'expression de la matrice colonne  $B$  des coefficients se déduit facilement comme suit :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y \dots \dots \dots (II-11)$$

Cette relation est valable pour tous les modèles polynomiaux quelle que soit leur degré et le nombre de leurs coefficients.

### II-6-3- Modèles linéaires du premier degré

- **Modèles linéaires du premier degré sans interactions**

Pour une réponse dépendant de  $k$  facteurs, ce modèle s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \dots \dots \dots \text{(III -11)}$$

Avec :  $b_0$  représentant la valeur moyenne des réponses.

Pour déterminer les coefficients de ce modèle, la stratégie optimale consiste en la réalisation de  $(k+1)$  essais d'un plan d'expériences dont la matrice de calculs X associée est une matrice d'Hadamard  $H_{k+1}$ . Cette matrice possède des propriétés suivantes :

- Elle est carrée ;
- Elle possède un nombre de lignes (ou de colonnes) égale à deux (2) ou multiple de quatre (4) ;
- ses éléments sont uniquement des +1 ou des -1 ;
- le produit scalaire de deux colonnes (ou de deux lignes) est toujours égal à zéro. Ces matrices sont donc orthogonales.

Ce genre de matrices satisfait la relation suivante :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_j y_i \quad ; j=1, k \dots \dots \dots \text{(II-12)}$$

- **Modèles linéaires avec interactions limitées ou non à l'ordre 1**

Le modèle linéaire complet avec interactions s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{u, i, j=1 \\ i \neq j \neq u}}^k b_{iju} x_i x_j x_u + \dots \dots \dots \text{(II-13)}$$

Ce modèle comporte  $2^k$  coefficients, les interactions entre facteurs étant obtenues par des termes produits :

- $x_i x_j$  pour les interactions d'ordre 1 entre 2 facteurs  $Z_i$  et  $Z_j$  ;
- $x_i x_j x_u$  pour les interactions d'ordre 2 entre 3 facteurs  $Z_i, Z_j$  et  $Z_k$  ; etc....

Ainsi pour les effets d'interaction, les valeurs des coefficients sont déterminées par :

$$b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i x_j y_i \quad ; u, j=1, k, \text{ et } u \neq j \dots \dots \dots \text{(II-14)}$$

### II-6-4- Modèles du deuxième degré (modèles quadratiques)

Ce modèle permet de traduire les interventions non linéaires des divers paramètres. Il est formé à partir du modèle linéaire avec interactions limitées à l'ordre 1 par rajout de termes quadratiques et s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \dots \dots \dots \text{(II-15)}$$

Cette équation comporte  $2k + 1 + k(k-1)/2$  coefficients

### II-6-5- construction de plans d'expériences

#### II-6-5-1-plan factoriel complet a deux niveaux

Les plans factoriels complet est un plan pour lequel toute les combinaison possible ou limite du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essai pour plan d'expérience factoriel. Le nombre d'essai N se calcul d'après la formule suivante :

$N = 2^k$  ou k le nombre de facteurs.

#### II-6-5-2-plan composite centré

La première partie de l'étude de ces plans est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle du premier degré.

Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du modèle est statiquement égale à la réponse calculée au même point) l'étude s'achève le plus souvent.

Si les tests sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré [83, 88, 89]. Ainsi un plan composite centré comporte trois types2 de points :

- Les  $N_f$  sommets d'un plan factoriel à deux niveaux ( $N_f = 2^k$ ).

-Les  $N_0$  points au centre.

-Les  $N\alpha$  points « en étoile », situés symétriquement sur les axes du domaine à une distance  $\pm \alpha$  du centre, ( $N\alpha = 2k$ ).

Le nombre  $N$ , des essais d'un plan composite+ est donné par la relation :

$$N = N_f + N\alpha + N_0 \dots \dots \dots (II-16)$$

$\alpha$  est la distance du centre du plan à un point en étoile. avec  $\alpha$  est calculé par la relation suivant  $\alpha = N_f^{1/4}$ .

Les points au centre Les plans composites centrés présentent de nombreux avantages :

- Ils sont très économiques : le nombre total d'essais est réduit ;
- Chaque facteur est étudié sur 5 niveaux ;
- Ils permettent une modélisation séquentielle : si après avoir réalisé un plan factoriel à 2 niveaux et des points au centre, l'expérimentateur veut améliorer son modèle en ajoutant des termes carrés, il lui suffit de compléter les essais déjà réalisés par les points en étoile [90].

### II-6-6-Analyse statistique des résultats

#### II-6-6-1-Test de Student

Le test de Student nous permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation de régression ,pour cela on calcul [92].

$$T_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \dots \dots \dots (II-17)$$

ou  $T_j$  est une loi normale.

$b_j$  est le  $j^{\text{ème}}$  coefficient de l'équation de régression ;et  $s_{b_j}$  son écart quadratique moyen.

La variance de reproductibilité  $S^2_{\text{rep}}$  est indispensable pour estimer la signification des coefficients.

$$S^2_{\text{rep}} = \frac{\sum_1^{N_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{(N_0 - 1)} \dots \dots \dots (II-18)$$

Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de la matrice de dispersion  $(X^t X)^{-1}$  par la variance des mesures estimée par la variance de reproductibilité au centre du domaine [88] :

$$S^2_{bj} = C_{jj} S^2_{rep} \dots \dots \dots (II-19)$$

Si la valeur  $T_j$  est plus grande que la valeur tabulée  $T_\alpha(f)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  choisi et le nombre  $f$  de degrés de liberté, alors le coefficient  $b_j$  est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [93].

Deux cas peuvent se présenter :

1. Si la matrice de corrélation  $(X^t X)^{-1}$  est diagonale ( $X$  orthogonale), les coefficients de l'équation de régression ne sont pas corrélés entre eux ; leur signification peut être vérifiée séparément pour chacun d'eux par le test de Student. L'élimination d'un coefficient non significatif n'aura pas de conséquence sur les valeurs des autres coefficients.

2. Si  $(X^t X)^{-1}$  n'est pas diagonale, les coefficients sont corrélés entre eux ; il est impossible de tester séparément la signification de chaque coefficient. Le facteur correspondant à la plus petite valeur de  $t_j$  est exclu et le calcul continue [92].

L'incertitude absolue sur les coefficients  $b$  est donnée par la relation [88].

$$\Delta b_j = T \sqrt{S^2_{2bj}} \dots \dots \dots (II-20)$$

$T$  est la valeur de Student au risque 5% et  $f = (N_0 - 1)$  degrés de liberté (ddl).

### II -6-6-2 Test de validité du modèle (Fischer)

L'existence ou non d'un biais nous renseigne sur le manque d'ajustement du modèle.

Pour cela, on compare la variance résiduelle  $S^2_{res}$  avec la variance expérimentale estimée par la variance de reproductibilité  $S^2_{rep}$  [89,93, 84]

$$F = \frac{S_{\text{res}}^2}{S_{\text{rep}}^2} \dots\dots\dots (II-21)$$

Où :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{Et E}{N-l} \dots\dots\dots (II-22)$$

-Si le test F est non significatif ( $F < F$  tabulé), alors la variance résiduelle et la variance de reproductibilité sont statistiquement égales : le modèle n'est pas biaisé. La variance résiduelle peut être considérée alors comme une estimation de la variance expérimentale. L'erreur d'ajustement entre le modèle réel et le modèle postulé est négligeable devant l'erreur expérimentale.

-Si le test F est significatif, le modèle testé a un biais, il faut donc chercher un autre modèle [92].

### II -6-6-3- Test de signification globale de la régression [88]

Lorsque le modèle est sans biais, on compare la variance due à la régression à la variance résiduelle en calculant le F de Fisher par la relation suivante :

$$F = \frac{B^t X t Y \cdot N-l}{Et E \cdot l} \dots\dots\dots (II-23)$$

-Si la valeur de F est significative, les deux variances sont inégales ce qui signifie que la part des variations des réponses expliquées par la régression est significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires. Dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse ; on dira que la régression est globalement significative [92].

### II-6-6-4-Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2$ ajusté) [92]

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport  $R^2$ .

$$R^2 = \frac{\bar{y}t\hat{y} - \bar{y}t\bar{y}}{yty - \bar{y}t\bar{y}} \dots\dots\dots (II-24)$$

$R^2$  varie entre 0 et 1

Si  $R^2=0$  le modèle n'explique rien.

Si  $R^2=1$  le modèle explique toutes les réponses mesurées.

$\bar{Y}$  est la moyenne des réponses mesurées.

Le coefficient de corrélation corrigé  $R_{aj}^2$  est donné par :

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{CME}{V(SCRM_m)} \dots\dots\dots (II-25)$$

CME est la variance des résidus :

$$CME = \frac{SCE}{N-l} \dots\dots\dots (II-26)$$

$SCRM_m$  est la somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne :

$$SCRM_m = Y^t Y - Y^t \bar{Y} \dots\dots\dots (II-27)$$

$V(SCRM_m)$  est la variance des écarts à la moyenne telle que :

$$V(SCRM_m) = \frac{SCRM_m}{N-1} \dots\dots\dots (II-28)$$

Dans ce chapitre les aspects pratiques de notre étude sont abordés, à savoir :

La présentation du dispositif ayant servi à l'étude de l'adsorption ainsi que la dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse par des particules de dioxyde de Titane dopé avec l'oxyde de graphène.

La description de la méthode de Hummers modifiée qui a permis de synthétiser l'oxyde de graphène. L'énumération des différents réactifs, matériels et techniques de mesure et d'analyse des solutions utilisées.

### III-1- Réactifs chimiques

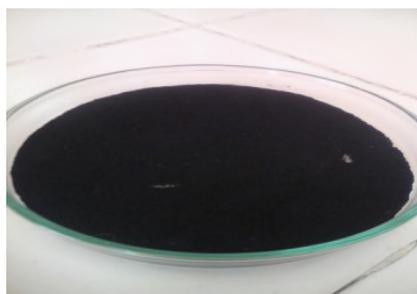
Les expériences d'adsorption et de Photocatalyse de l'amoxicilline sur les particules d'oxyde de titane modifiées avec l'oxyde de graphène sont réalisées dans des erlens agités à température ambiante. Ces essais ont nécessité les réactifs cités dans le tableau III.1.ci-dessous.

**Tableau III-1-Réactifs chimiques utilisés.**

Réactifs	formule
Graphite (99,95%)	C
Acide sulfurique concentré (98%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Acide chlorhydrique (35%)	HCl
Nitrate de sodium (99,0)	NaNO <sub>3</sub>
Peroxyde d'hydrogène (35%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Permanganate de potassium (99%)	KMnO <sub>4</sub>
Chlorure de Barium (99%)	BaCl <sub>2</sub>
Soude, pureté (98%)	NaOH
L'acide nitrique (52,5)	HNO <sub>3</sub>
Eau distillée, conductivité < 4µs /cm	H <sub>2</sub> O

**Molécule modèle :** L'amoxicilline (AMX), est un produit pharmaceutique appartenant à la famille des antibiotiques, de formule chimique : C<sub>16</sub> H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>5</sub>S, de masse molaire :365.404 g/mol. Sa solubilité dans l'eau à la température 25°C : 3430 mg/L, et son pKa =2,8 [40].

**L'oxyde de Graphène (OG)** de couleur noire, est synthétisé au laboratoire à partir de la poudre de graphite par la méthode d'Hummers modifiée.



**Figure III-1**-poudre d'oxyde de graphène

**Dioxyde de Titane** ( $\text{TiO}_2$ ) de couleur blanche, de formule chimique :  $\text{TiO}_2$  et de Masse Molaire : 79,87 g/mol. Le produit utilisé est de 99% de pureté.

### III-2-Matériels utilisés

- Une plaque chauffante avec agitation magnétique de marque BOECO Germany MSH-300N
- Une balance analytique de marque Sartorius.
- Une étuve de marque BINDER.
- Un pH mètre de marque BOECO GERMANY BT-675.
- Un conductimètre de marque BOECO CT-600.

### III-3- Préparation de l'oxyde de graphène (GO)

L'OG a été synthétisé selon la méthode Hummers améliorée à partir de poudre de graphite en paillettes.



**Figure III-2** : Montage utilisé pour la synthèse de l'oxyde graphène

### III-4- Préparation de GO/TiO<sub>2</sub>

Le matériau composite GO/TiO<sub>2</sub> est préparé en mélangeant différents pourcentages en poids d'oxyde graphène (2%,5%,10%,15%,30%, 50% et 75%) avec de la poudre de TiO<sub>2</sub>.

### III-5-Méthodes expérimentales de dosage

#### III-5-1-Spectrophotomètre UV-VIS

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude (figure III-3), de marque MACHEREYNAGEL, permet de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde désirée ; en général à la longueur d'onde d'absorption maximale.

La cuve utilisée est en quartz puisque l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV. Pour la molécule utilisée (l'amoxicilline), le maximum d'absorption est obtenu à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ = 228,4 nm.

La concentration des solutions analysées est déterminée à partir de la droite d'étalonnage donnant l'absorbance de la solution en fonction de la concentration eu soluté (présenté en annexe)



Figure III-3 : Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey-Nagel.

### III-6-Protocole expérimental de l'adsorption de l'amoxicilline

#### III-6-1- Préparation des solutions

Les solutions de l'amoxicilline (AMX) ont été préparées par dissolution d'une masse ( $m$ ), de l'amoxicilline dans un volume ( $v$ ) d'eau distillée pour chaque concentration à pH de 8. La solution mère de concentration 150mg/l d'amoxicilline ainsi préparée est laissée sous agitation pendant 1h. A partir de cette solution, des solutions de différentes concentrations sont préparées par simples dilutions à partir de la solution mère que ce soit pour l'étalonnage de l'appareil d'analyse ou pour les essais d'adsorption et de photo catalyse réalisés. La longueur d'onde maximale d'absorption de la solution d'amoxicilline obtenu est de 228,4nm.

#### III-6-2-La courbe d'étalonnage

Le tracé des concentrations des échantillons d'AMX en fonction de l'absorbance mesurée à la longueur d'onde de 228.4 nm permet d'obtenir la droite d'étalonnage du spectro photométrie UV qui a été utilisé (voir annexe).

#### III-6-3- Procédure expérimentale d'adsorption

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch en mettant en contact une masse d'adsorbant avec 250 mL d'une solution de l'amoxicilline de concentration désirée et à pH=8. Le mélange est soumis à une agitation fixe de 200 tr/min à l'obscurité. Le suivi de la concentration résiduelle de la solution en fonction du temps de contact solide-solution est réalisé en faisant des prélèvements à intervalles réguliers jusqu'en régime permanent.

Les échantillons prélevés sont immédiatement filtrés (par le biais de filtres seringues de 0.45  $\mu$ m) et la concentration résiduelle est déterminée grâce au spectrophotomètre UV-Visible ci plus haut à la courbe d'étalonnage donnée en annexe.

### III-7-Plans des essais

#### III-7-1-Choix des conditions expérimentales

Le procédé d'adsorption/dégradation de l'amoxicilline en réacteur batch contenant la suspension de particules catalytiques est dépendant de plusieurs facteurs : conditions opératoires : température, pH, agitation, et concentration, la forme, la taille, la masse des particules, le taux de modification de TiO<sub>2</sub> avec le GO.

Le premier objectif visé dans ce présent projet est d'étudier l'effet du dopage du catalyseur TiO<sub>2</sub> avec de l'OG sur le rendement du procédé de dégradation de l'AMX. Dans ce but, les autres paramètres sont gardés constants pendant la durée des expériences et seul le pourcentage en masse de l'OG a été varié. A partir de la solution mère de concentration 150mg/L à pH=4, on a préparé des solutions de 250 ml à la concentration d'AMX désirée auxquelles est rajoutée 0,31g de TiO<sub>2</sub> dopé avec différents pourcentages en masse de l'OG. Les essais sont réalisés en présence de la lumière solaire et à la température ambiante. A l'instant initial, on met en marche l'agitation, on déclenche le chronomètre et on prélève des échantillons jusqu'au régime permanent. Les échantillons prélevés sont filtrés par des filtres seringues de 0.45 µm et analysés par spectroscopie UV.

Les résultats obtenus lors de ces essais nous ont incités à orienter ce travail vers l'adsorption. Ainsi, des essais d'adsorption de cette molécule sont réalisés sous les mêmes conditions à l'exception du matériau qui est dans ce cas de l'OG seul. Afin de minimiser le nombre d'expériences à réaliser et de garantir une bonne précision à nos résultats, un plan d'expériences a été adopté.

Les deux paramètres qu'on a choisis d'étudier sur le rendement de l'adsorption sont :

- la concentration de la solution (AMX) : mg/L
- la concentration de l'adsorbant utilisé (GO) en g/L

Les intervalles de variations choisies sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau III-1-**Intervalles de variation des conditions expérimentales.

Variable	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
[AMX](mg/L)	10	20,25	45	69,75	80
[OG] (g/L)	0,5	0,72	1,25	1,78	2

### III-7-2-Matrice des essais

Le nombre d'expériences nécessaires pour la construction du plan iso-variant par rotation est donc :

$N_f = 2^k$  Soit 4 essais,  $k=2$

$N_o = 5$  essais.

La valeur  $\alpha$  de la distance au centre du domaine est déterminée suivant la précision souhaitée et du nombre de facteurs étudiés, donc dans le plan isovariant par rotation pour 2 facteurs

$$\alpha = N_f^{1/4} = 1,41$$

$N_\alpha = 2 * k = 4$  essais.

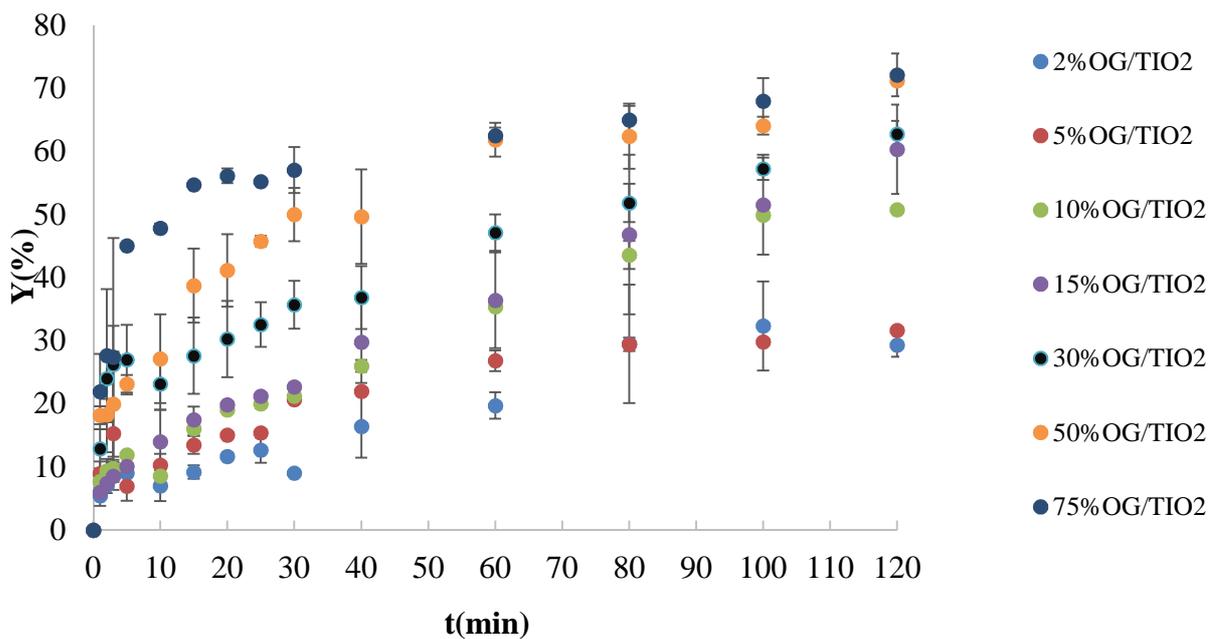
Soit un total de 13 essais ( $N = N_f + N_o + N_\alpha$ )

**Tableau III-2 :** Matrice des essais du plan composite

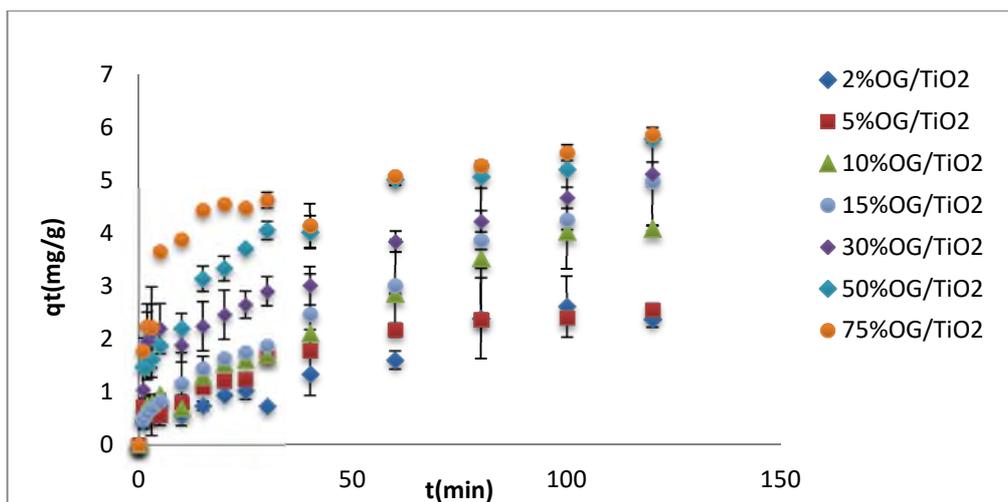
Essais	N° d'essai	Grandeurs codées		Grandeurs réelles	
		X1	X2	[AMX] mg/L	[OG] g/L
du plan factoriel=4	1	-1	-1	20,25	0,72
	2	+1	-1	69,75	0,72
	3	-1	+1	20,25	1,78
	4	+1	+1	69,75	1,78
Au centre=5	5	0	0	45,00	1,25
	6	0	0	45,00	1,25
	7	0	0	45,00	1,25
	8	0	0	45,00	1,25
	9	0	0	45,00	1,25
En étoile=4	10	-1,41	0	10,00	1,25
	11	+1,41	0	80,00	1,25
	12	0	-1,41	45,00	0,50
	13	0	+1,41	45,00	2,00

## IV-1-Etude de la photodégradation de l'amoxicilline

Afin d'étudier l'influence de la modification du TiO<sub>2</sub> avec l'OG sur le rendement de dégradation de l'amoxicilline (AMX), des expériences de photodégradation sont réalisées dans un réacteur batch, avec une concentration initiale de l'amoxicilline de 10 mg/L dans un volume de 250 ml contenant 0.31 g de catalyseur. Ce dernier est composé de TiO<sub>2</sub> dopé avec différents pourcentages en masse de l'OG variant entre 2 et 75% en masse. Tous les essais sont réalisés à température ambiante (20°C) et à pH=4 en présence de la lumière (irradiation solaire). Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :



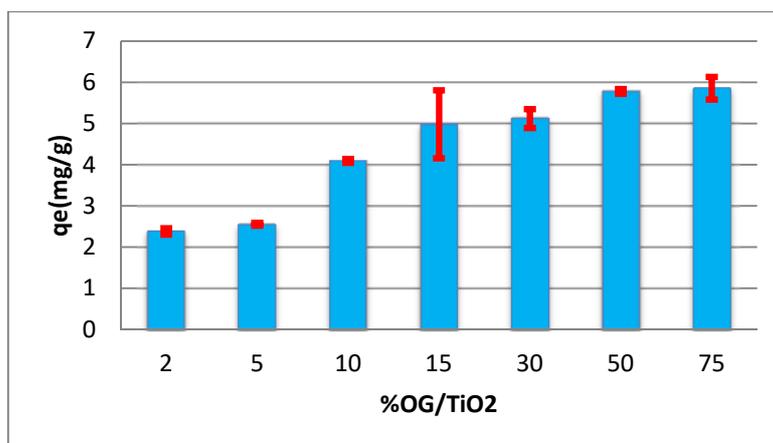
**Figure (IV-1):** Variation du taux d'élimination d'AMX sur le catalyseur OG/TiO<sub>2</sub> en fonction du temps de séjour et pour différents pourcentages de l'OG. PH =4, m=0,31 g et [AMX]<sub>i</sub>=10mg/l



**Figure (IV-2) :** Variation de la quantité éliminée d'AMX par gramme de catalyseur OG/TiO<sub>2</sub> en fonction du temps de séjours et pour différents pourcentages de l'OG. PH =4, m=0,31g et [AMX]<sub>i</sub>=10mg/L

D'après le graphe on constate que le meilleur rendement est obtenu sur du catalyseur dopé avec la quantité maximale de 75% en masse d'OG. La fraction de l'amoxicilline éliminée augmente avec l'augmentation de la teneur en OG dans le matériau catalytique. Ainsi au bout de 120 min, le rendement maximal croît de 29% à 72% quand le pourcentage de l'OG passe de 2%, à 75%. De même, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente de 2.4 à 5.9 mg/g quand la fraction de l'OG augmente de 2% à 75%.

Le taux d'élimination de l'amoxicilline est donc fortement influencé par la masse de l'oxyde graphène incorporée dans le matériau catalytique comme on le montre sur la figure (IV-3)



**Figure (IV-3):** Evolution de la quantité éliminée d'AMX à l'équilibre par gramme de catalyseur OG/TiO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en masse de l'OG. pH =4, m=0,31g et [AMX]<sub>i</sub>=10mg/L

L'amélioration de l'efficacité de ce procédé en présence de l'OG peut être liée à plusieurs facteurs dont les plus probants sont relatifs à la surface de contact molécule/solide, l'affinité adsorbat/adsorbant, aux groupes fonctionnels de surface (pH) et à la porosité (ou micro porosité) du matériau composite. La carence essentielle de ce travail est la conséquence de la non disponibilité des moyens d'analyse, particulièrement du BET. En effet, il est possible grâce à ces mesures, d'avoir des estimations de la surface spécifique et de la porosité du matériau composite et d'expliquer ou de confirmer ainsi l'augmentation de la surface de contact et du nombre de sites d'adsorption grâce au dopage avec l'OG.

D'après la bibliographie [93], l'oxyde de graphène présente une très grande surface spécifique qui le rend attrayant non seulement pour son utilisation dans la catalyse, mais aussi dans plusieurs applications. Sa large surface déterminée par la méthode de BET est approximativement de  $890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  tandis que celle de  $\text{TiO}_2$  est beaucoup plus faible. En outre, la surface spécifique de  $\text{TiO}_2$  dépend de plusieurs facteurs dont la composition (anatase, rutile ou brookite) et le processus de fabrication [94]. En effet il existe une panoplie de méthodes de préparation de  $\text{TiO}_2$  et chacune d'elles aboutit à la formation de matériaux avec des structure et texture particulières : surfaces spécifiques, volumes poreux, tailles de pores, etc.

On peut donc avancer que l'augmentation du rendement d'élimination de l'AMX sur les composites dopés avec l'OG peut s'expliquer à priori par l'augmentation de la surface active.

Le tableau (IV-1) présente les résultats de l'application de la cinétique de dégradation de l'amoxicilline pour les différents pourcentages de l'OG dans le matériau catalytique. Nous y avons rassemblé les valeurs des constantes de vitesse des modèles de pseudo 1<sup>er</sup> ordre (PPO) et pseudo 2<sup>nd</sup> ordre (PSO) (estimées par la linéarisation des équations des modèles) ainsi que les coefficients de détermination pour chacun des deux modèles.

**Tableau IV-1** : les données de la cinétique photodégradation d'amoxicilline

Matériau	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
2% OG /TiO <sub>2</sub>	0,0204	0,936	0,276	0,898
5% OG /TiO <sub>2</sub>	0,0415	0,973	0,284	0,963
10% OG /TiO <sub>2</sub>	0,0317	0,950	0,173	0,946
15% OG /TiO <sub>2</sub>	0,0176	0,986	0,152	0,958
30% OG /TiO <sub>2</sub>	0,0197	0,938	0,154	0,907
50% OG /TiO <sub>2</sub>	0,0228	0,968	0,136	0,975
75% OG /TiO <sub>2</sub>	0,023	0,857	0,138	0,968

D'après ces résultats, il ressort que l'on ne peut appliquer exclusivement l'un des deux modèles pour l'ensemble des données. En effet, vues les valeurs de R<sup>2</sup>, il semble que le cinétique de dégradation de l'amoxicilline obéit au modèle de PPO pour les faibles teneurs en OG (<30%) alors que le modèle de PSO convient mieux pour la simulation des données obtenues sur des composites à fort pourcentage de l'OG. Cette différence est liée au changement du mécanisme réactionnel sur le catalyseur en fonction de la quantité de particules d'OG présentes. On remarque aussi que l'effet de dopage de TiO<sub>2</sub> avec l'OG se traduit par une accélération de la vitesse de dégradation dès les premiers instants de contact avec la molécule.

La cinétique de dégradation (ou de façon plus juste d'élimination) de l'AMX sur les composites dépend du mécanisme local de contact entre la molécule et la surface ou avec les radicaux hydroxyles. Mais pas uniquement ! En effet, le transport de la molécule du sein de la solution supposée parfaitement agitée est sujette aux résistances de transfert de matière dit externe dans les films entourant les particules et interne dans les pores du matériau.

D'un autre côté, l'amélioration du rendement de l'élimination sur les catalyseurs TiO<sub>2</sub> dopés avec l'OG nous a incité à approfondir le coté adsorption de ce processus. Ainsi il nous sera possible d'étudier la cinétique du processus d'adsorption de l'AMX sur de l'OG pur indépendamment de la photocatalyse. Dans la partie suivante de ce projet, on s'est donc attelé à l'étude de l'adsorption de l'AMX en réacteur batch en fonction de la quantité de l'OG en suspension et de la teneur de l'AMX en solution. Pour parfaire cette étude et nous garantir de la fiabilité des résultats, on a appliqué la

méthode des surfaces de réponse pour la réalisation des essais et pour la modélisation et l'optimisation du procédé.

### IV-2- Etude de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption. Cette dernière, peut être régie par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente. Pour interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus. La caractérisation de la cinétique du processus d'adsorption se fait grâce à des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps de contact adsorbat/adsorbant.

Parmi les modèles existants dans la littérature concernant la cinétique des processus d'adsorption, trois sont les plus couramment appliqués : ce sont ceux décrits dans la partie théorique. Les expériences d'adsorption sont réalisées pour différentes concentrations d'amoxicilline et d'oxyde de graphène à température ambiante.

#### IV-2-1-Modélisation de la cinétique d'adsorption

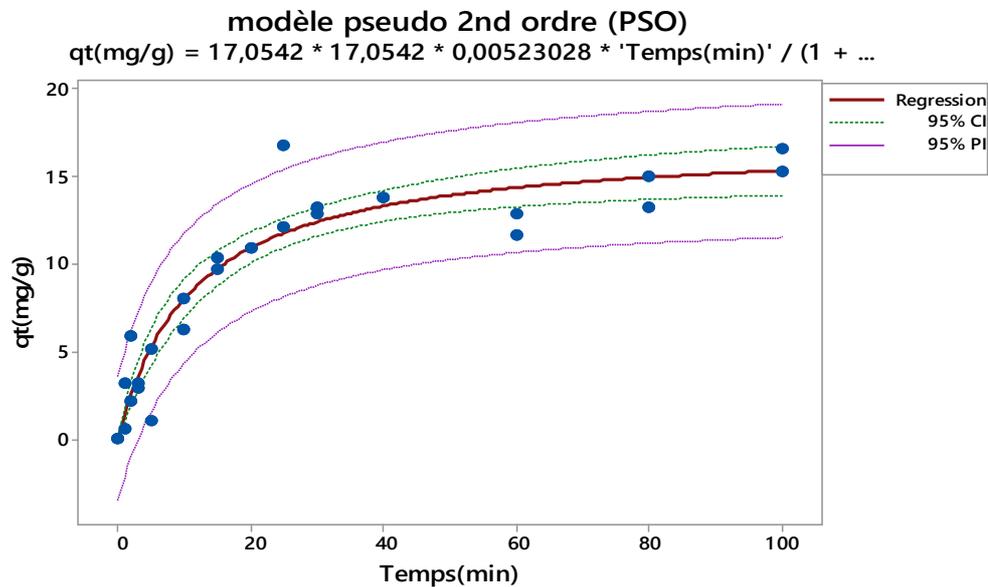
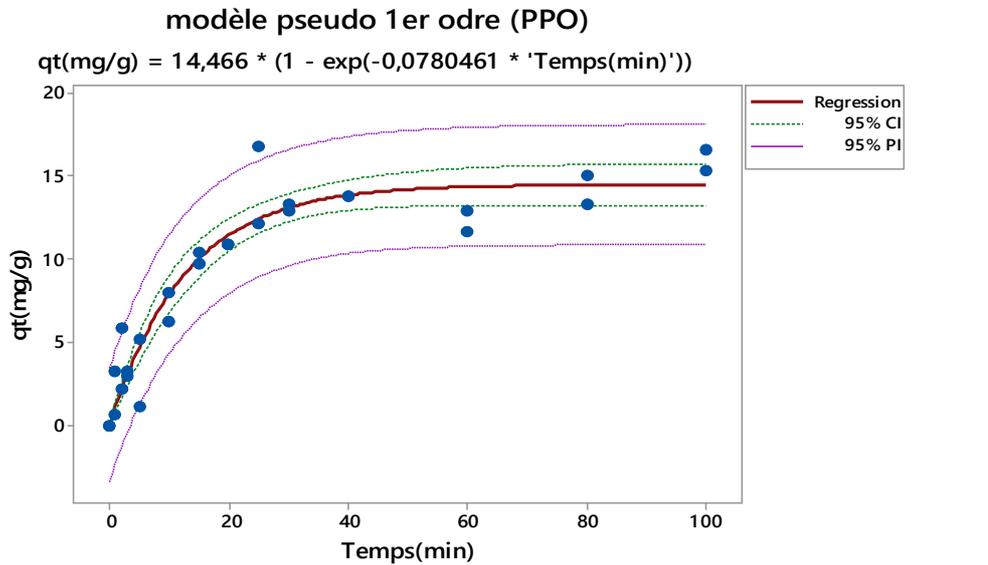
##### IV-2-1-1-Modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo second ordre

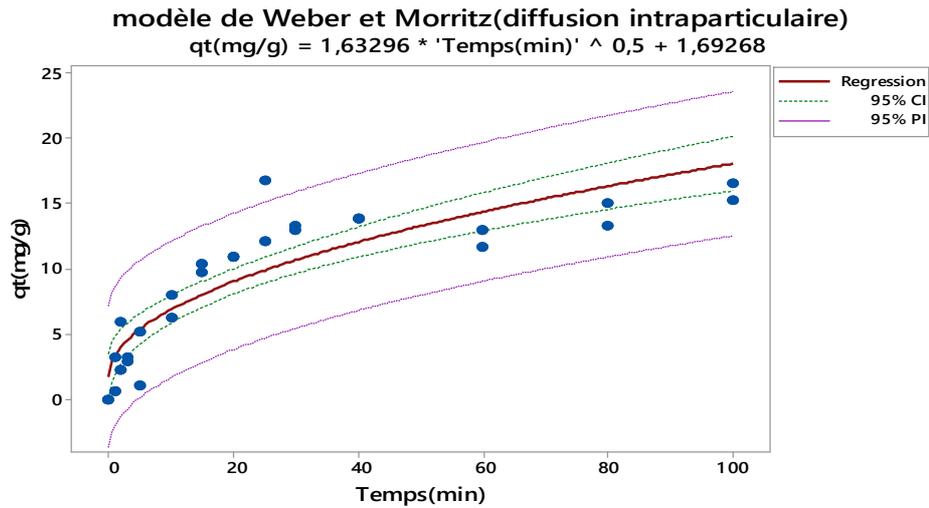
Les modèles de pseudo-premier ordre (PPO) et de pseudo-second ordre (PSO) ont été appliqués aux données des différents essais réalisés en batch. Les premières estimations des paramètres de ces modèles sont effectuées par la linéarisation des équations des modèles en utilisant le logiciel Excel. Les résultats ne sont pas précis et ne permettent pas une bonne simulation des données expérimentales (voir annexe). C'est pour cette raison, que l'on a choisi la régression non linéaire par application de l'algorithme de Levenberg – Marquart sous Minitab 17 pour le lissage des données et la détermination des paramètres de ces modèles (constantes de vitesse et quantité adsorbée à l'équilibre).

Sur les figures suivantes (Fig IV-4) obtenues grâce à Minitab, on a représenté l'évolution théorique (ligne continue) et expérimentale (points) de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact par application des modèles de PPO et PSO. Le lissage des points expérimentaux avec les équations cinétiques garantissant une erreur minimale permet, grâce à cette régression non linéaire et permet ainsi d'aboutir aux paramètres de ces modèles. L'intervalle de confiance (IC) correspond à la réponse

moyenne estimée et l'intervalle de prédiction (IP) correspond à la réponse prédite d'une seule observation.

Les valeurs de ces paramètres, les coefficients de corrélation correspondants ainsi que la moyenne des erreurs RMSE sont rassemblés dans les tableaux suivants.





**Figure IV-4 :** Evolution temporelle de la quantité adsorbée théorique (calculée par les deux modèles cinétiques) et expérimentale obtenue à pH=8, à T=25°C et pour une charge initiale : [AM]=20.25 mg/L, [OG]=0.72 g/L,

**Tableau IV-2 :** application du modèle de pseudo-premier ordre (PPO) aux données cinétiques du plan d'expériences

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	qe <sub>exp</sub>	qe <sub>ppo</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup> (%)	RMSE
1	20,25	0,72	15,911	14,466	0,078	95.4	05,481
2	69,75	0,72	33,068	29,839	0,198	72.8	10,939
3	20,25	1,78	10,866	09,726	0,547	87.2	02,911
4	69,75	1,78	23,899	23,899	0,374	100	07,709
5	10.00	1,25	08,130	07,652	0,443	97.0	02,368
6	80.00	1,25	18,473	18,473	0,117	100	07,139
7	45.00	0,50	34,741	30,229	0,122	95.7	11,374
8	45.00	2.00	18,008	15,090	0,288	89.3	05,036
9	45.00	1,25	24,858	21,606	0,206	95.8	08,066
10	45.00	1,25	26,231	23,789	0,236	93.7	08,181
11	45.00	1,25	21,656	20,626	0,174	98.4	07,398
12	45.00	1,25	25,649	24,358	0,317	98.0	08,051
13	45.00	1,25	22,606	21,381	0,067	98.9	07,982

**Tableau IV-3-** application du modèle pseudo second ordre (PSO) aux données cinétiques du plan d'expériences

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	q <sub>e exp</sub>	q <sub>e PSO</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE
1	20,25	0,72	15,911	17,054	0,0052	0,9450	5,4027
2	69,75	0,72	33,068	32,832	0,082	0,7810	10,8044
3	20,25	1,78	10,866	10,192	0,0896	0,9389	2,8916
4	69,75	1,78	23,899	25,347	0,0228	0,9818	7,6147
5	10,00	1,25	08,130	8,0705	0,0855	0,9950	2,3475
6	80,00	1,25	18,473	20,915	0,0067	0,9839	7,0474
7	45,00	0,50	34,741	33,831	0,0048	0,9844	11,1527
8	45,00	2,00	18,008	16,265	0,025	0,9438	4,9816
9	45,00	1,25	24,858	23,606	0,0122	0,9859	7,9441
10	45,00	1,25	26,231	25,873	0,0126	0,9810	8,0732
11	45,00	1,25	21,656	22,766	0,0106	0,9878	7,2843
12	45,00	1,25	25,649	26,208	0,017	0,9960	0,1957
13	45,00	1,25	22,606	24,304	0,0037	0,9874	8,0706

Il est facile de remarquer que les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> sont élevés (proches ou égaux à 1). Les valeurs des quantités adsorbées calculées (q<sub>e PSO</sub>), (q<sub>e PPO</sub>) à partir du modèle du pseudo premier et second-ordre sont voisines des valeurs expérimentales (q<sub>e exp</sub>), et sa nous permettre de conclure que la cinétique d'adsorption d'amoxicilline sur l'oxyde graphène suit les deux modèles.

#### IV-2-1-2-Modèle de diffusion intra-particulaire

Dans ce modèle proposé par Weber et Morris (1963), la quantité adsorbée varie avec la racine carrée du temps. Si le modèle est conforme aux données expérimentales, on dit lors que la vitesse de la diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant est l'étape limitant du procédé. Ce modèle est aussi appelé modèle de diffusion intra particulaire. Il s'exprime comme suit :

$$qt = K_d t^{0.5} + C$$

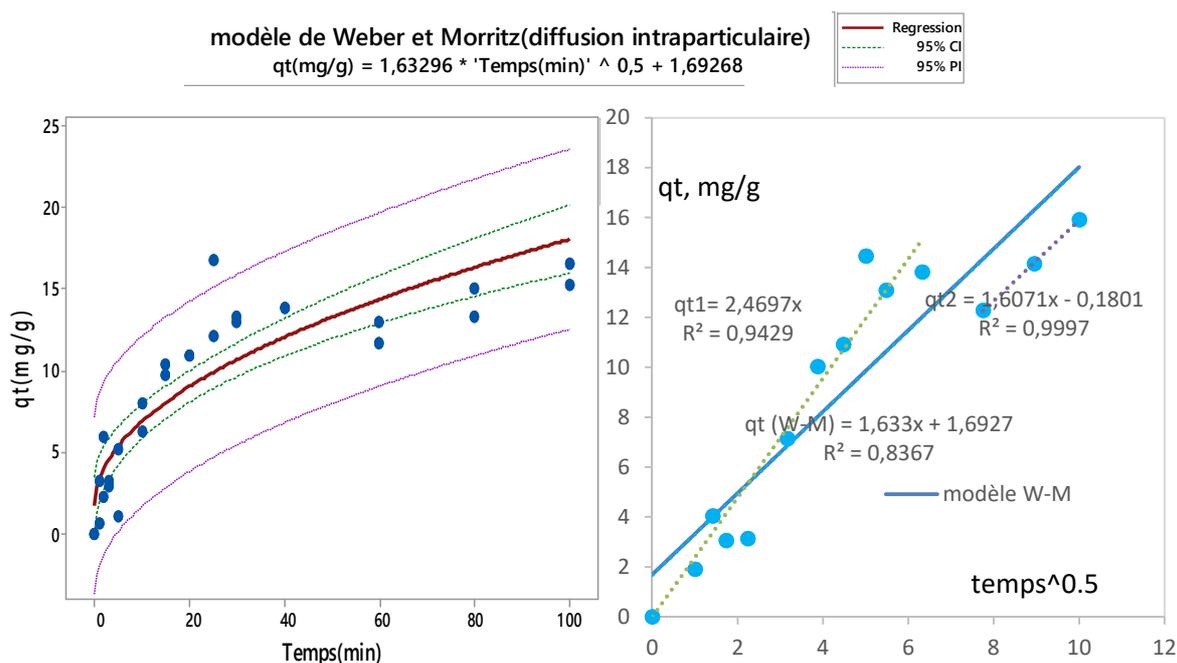
Avec :

K<sub>d</sub> : constante de diffusion intra-particulaire reliée à la diffusivité dans les pores.

C : constante liée à l'épaisseur du film fluide entourant la particule

Si la représentation de la quantité adsorbée qt en fonction de t<sup>0.5</sup> donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra particulaire est l'unique étape limitant du processus d'adsorption (voir

figures ci-après). Dans le cas contraire, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitant, c à d, d'autres mécanismes influent aussi sur la cinétique d'adsorption. Pour déterminer les paramètres de ce modèle, on peut soit utiliser la forme linéarisée ou bien une régression non linéaire. Finalement, on remarque bien que lorsque l'on applique le modèle pour l'ensemble de tous les points, l'erreur d'ajustement est élevée et le  $R^2$  est faible alors que si on modélise partie par partie (à l'instar de la majorité des auteurs), on trouve que les points sont alignés et on dispose ainsi de deux droites qui correspondent à des régimes de diffusion dans les macropores puis dans les micropores .



**Figure IV-5 :** Application du modèle de Weber et Morris aux données expérimentales obtenues à pH=8 et pour une charge initiale : [AM]=20.25 mg/L, [OG]=0.72 g/L, T=25°C  
 A gauche : qt en fonction de temps, à droite ; qt en fonction de  $t^{0.5}$

**Tableau IV-4-** Application du modèle de diffusion intra particulaire aux données cinétiques du plan d'expérience

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	Kd	C	R <sup>2</sup>	RMSE
1	20,25	0,72	1,63	1,69	0,836	5,24
2	69,75	0,72	2,67	10,32	0,727	10,27
3	20,25	1,78	0,63	5,32	0,596	2,59
4	69,75	1,78	1,76	11,40	0,503	7,00
5	10,00	1,25	0,50	4,01	0,571	2,08
6	80,00	1,25	1,85	3,35	0,733	6,85
7	45,00	0,50	2,88	7,62	0,837	10,64
8	45,00	2,00	1,21	6,35	0,748	4,63
9	45s.00	1,25	1,83	7,95	0,761	7,46
10	45,00	1,25	1,98	9,21	0,764	7,50
11	45,00	1,25	1,85	6,80	0,735	6,87
12	45,00	1,25	1,93	10,56	0,636	7,43
13	45,00	1,25	2,03	3,79	0,866	7,64

Dans le modèle de diffusion intra-particulaire, la constante C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. Si C=0, l'adsorption est limitée par la diffusion intra particulaire alors que dans le cas contraire ; la résistance au transfert de matière externe n'est pas négligeable.

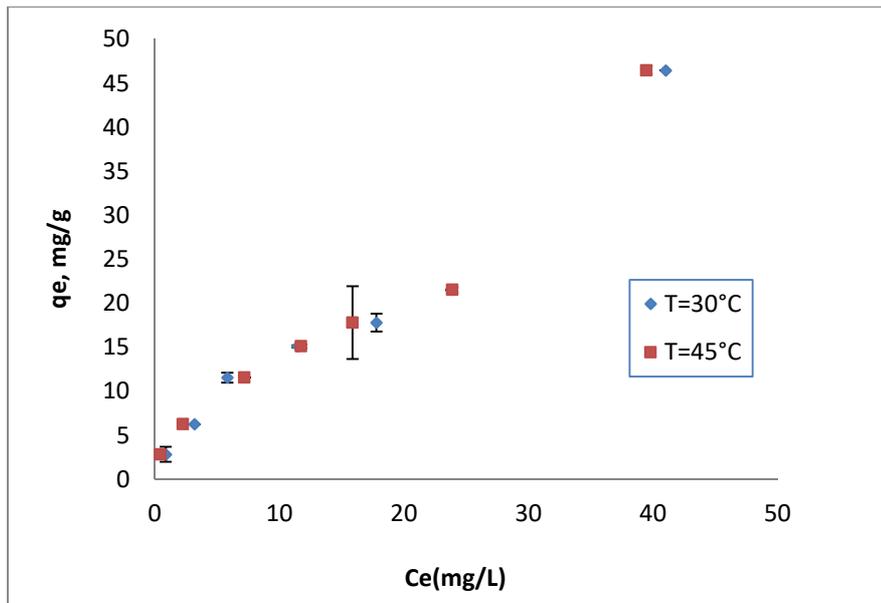
Les valeurs de cette constante estimées pour chacun des essais est loin d'être nulle, ce qui confirme que le procédé global est régi à la fois par la vitesse de transfert externe, la vitesse de diffusion dans les pores et par la vitesse de la 'réaction' d'adsorption.

### IV-3- Equilibre d'adsorption

#### III-3-1- Isothermes d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption sont effectuées sous agitation constante et à la température désirée pendant 2h. La concentration initiale de l'amoxicilline a été variée de 4 à 100mg/L, la concentration de la suspension en oxyde graphène a été fixée à 1,25g/L et le pH à 8.

Sur la figure III-6 sont tracées les isothermes d'adsorption obtenue à deux températures 30 et 45°C. On remarque que les meilleurs taux d'adsorption sont obtenus avec de basses températures ce qui indique qu'il s'agit probablement d'une physisorption.



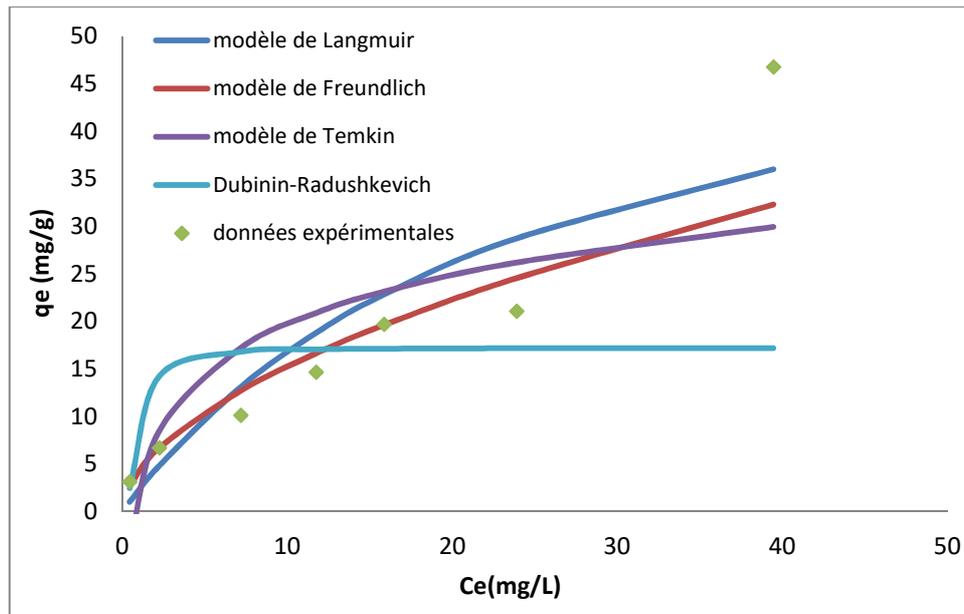
**Figure IV-6-** Influence de la température sur les isothermes d'adsorption de l'amoxicilline sur l'oxyde graphène [OG]=1,25mg /L

### III-3-2- Etude d'équilibre :

Les isothermes d'adsorption dépendent principalement des équations d'équilibre, qui fournissent des informations précieuses sur les propriétés de surface de l'adsorbant en calculant la capacité maximale d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité d'adsorbate adsorbée par l'adsorbant ( $q_e$ ) et la concentration d'adsorbate ( $C_e$ ) restant dans la solution après que le système ait atteint l'état d'équilibre à température constante. L'adsorption de l'amoxicilline sur l'oxyde graphène a été analysée à l'aide de quatre équations d'équilibre de : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich, à deux températures différentes : 303K et 418K.

Les résultats de ces modélisations à 30°C sont présentés sur la figure IV-7 alors que ceux de 45°C sont donnés en annexe.



**Figure IV-7 :** Application des modèles d'isothermes d'adsorption aux données expérimentales obtenues pour [OG]=1.25 g/L, à pH=8 et à T=30°C.

Les paramètres de chaque modèle d'isotherme ont été calculés et sont présentés dans le tableau IV-5, les erreurs d'ajustement sont rassemblées dans le tableau IV-6 qui suit.

**Tableau IV-5-** Valeurs des paramètres d'isothermes d'équilibre.

T(C°)	Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Radushkevich	
	$K_L$ , (L.mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ , (mg. g <sup>-1</sup> )	$KF$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	n	$K_T$ (L.mg-1)	BT	$q_s$ (mg.g-1)	E (J.mol-1)
30	0,03	66,666	36,586	1,497	0,791	9,125	17,805	1000
45	0,04	58,823	32,306	1,828	1,395	7,471	17,229	1581,138

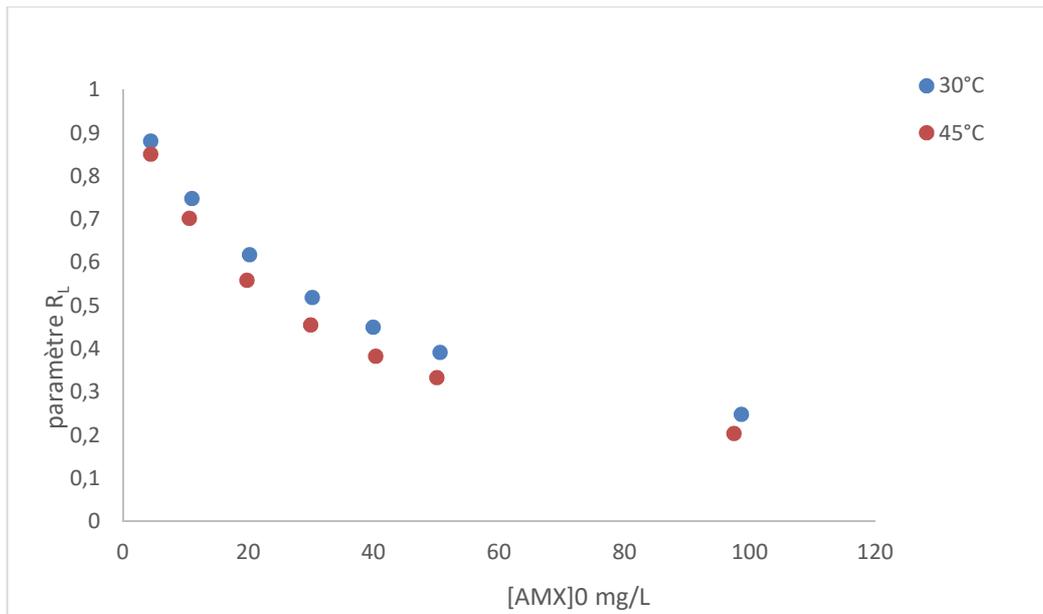
**Tableau IV-6**-paramètres des modèles d'isothermes appliquées aux données des expériences d'adsorption de l'AMX sur de l'OG

T(C°)	Modèles→ Erreurs↓	Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubin-Radushkevich
30	Δq (%)	40,1663	13,8372	88,7417	71,7863
	ARE(%)	22,3553	11,7641	57,7641	32,2264
	RMSE	4,9581	4,2408	7,1646	10,5803
	R <sup>2</sup>	0,9290	0,9585	0,8422	0,7269
45	Δq (%)	55,4657	35,6316	98,2085	55,089
	ARE(%)	32,6551	14,2329	61,1057	37,922
	RMSE	5,5783	5,7493	8,0845	11,9612
	R <sup>2</sup>	0,9107	0,9353	0,7974	0,5669

D'après les valeurs des erreurs ARE, RMSE, Δq, et des coefficients de corrélation présentés dans le tableau IV-6, il ressort que le modèle Freundlich est le plus représentatif des données expérimentales. On remarque aussi que les meilleurs résultats sont obtenus à basse température, ce qui permet de suggérer que l'adsorption est de type physique où seules les forces d'interactions moléculaires de type de Van Der-Walls interviennent. Le calcul des paramètres thermodynamiques le confirmera par la suite.

Les valeurs de (1/n) du paramètre du modèle de Freundlich étant toutes inférieures à 1, le type L des isothermes est confirmé donc l'adsorption l'amoxicilline sur l'oxyde graphène est favorable.

Pour toutes les températures, les valeurs du paramètre d'équilibre  $R_L$ , défini par la relation :  $R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$  sont toutes comprises entre 0 et 1 (Fig-IV-8), l'adsorption sur l'oxyde graphène est donc favorable.



**Figure-IV-8-** La variation du paramètre d'équilibre en fonction de la température

#### IV-4-Calcul des paramètres thermodynamique :

L'étude thermodynamique est réalisée sur la base de l'équation de Van't Hoff. Les valeurs des paramètres thermodynamiques déterminées à partir du tracé de  $\ln K_d=f(1/T)$  sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-7-**Valeurs des paramètres thermodynamiques

T (K)	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
303K	-3,008	-0,079
318K	-1,815	-0,079
$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-27,111	

Comme la valeur de  $\Delta G$  est négative,  $\Delta G= -3,008$  KJ. mol<sup>-1</sup> à T=303K et  $\Delta G= -1,815$ Kj .mol<sup>-1</sup> à T=418K cela indique que le processus d'adsorption est spontanée à ces deux températures.

Plus la valeur de  $\Delta G$  est négative, plus l'adsorption est facile. Une valeur de  $\Delta G$  très négative est associée à une capacité d'adsorption importante.

La valeur de l'enthalpie  $\Delta H= - 27,111$  KJ. mol<sup>-1</sup>, confirme que le procédé d'adsorption de l'amoxicilline est exothermique. Les valeurs obtenues dans cette présente étude sont du même ordre de grandeur que celles recueillies de la bibliographie (Ozge.Kerkez-Kuyumcu et al) ont trouvées que

la valeur de  $\Delta H$  d'adsorption d'amoxicilline sur (M-NPG) les nanoparticules de graphène modifiée est  $-9,34 \text{ KJ mol}^{-1}$  [95].

### IV-5-Modélisation par la méthode des plans d'expérience

La recherche de l'équation du modèle qui approche le mieux le procédé d'adsorption dans un réacteur batch est réalisé d'une manière séquentielle grâce à la méthodologie des surfaces de réponse. Deux paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la réponse sont retenus pour cette étude.

Un modèle du premier degré avec interaction est postulé. Le plan factoriel complet associé, prévoit  $2^2$  expériences. Au cas où le modèle s'avère non valide, le modèle du second degré est proposé. Selon un plan composite centré et iso variant par rotation, 13 essais au total seront exécutés. Soit un nombre total d'expériences de 26 avec la répétition du plan complet.

#### IV-5-1- Modélisation

##### a) Programmation des essais

Le nombre d'expériences nécessaires pour établir le modèle est :

- Points du plan factoriel  $N_f = 4$
- Points au centre:  $N_0 = 5$
- Points axiaux:  $N_a = 4(\alpha: 1,41421)$ .

##### b) Choix de la réponse

Les réponses choisies pour cette modélisation sont les suivantes :

- Le logarithme de la quantité de l'amoxicilline (en mg) adsorbée par ma masse d'OG (en g) définie par :

$$q_e(\text{mg/g}) = [(C_0 - C_e) * (V/m)]$$

$C_0$  : Concentration initiale de l'AMX (mg/L) ;

$C_e$  : Concentration de l'AMX à l'équilibre (mg/L) ;

$m$  : La masse de l'OG (g)

$V$  : Volume de la solution (L)

- **Le rendement** :(Taux d'élimination) à l'équilibre

$$Y_e (\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] * 100$$

- **Ln (pH)** : le logarithme du pH de la solution à l'équilibre sachant qu'il a été fixé au début des expériences à 8

**c- Choix du plan expérimental :** Le plan choisi est un plan composite centré ; Rappelons que les plans composites centrés se prêtent au déroulement séquentiel d'une étude. La première étape consiste à appliquer un plan factoriel complet à deux niveaux avec interaction, complété par des points au centre du domaine d'étude. Quand les tests de validation du modèle sont positifs, l'étude s'achève, sinon, des essais supplémentaires sont entrepris pour établir un modèle de second degré.

### IV-5-2-Expérimentation :

Les réponses  $Y_i$  (ln (qe),  $Y_e$  (%), ln (pH)) ont été mesurées pour les 26 essais du plan avec répétition (voir matrice des essais ci-dessous) Chaque essai correspond à une combinaison des 2 paramètres [AMX] et [OG] sur les cinq niveaux de variation. L'ensemble des résultats du plan d'expériences est rassemblé dans le tableau IV-8.

**Tableau –IV-8-**Matrice des expériences du plan composite iso-variant par rotation (factoriel complet  $2^2$ , 4 essais en étoile et 5 essais au centre) avec les valeurs moyennes des trois réponses

N°	[AMX] (mg/L)	[OG] (g/L)	$Y_e$ (%)	ln qe	ln pH
1	20,25	0,72	56,4	2,767	1,275
2	69,75	0,72	40,7	3,499	2,008
3	20,25	1,78	96,3	2,386	1,127
4	69,75	1,78	71,2	3,174	1,084
5	10,00	1,25	100,0	2,096	1,171
6	80,00	1,25	34,6	2,916	1,428
7	45,00	0,50	37,6	3,548	1,406
8	45,00	2,00	78,4	2,891	1,191
9	45,00	1,25	64,8	3,213	1,310
10	45,00	1,25	72,7	3,267	1,201
11	45,00	1,25	64,4	3,075	1,227
12	45,00	1,25	76,4	3,245	1,212
13	45,00	1,25	61,5	3,118	1,166

Les résultats de la matrice précédente sont analysés en utilisant Minitab 17. Les coefficients des modèles polynomiaux sont estimés par régression multiple en utilisant la méthode des moindres carrés. Les effets (linéaires, quadratiques et d'interaction), les erreurs standards, les quantiles de loi

de Student pour le niveau de signification de 0,05 et les P-value correspondantes sont regroupés dans le tableau suivant.

### IV-5-3- Estimation des coefficients des équations de régression

Les valeurs des coefficients dans les équations de régression pour chacune des réponses sont déterminées par minimisation de l'erreur entre les données expérimentales et les modèles sur la base de la méthode des moindres carrés. On rappelle ici, qu'en utilisant la notation matricielle :

$$Y = X A + e$$

Y: vecteur des réponses

X: matrice de calcul des effets

A: vecteur des coefficients

e: vecteur des écarts

Le vecteur de la solution se calcule ainsi par la formule :

$$\hat{A} = (X^t X)^{-1} . X^t Y$$

(X<sup>t</sup>X) : matrice d'information

(X<sup>t</sup>X)<sup>-1</sup> : matrice de dispersion

Ces calculs ont été exécutés par Minitab 17 qui fournit en plus les tests de significations des coefficients ainsi que l'Analyse de la Variance (voir tableaux ci-dessous).

**Tableau IV-9** : Valeurs estimées des coefficients (unités codées) des équations des trois modèles

Réponses → Coefficients↓	Ln (qe (mg/g))		Y (%)		Ln(pH)	
	Coef	Pvalue	Coef	P value	Coef	P value
<b>Cte</b>	3.1837	0.000	67,94	0	1.2232	0,000
<b>[AMX]</b>	0.3350	0,000	-16,67	0,001	1.1316	0,021
<b>[OG]</b>	-0.2044	0,001	-16,03	0,001	-0.1722	0,006
<b>[AMX]*[AMX]</b>	-0.13154	0,000	0,55	0,874*	0.0567	0,271*
<b>[OG]*[OG]</b>	0.0413	0,304*	-4,09	0,258*	0.0562	0,274*
<b>[AMX]*[OG]</b>	0.0141	0,782*	-2,35	0,609*	-0.1938	0,017

\* : coefficient non significatif

**Tableau IV-10** : Coefficients de détermination pour les trois modèles

	ln (qe (mg/g))	Ye(%)	Ln (pH)
<b>R<sup>2</sup></b>	96,70	89,16	88,77
<b>R<sup>2</sup> ajusté</b>	94,34	81,42	72,18
<b>R<sup>2</sup> prévisionnel</b>	84,00	40,70	00,00

- La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student et/ou par le test de Fisher. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de confiance de 95%. Autrement dit, un coefficient est significatif s'il a une **P-value <0,05**, dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse (voir le tableau ci-dessus) et sera supprimé de l'équation de régression.
- Les coefficients ayant des signes positifs contribuent à l'augmentation de la quantité adsorbée et les coefficients à signes négatifs la réduisent.
- Les valeurs faibles des coefficients de corrélation prévisionnels indiquent que ces modèles ne peuvent pas être utilisés pour prévoir les réponses futures.
- La qualité du modèle prédit est évaluée par le coefficient de détermination. Par exemple pour la quantité adsorbée, le modèle de régression permet de retrouver environ 95% des réponses mesurées. Et permet aussi de prévoir 84% des réponses futures.

L'analyse des variances permet de valider l'équation de régression du modèle postulé.

### III-5-4-Analyse des Variances :

Pour vérifier le bon ajustement des modèles et valider chacune des équations de régressions, des tests de Fischer-Snedecor sont effectués. Les résultats de ces tests sont regroupés dans les tables ANOVA suivantes.

**Tableau IV-11**-Analyse de la variance ANOVA pour les trois réponses

#### Réponse Ln (qe)

Source	DF	Adj SS	AdjMS	F-Value	P-Value
Model	5	1,97324	0,394647	40,98	0,000
Linear	2	1,23227	0,616133	63,98	0,000
[AMX]	1	0,89799	0,897993	93,25	0,000
[OG]	1	0,33427	0,334273	34,71	0,001
Square	2	0,74017	0,370085	38,43	0,000
[AMX]*[AMX]	1	0,69211	0,692111	71,87	0,000
[OG]*[OG]	1	0,01185	0,011845	1,23	0,304*
2-Way Interaction	1	0,00080	0,000800	0,08	0,782*
[AMX]*[OG]	1	0,00080	0,000800	0,08	0,782*
Error	7	0,06741	0,009630		
Lack-of-Fit	3	0,03988	0,013292	1,93	0,266
Pure Error	4	0,02753	0,006883		
Total	12	2,0406			

### Rendement Ye (%)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	4425,11	885,02	11,52	0,003
Linear	2	4278,59	2139,30	27,84	0,000
[AMX]	1	2223,61	2223,61	28,94	0,001
[OG]	1	2054,98	2054,98	26,74	0,001
Square	2	124,47	62,24	0,81	0,483*
[AMX]*[AMX]	1	2,07	2,07	0,03	0,874*
[OG]*[OG]	1	116,24	116,24	1,51	0,258*
2-Way Interaction	1	22,05	22,05	0,29	0,609*
[AMX]*[OG]	1	22,05	22,05	0,29	0,609*
Error	7	537,86	76,84		
Lack-of-Fit	3	378,95	126,32	3,18	0,147
Pure Error	4	158,91	39,73		
Total	12	4962,98			

### Ln (pH)

Source	DF	Adj SS	AdjMS	F-Value	P-Value
Model	5	0,56503	0,113005	7,23	0,011
Linear	2	0,37557	0,187786	12,01	0,005
[AMX]	1	0,13848	0,138484	8,86	0,021
[OG]	1	0,23709	0,237087	15,16	0,006
Square	2	0,03921	0,019604	1,25	0,342*
[AMX]*[AMX]	1	0,02234	0,022344	1,43	0,271*
[OG]*[OG]	1	0,02198	0,021978	1,41	0,274*
2-Way Interaction	1	0,15025	0,150247	9,61	0,017
[AMX]*[OG]	1	0,15025	0,150247	9,61	0,017
Error	7	0,10945	0,015636		
Lack-of-Fit	3	0,09812	0,032707	11,55	0,019
Pure Error	4	0,01133	0,002833		
Total	12	0,67448			

Le test de Fischer et de la P-value (<0,05) indique que le modèle quadratique est significatif et adéquat. La valeur de la P-value due au manque d'ajustement supérieure à 0,05 indique que les modèles pour qe et Y ne présentent pas de biais alors que le modèle pour le pH manque d'ajustement (p value <0,05). Il doit donc être utilisé avec prudence comme première approximation.

Ces résultats sont confirmés par la comparaison des réponses prédites par les modèles et celles mesurées (obtenues expérimentalement) (résultats en annexe).

L'examen des tables de l'ANOVA permet aussi de vérifier la validation des équations des 3 modèles. Les P-valeurs correspondantes sont toutes inférieures à 0,05, ce qui permet d'avancer que les modèles choisis sont bien adaptés pour rendre compte de la variation de chacune des réponses en fonction des paramètres opératoires : [AMX], [GO].

Après suppression des coefficients non significatifs des trois modèles, on recalcule les nouveaux coefficients des modèles et les tables ANOVA correspondantes (voir annexe). Les nouveaux

coefficients de corrélation et les nouvelles tables de l'Analyse de Variance sont donnés en annexe.

Les équations des modèles retenues (avec les variables réelles) sont alors données par :

$$\ln(q_e) = 2,024 + 0,06068 [\text{AMX}] - 0,3854 [\text{OG}] - 0,000524 [\text{AMX}][\text{OG}].$$

$$Y_e (\%) = 58,30 - 0,674 [\text{AMX}] + 30,22 [\text{OG}].$$

$$\ln(\text{pH}) = 0,629 + 0,02377 [\text{AMX}] + 0,340 [\text{OG}] - 0,01477 [\text{AMX}][\text{OG}].$$

### IV-5-5-Tracé des courbes des iso-réponses

Les courbes de contour suivantes sont tracées par exploitation des équations de régression ci-dessus. De l'observation de ces courbes, il est facile de délimiter les zones de variation optimale de ces réponses.

Sur ces graphes, les zones en vert foncé correspondent aux valeurs maximales des réponses alors que les zones en bleu foncé aux valeurs minimales. Les lignes de contour parallèles pour la réponse de  $Y_e\%$  indiquent que cette réponse évolue linéairement avec les deux paramètres opératoires et qu'il n'existe aucune interaction entre les deux variables.

On remarque aussi que la quantité adsorbée la plus élevée d'AMX ( $\ln(q_e) > 3.58$  c.-à-d ;  $q_e = 36$  (mg/g) peut être obtenue pour les faibles teneurs en OG et des concentrations en AMX proches de 55 à 60 mg/L. Le rendement d'élimination d'AMX  $Y_e$  (%) est au contraire sera d'autant plus élevé pour les suspensions concentrées en OG et pour les solutions diluées en AMX. Et pour avoir un pH final basique il faut mieux travailler à une concentration d'amoxicilline la plus élevée et la concentration d'oxyde de graphène minimale.

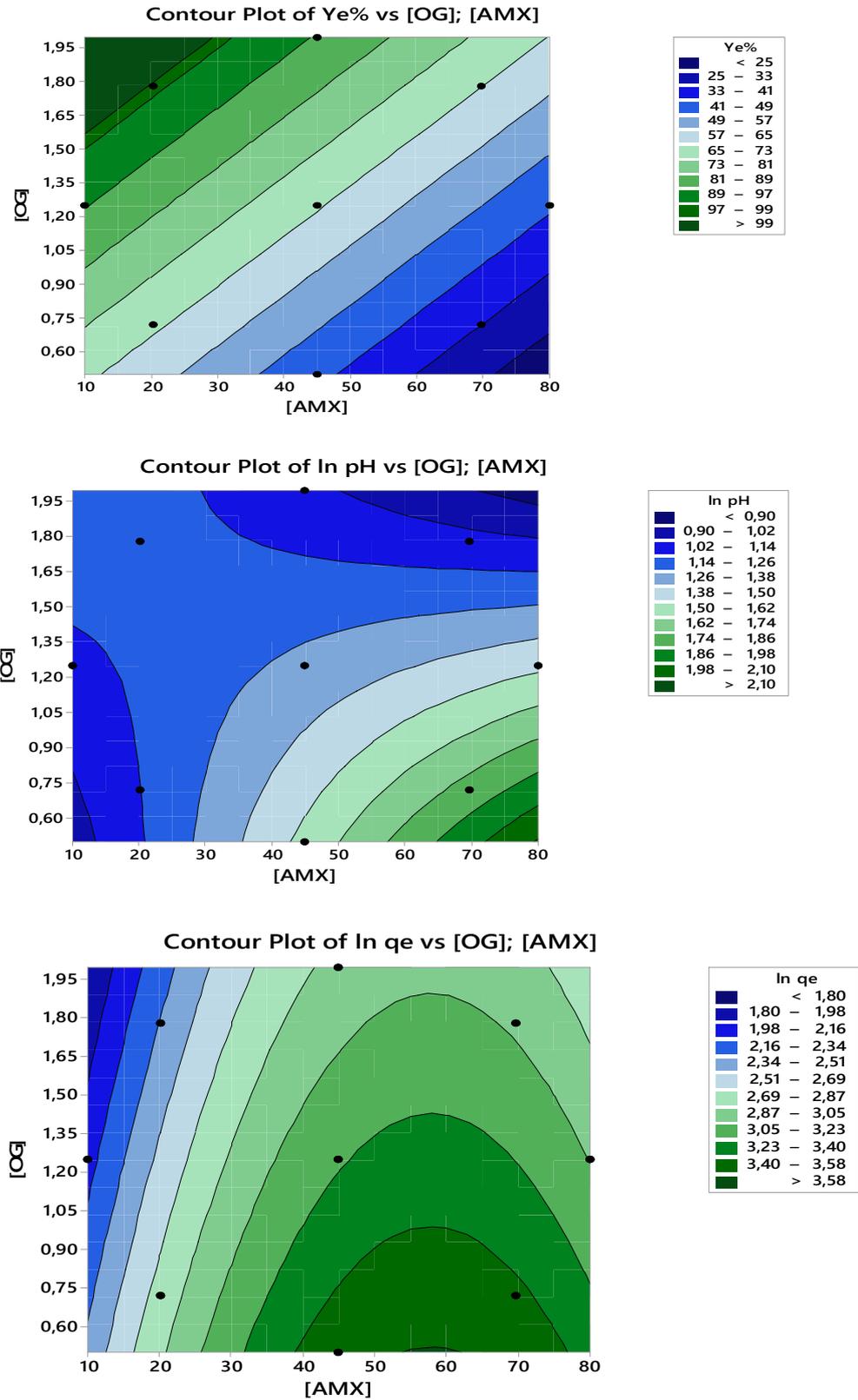


Figure-IV-9 : Les courbes de contour pour les trois réponses

### IV-5-6-Diagrammes des effets principaux et d'interaction

#### a- effets principaux

Sur la figure III-3-a sont tracés les diagrammes des effets principaux des trois réponses calculées grâce aux valeurs moyennes des mesures expérimentales.

De façon générale, l'effet de l'AMX est négatif sur le rendement alors qu'il est positif sur la quantité adsorbée et sur le pH. Ainsi, on observe la diminution du rendement (valeur moyenne des mesures) avec l'accroissement de la teneur en AMX en solution. Le contraire est observé, pour les autres réponses. D'un autre côté, le signe du coefficient de l'OG est positif pour le rendement alors qu'il est négatif pour les deux autres réponses. Ainsi pour assurer une grande quantité adsorbée sur l'OG, il faut privilégier les faibles concentrations des suspensions d'OG. Par ailleurs, la quantité adsorbée passe par un maximum en fonction de la concentration d'amoxicilline aux environs de 70 mg/L.

Donc le meilleur rendement est obtenu lorsqu'on travaille avec des concentrations faibles d'AMX et une concentration d'OG élevée.

Le pH de la solution diminue avec l'augmentation de la concentration de l'OG. Cela est peut-être lié au pH de surface des particules, qui, modifient le pH de la solution si leur quantité est suffisamment élevée.

#### b- Effets d'interaction

Sur la figure (III-3-b) on a rassemblé les courbes donnant les effets d'interaction entre la concentration de l'amoxicilline et l'oxyde graphène sur les différentes réponses. De l'examen de ces diagrammes, il ressort que seul le pH est dépendant de l'interaction AMX-OG. Rappelons aussi que le signe du coefficient (unité codée) correspondant à cette interaction est négatif. Ainsi pour obtenir une solution à pH basique, par exemple, la concentration de l'AMX doit être concentrée et la teneur en OG faible. Sur les diagrammes des deux autres réponses, le parallélisme des lignes est synonyme de l'inexistence d'interaction. Le choix de la teneur en AMX (ou en OG) ne dépend pas de la valeur prise par le deuxième paramètre.

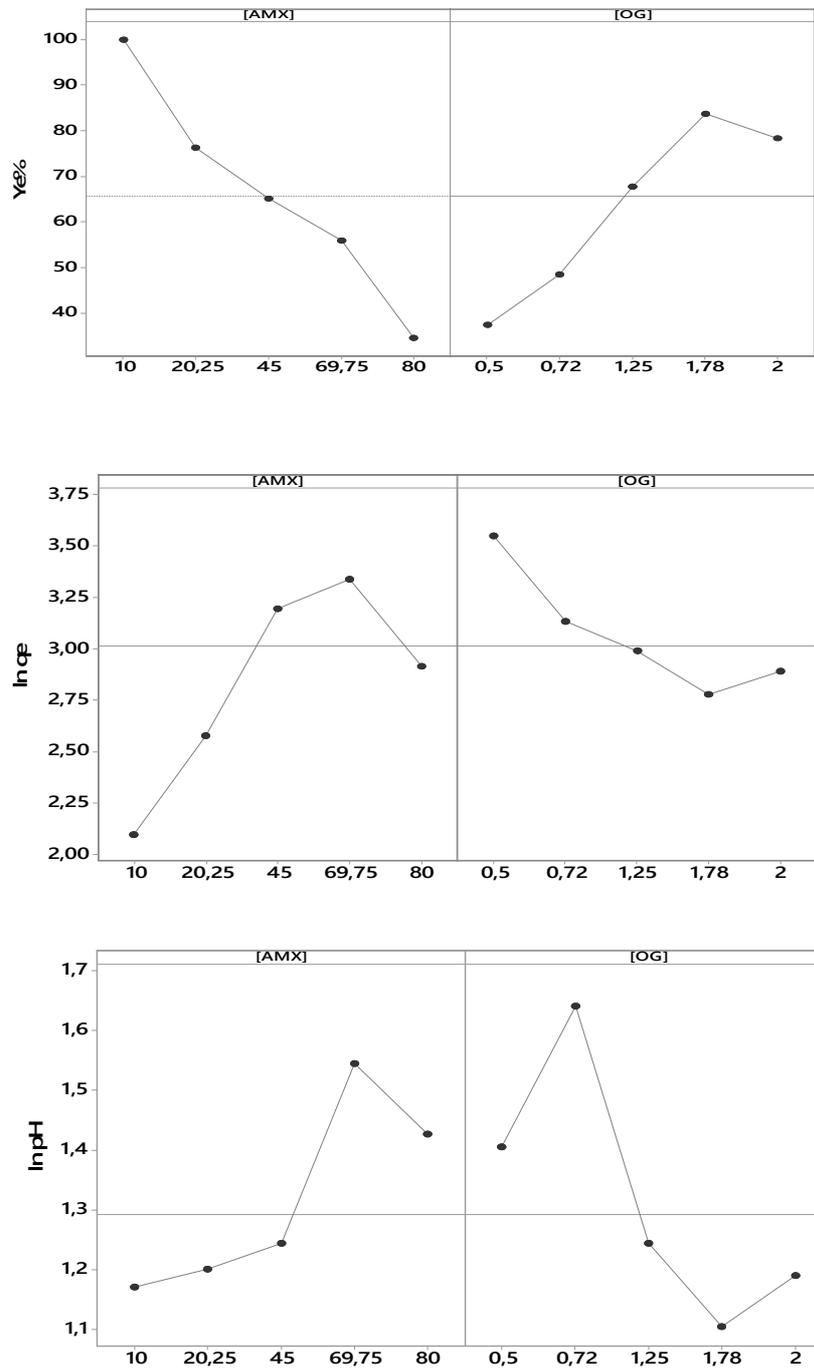


Figure IV-10-a –Diagrammes des effets principaux pour les trois réponses

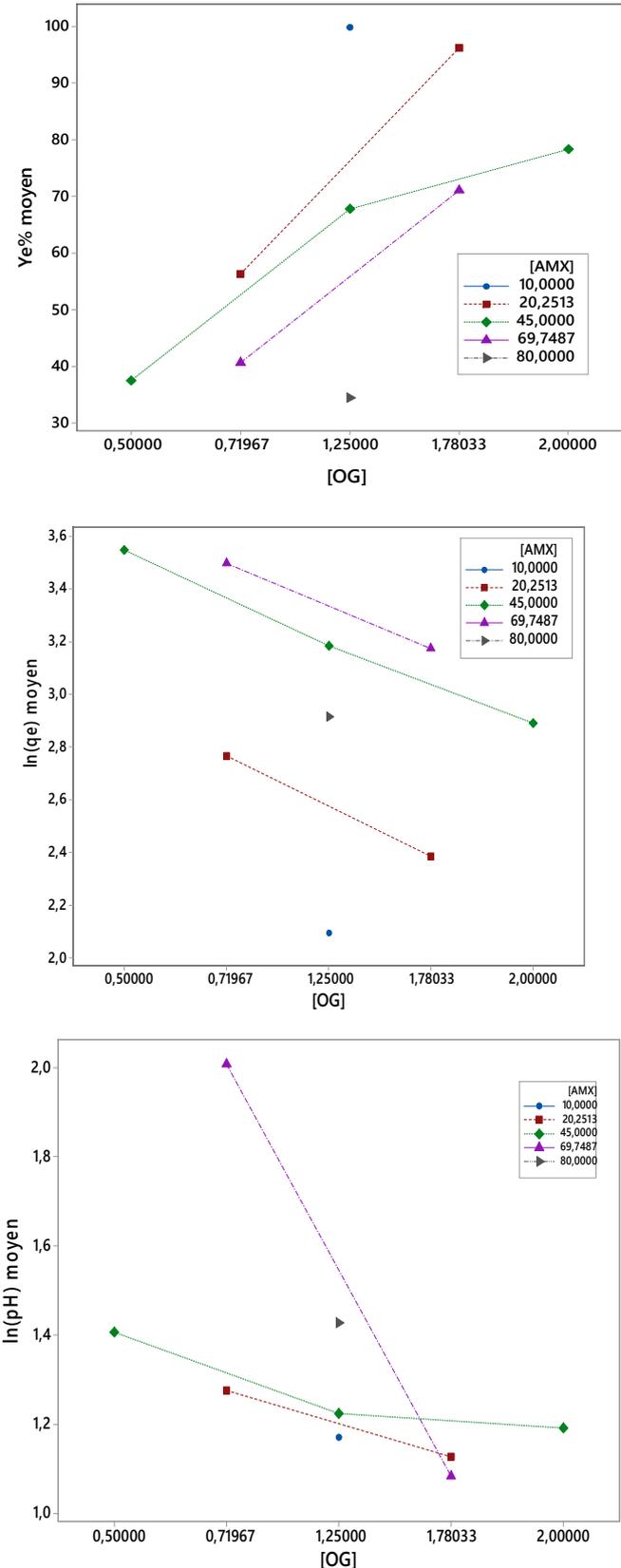


Figure IV-10-b –Diagrammes des effets d’interaction pour les trois réponses

### IV-5-7-Optimisation

D'après ce qui précède, la quantité adsorbée d'AMX est meilleure lorsque la concentration de la suspension est minimale et la teneur en AMX est maximale. D'un autre, coté, de ce qui précède, le pH de la solution évolue aussi en fonction de ces deux paramètres. Or il est toujours souhaitable de travailler à pH neutre et dans le cas du procédé d'adsorption de l'AMX sur l'OG, il s'avère que le pH basique est plus adapté. Dans ce cas, l'optimisation consiste à maximiser le pH et la quantité éliminée. Les valeurs optimales des paramètres qui garantissent une quantité adsorbée maximale de l'ordre de  $\ln(q_e)=3.4596$  soit  $q_e=31.8$  mg de l'AMX par g de l'OG et  $\ln(\text{pH}) = 2.006$  soit  $\text{pH}=7.43$ . Le Rendement correspondant à ces paramètres opératoires :

$$[\text{AMX}]_{\text{opt}}=73,636 \text{ mg/L}$$

$$[\text{OG}]_{\text{opt}}= 0,5\text{g/L}$$

Est donné par l'équation de régression :  $Y_e (\%) = 58,30 - 0,674 *73,636 + 30,22*0,5=23,78\%$

### Conclusion générale :

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations de nombreux états, d'une part pour la potabilisation de l'eau, d'autre part pour la décontamination des effluents industriels et urbains chargés en polluants pharmaceutique.

L'objectif de notre travail est d'étudier le procédé photo catalytique de traitement des eaux contenant un polluant d'origine pharmaceutique. Le choix de la molécule modèle : l'Amoxicilline (AMX) est dicté par le fait que de plus en plus, cet antibiotique couramment consommé se retrouve dans les eaux. Il fait partie des polluants anthropiques dits émergents occasionnant des dégâts tant sur la santé humaine, la flore ou la faune.

En premier lieu ; nous avons réalisé la synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode d'Hummers modifiée.

Deuxièmement, on a utilisé ce dernier afin d'étudier l'effet du dopage du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par l'OG sur le rendement de la Photocatalyse de l'AMX en présence de la lumière solaire et dans les conditions ambiantes.

Les tests de la Photocatalyse ont montré que le catalyseur dopé avec 75% en masse d'OG a une meilleure efficacité pour la dégradation de l'AMX, un rendement maximal est enregistré au bout 120 min de temps de contact de solution avec la suspension catalytique, Ce résultat a orienté le travail et on s'est ensuite focalisé sur la capacité de l'OG seul utilisé dans un procédé d'adsorption.

Une modélisation par la méthode des surfaces de réponse (MSR) de procédé réalisé en batch pour différentes teneurs de la solution en AMX et pour différentes quantités d'adsorbant a permis de tirer les conclusions suivantes :

- la quantité adsorbée d'AMX est meilleure lorsque la concentration de la suspension est minimale et la teneur en AMX est maximale.
- Le meilleur rendement d'adsorption est obtenu lorsqu'on travaille avec des concentrations faibles d'AMX et une concentration d'OG élevée.
- D'un autre côté, le pH de la solution évolue aussi en fonction de ces deux paramètres, il diminue avec l'augmentation de la concentration de l'OG. Cela est peut-être lié au pH de surface des particules, qui, modifie le pH de la solution si leur quantité est suffisamment élevée.

## Conclusion Générale

L'adsorption d'AMX a été étudiée cinétiquement et thermodynamiquement et s'est avérée que ce procédé est exothermique, spontané et que cette adsorption est physique. Les modèles de la cinétique de 2<sup>nd</sup> ordre est le mieux adapté pour la simulation de l'évolution temporelle de la concentration résiduelle de l'AMX.

## Références bibliographiques

- [1] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Ángeles Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez *Chemosphere*, 93, p. 1268, (2013).
- [2] H. R. Pouretedal, N. Sadegh *J. Water Process Eng.*, 1, p. 64, (2014).
- [3] Z. Aksu, O. Tunc *Process Biochem.* 40, p. 831, (2005).
- [4] C. Jung, A. Son, N. Her, K. Zoh, J. Cho, Y. Yoon *J. Ind. Eng. Chem*, 27, p. 1, (2015).
- [5] S. X. Zha, Y. Zhou, X. Jin, Z. Chen *J. Environ. Manag*, 129, p. 569, (2013).
- [6] M. Buchalska, M. Surówka, J. Hämäläinen, T. Iivonen, M. Leskelä, W. Macyk, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films on Si support prepared by atomic layer deposition, *Catalysis Today* 252, 14–19, (2015).
- [7] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photo minéralisation du bnaphtol en présence de TiO<sub>2</sub>, *Comptes Rendus Chimie* 10, 187-19, (2007).
- [8] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S. M. Shah, X. Su *J. Colloid Interface Sci.*, 368, p. 540, (2012)
- [9] C. Wang, H. Li, S. Liao, H. Zheng, Z. Wang, B. Pan, B. Xing *Carbon*, 65, p. 243, (2013).
- [10] H. Chen, B. Gao, H. Li *J. Hazard. Mater.*, 282, p. 2, (2015).
- [11] K. Benmeziane, S. Lehlali, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. Thèse de master, (2017).
- [12] <http://www.eausecours.org/pollution-eau>.
- [13] <http://www.safewater.org/french-fact-sheets/2017/2/14/pollution-eau>.
- [14] Safarik, L. Moussous, Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO<sub>2</sub>, Mémoire de master, Université de Bejaia, (2016).

## Références bibliographiques

- [15] Kummerer, K. Pharmaceuticals in the environment-Sources, Fate, Effects, and Risk, Second ed.; Springer: Berlin Heidelberg, (2004).
- [16] Ternes, T. In Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues Daughton, C., Ed.; American Chemical Society: Washington D. C, pp 39-54, (2001).
- [17] Daughton, C. G. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 12, 1067-1076, (2001).
- [18] Joss, A.; Andersen, H.; Ternes, T.; Richle, P. R.; Siegrist, H. Environmental Science & Technology, 38, 3047-3055, 2004.
- [19] Joss, A.; Keller, E.; Alder, A. C.; Gobel, A.; McArdell, C. S.; Ternes, T.; Siegrist, H. Water Research, 39, 3139-3152, 2005.
- [20] Petrovic, M.; Gonzalez, S.; Barcelo, D. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 22, 685-696, (2003).
- [21] Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Kratz, K. L. Science of the Total Environment, 225, 109-118, (1999).
- [22] A. Marzo, L. Dal Bo, Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications, J. Chromatogr. A. 812 (1998) 17–34. doi :10.1016/S0021-9673(98)00282-9.
- [23] M.J. CAPDEVILLE, Etudes des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits « émergents » dans les systèmes aquatiques, Thèse dirigée par Dr Hélène BUDZINSKI EPOC-LPTC, UMR 5805 CNRS, L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, (2011).
- [24] W. Xu, G. Zhang, S. Zou, X. Li, Y. Liu, Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, Environ. Pollut. 145 (2007) 672–679. doi: 10.1016/j.envpol.2006.05.038.
- [25] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices –A review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 2304–2347. Doi :10.1016/j.jenvman.2011.05.023.

## Références bibliographiques

- [26] “Amoxicilline : risque de rupture de stock de toutes les formes injectables de ces Médicaments – Point d’Information”, 23/05/2013
- [27] D. Bernier, Etude et modélisation de la cinétique orale de l’amoxicilline chez le porcelet sevré, mémoire présenté à la faculté de médecine vétérinaire en vue de l’obtention du grade de maitre en science vétérinaire, Université de Montréal (Canada), (2008).
- [28] C. Bisson-Boutelliez, Desulfobriospp. Dans la maladie parodontale : Interactions avec les cellules épithéliales KB et activité de l’amoxicilline libre ou complexée sur ses formes extracellulaires et intracellulaires., Thèse de docteur de l’université Henri Poincaré, Nancy-1, (2009).
- [29] Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary, in Pharmaceuticals in the Environment, K. Kümmerer, Editor, Springer Berlin Heidelberg. p. 3-21, (2008).
- [30] Kümmerer, K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. Chemosphere, **45**(6-7): p. 957-969, (2001).
- [31] Thomas, H., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters, **131**(1-2): p. 5-17, (2002).
- [32] Al-Ahmad, A., F.D. Daschner, and K. Kümmerer, Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **37**(2): p. 158-163, (1999).
- [33] Kümmerer, K., A. Al-Ahmad, and V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. Chemosphere, **40**(7): p. 701-710, (2000).
- [34] Fent, K., A.A. Weston, and D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology, **76**(2): p. 122-159, (2006).
- [35] IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 2011

## Références bibliographiques

5, May, 2011]; Available from: <http://monographs.iarc.fr/>.

[36] Daughton, C.G. and T.A. Ternes, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? Environmental Health Perspectives, **107** : p. 907-938, (1999).

[37] Verlicchi, P. Journal of Hydrology, 389, 426-428, 2010.

[38] M. Dorsaf, Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226 Institut des Chimiques de Rennes Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, et à l'unité CENAD de l'INSAT à Tunis. Thèse de doctorat, Université de Rennes, (2015).

[39] M.A. Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Université Mohamed Khaider – Biskra, (2014).

[40] [WWW.Wikipedia](http://www.wikipedia.org)

[41] N. Boudra, H. Hacheche, Synthèse et caractérisation de l'oxyde du graphène, mémoire de master, université de Béjaia, (2018).

[42] Cai, W., Piner, R. D., Stadermann, F. J., Park, S., Shaibat, M. A., Ishii, Y., Stoller, M.. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of <sup>13</sup>C-Labeled Graphite Oxide. Science, 321(5897), 1815-1817, (2008).

[43] W, S., Hummers et R. E. Offeman, Préparation of Graphite Oxide, Journal of the American Chemical Society, vol. 80(6) : p. 1339, (1958).

[44] S, Chergui, Fabrication et biofonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux, mémoire représenté comme exigence partielle de la maîtrise en biochimie, Université du Québec à Montréal, 2018.

[45] Hofmann, U. et Holst, R. Über Die Säurenatur Und Die Methylierung Von Graphitoxyd. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A And B Series), 72 (4), 754-771, (1939).

[46] Nakajima, T., Mabuchi, A. Et Hagiwara, R. A New Structure Model of Graphite Oxide. Carbon, 26(3), 357-361, (1998).

[47] Lerf, A., He, H., Forster, M. Et Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. The Journal of Physical Chemistry B, 102(23), 4477-4482.

## Références bibliographiques

- [48] H.e. a. Heyong ,K. Jacek et al, A new structural model for graphite oxide,Chemical physics Letters,vol.287(2-1),pp,53-56,(1998).
- [49] Eda, G., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Kim, H. et Chhowalla, M. Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide. The Journal of Physical Chemistry C, 113(35), 15768-157(2009).
- [50] Li, S.-S., Tu, K.-H., Lin, C.-C., Chen, C.-W. et Chhowalla, M.Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells. ACS Nano, 4(6), 3169-3174(2010).
- [51] Montes-Navajas, P., Asenjo, N. G., Santamaría, R., Menendez, R., Corma, A. et García, H. Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions. Langmuir, 29(44), 13443-13448, (2013).
- [52] Bissessur, R. et Scully, S. F. Intercalation of Solid Polymer Electrolytes into Graphite Oxide. Solid State Ionics, 178(11), 877-882, (2007).
- [53] Compton, O. C. et Nguyen, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. Small, 6(6), 711-723, (2010).
- [54] Park, S. et Ruoff, R. S. Chemical Methods for The Production of Graphenes. Nature Nanotechnology, 4(4), 217-224, (2009).
- [55] Kim, F., Cote, L. J. et Huang, J. Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly. Advanced Materials, 22(17), 1954-1958, (2010).
- [56] Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X. et Dai, H.Pegylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. Journal of The American Chemical Society, 130(33), 10876-10877, (2008).
- [57] Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J. T., Goodwin, A., Zaric, S. et Dai, H. Nano-Graphene Oxide F for Cellular Imaging and Drug Delivery. Nano Research, 1(3), 203-212, (2008).
- [58] Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J. et Lin, Y. Graphene and Graphene Oxide: Biofunctionalization and Applications in Biotechnology. Trends in Biotechnology, 29(5), 205-212, (2011).

## Références bibliographiques

- [59] Chen, J.-L., Yan, X.-P., Meng, K. et Wang, S.-F. Graphene Oxide Based Photoinduced Charge Transfer Label-Free Near-Infrared Fluorescent Biosensor for Dopamine. *Analytical Chemistry*, 83(22), 8787-8793, (2011).
- [60] Jung, J. H., Cheon, D. S., Liu, F., Lee, K. B. et Seo, T. S. A Graphene Oxide Based Immuno-Biosensor for Pathogen Detection. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(33), 5708-5711, (2010).
- [61] I. Bouaziz Karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2014).
- [62] W. Xiong, G. Zeng, Z. Yang, Y. Zhou, C. Zhanga, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, J. Wan, C. Zhou, R. Xu, X. Li, Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent.
- [63] N. Bougdah, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Skikda, 2016. *Science of the Total Environment*, 627, 235–244, (2018).
- [64] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale. Thèse doctorat, Université de Bejaia, (2012).
- [65] A. Benamora, Élimination photolytique et photocatalytique de la diéthylènetriamine en solution aqueuse, Mémoire de master, Université Abou Bakr Belkaid–Tlemcen, (2015).
- [66] F. Zaviska, P. Drogué, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Journal of Water Science*, 535-56422, (2009).
- [67] N. Khellaf, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène, Pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1, (2018).
- [68] H. le Roux and L. Glasser, *J. Mater. Chem.* 7, 843 (1997).
- [69] N.S Lewis, M.L Rosenbluth, *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, Serpone N., Pelizzetti E. éd., Wiley Interscience: New York, p. 99, (1989).

## Références bibliographiques

- [70] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1 (2008).
- [71] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, *Water Res.* 44, 2997 (2010).
- [72] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, *Catal. Today* 147, 1 (2009).
- [73] M. I. Litter, *Appl. Catal. B Environ.* 23, 89 (1999).
- [74] A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, and J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 193, 193 (2008).
- [75] M.A.Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants( charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Université Mohamed Khaider –Biskra, (2014) .
- [76] N.J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse Université de Toulouse (2010).
- [77] R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, ed. Academic press, London, (1978).
- [78] G. M.Walker, Y.S.Al-Degs, M.I.El-Barghothi, A.A.Issa, M.A.Khraisheh, «Sorptions of Zn(II), Pb(II) and (Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies», *Waterresearch*, 40, p(2645-2658),(2006).
- [79] S. Meski, « Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques », Mémoire de Magister, Université de Béjaia, Algérie (2007).
- [80] C.ManoleCreangă, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)», Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse,France( 2007).
- [81] C. E. Chitour, « physico-chimie des surfaces : adsorption gaz-solide et liquide-solide », 2<sup>ème</sup> éd. OPU, (2004).
- [82] F. Al Mardini, « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux.Effet compétiteur des matières organiques naturelles», Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France(2008).

## Références bibliographiques

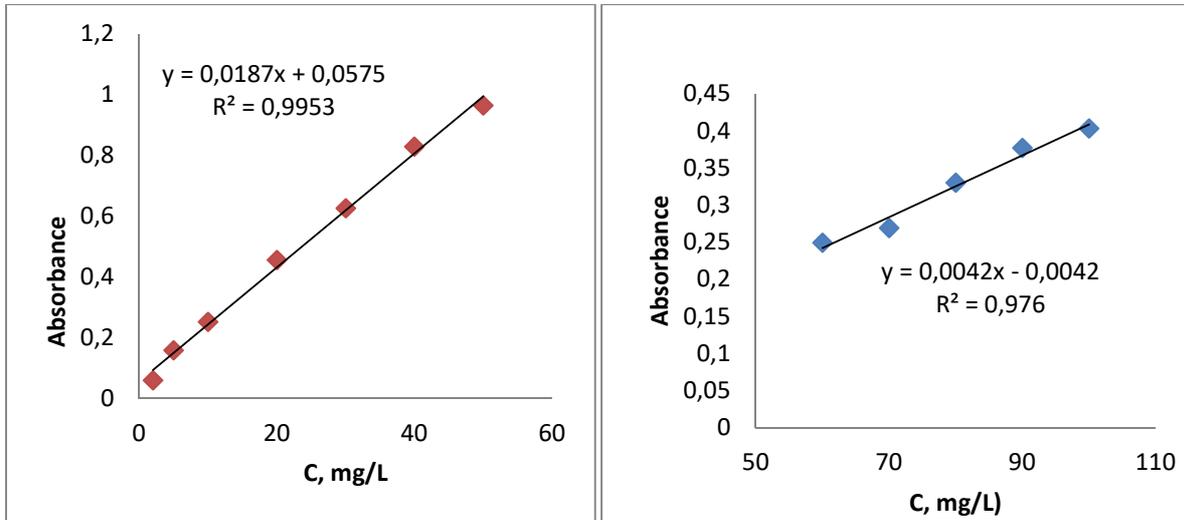
- [83] J. Faucher « Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique Floue » Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2006).
- [84] J. Goupy « Introduction aux plans d'expériences » 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (2001).
- [85] Ž.R. Lazič «Design of experiments in chemical engineering » Wiley-VCH Verlag, (2004).
- [86] A. Jiju, « Design of experiments for engineers and scientists » Elsevier Science and Technology Books, (2003).
- [87] C. Douglas, M. Montgomery «Design and Analysis of Experiments» Fifth Edition, John Wiley and Sons (2001).
- [88] G. Sado, M.C. Sado « Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance Qualité » Afnor, (2000).
- [89] J.Goupy« Plans d'expériences pour surface de réponse » Dunod, Paris, (1999).
- [90]N.Hamaidi ,Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un Réacteur batch par les plans d'expériences, thèse de doctorant, université de Bejaia (2012).
- [91] R. H. Perry's, D. Green « Perry's chemical engineer's handbook » 6<sup>ème</sup> édition, (1984).
- [92] F.Oughlis , Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe , mémoire de magister, université de Bejaia, (2006).
- [93] Montes-Navajas, P.Asenjo, N. G., Santamaría .R., Menendez. R., Corma, A. et H, García, Surface Area Measurement of Graphène Oxide in Aqueous Solutions. Langmuir, 29(44), 13443-13448, (2013).
- [94] U.Lafont, oxyde de Titane : mésoporeux : synthèse , caractérisation et modification de surface .Matériaux, Université Montpellier II, sciences technique de Languedoc, (2003)
- [95] O.Kerkez-Kuyumcu,A .S.Bayazit,M.A.Salam,Elimination d'antibiotique d'amoxicilline d'une solution aqueuse à l'aide de nanoplaquette de graphène modifié magnétiquement ,journal de l'industrie chimique industrielle et l'ingenierie, (2016).

## Références bibliographiques

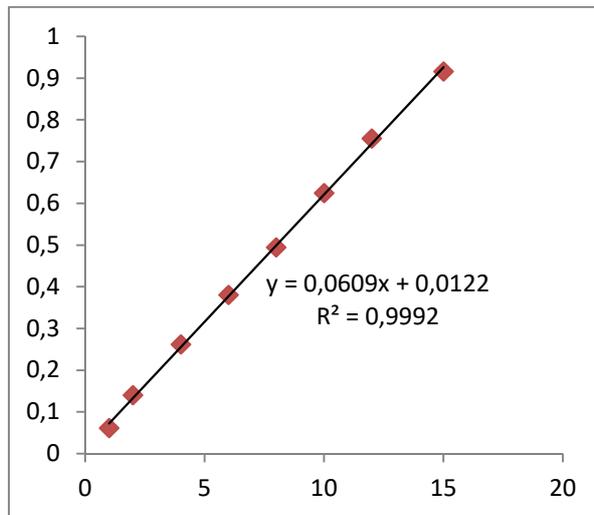
---

## Références bibliographiques

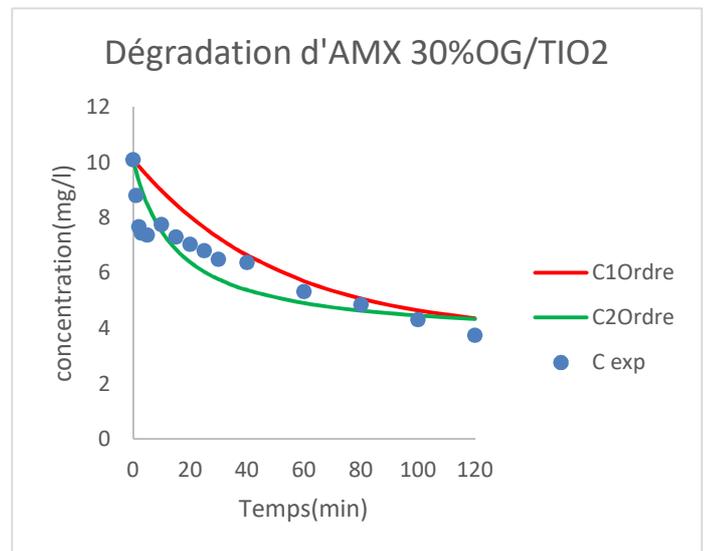
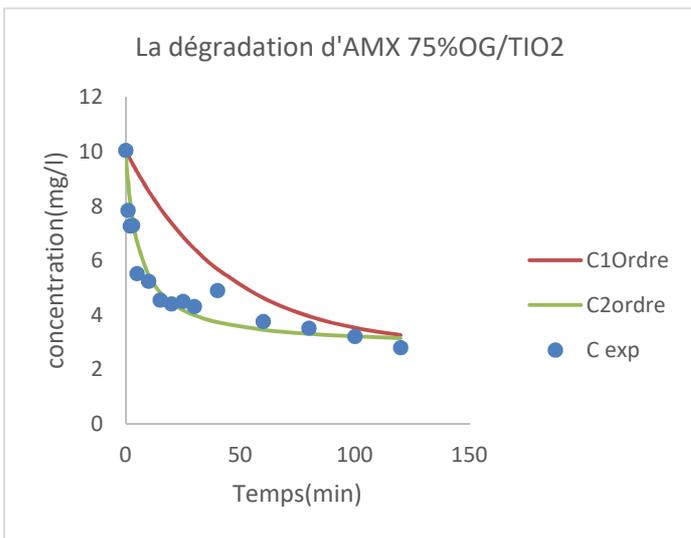
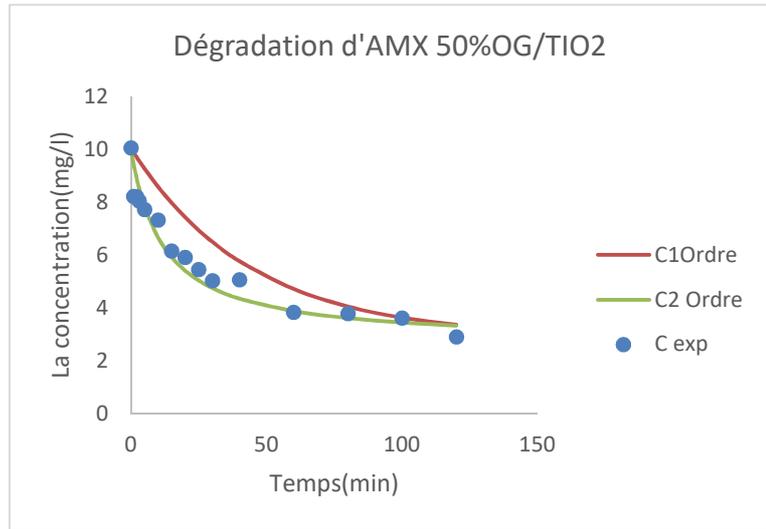
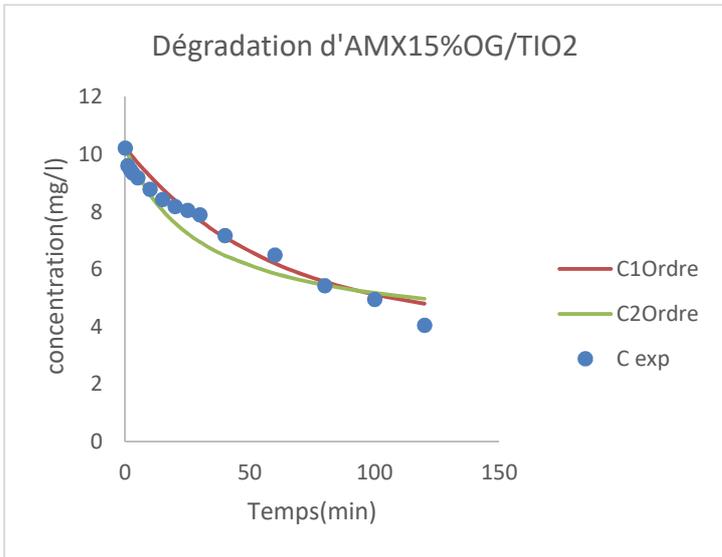
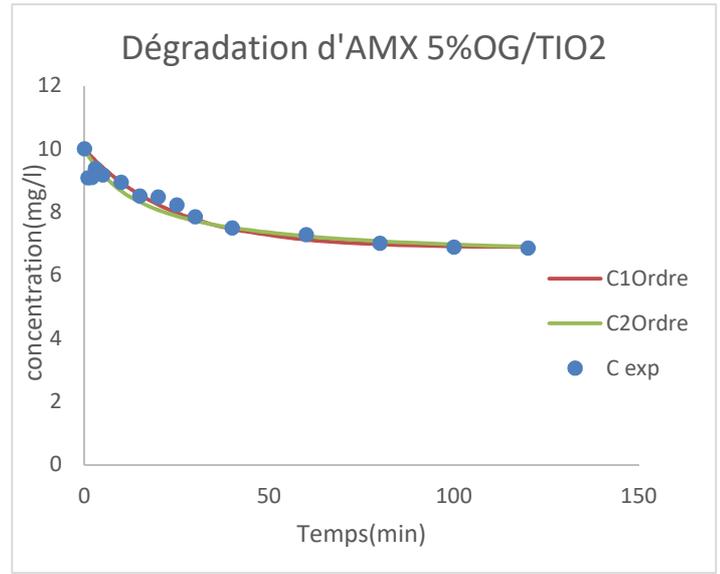
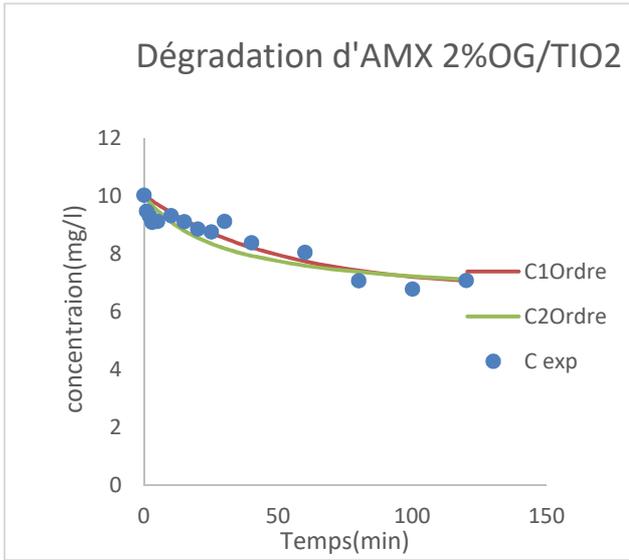
---

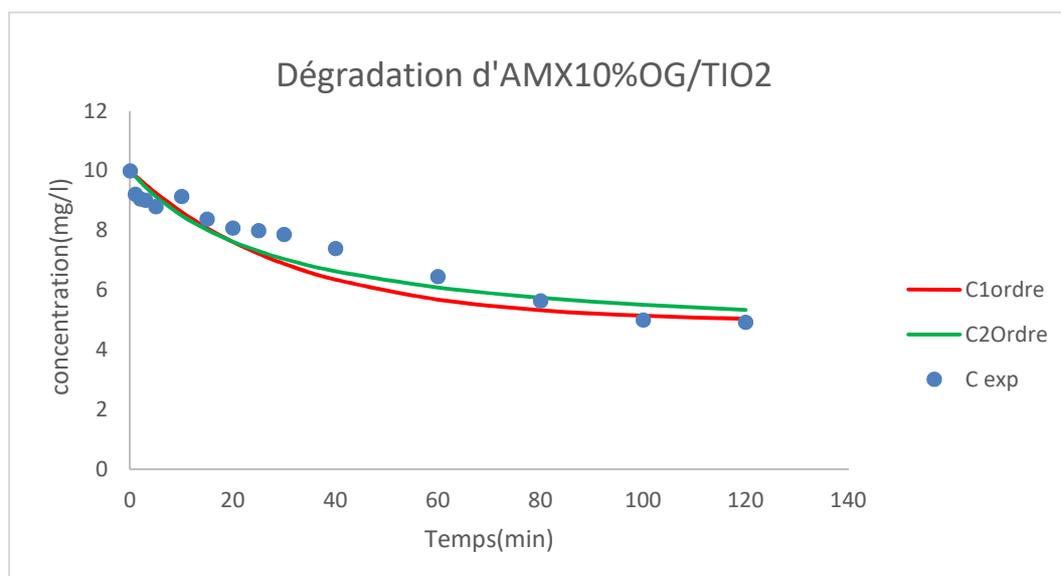


**Figure (A-1) :** courbes d'étalonnage de l'amoxicilline à pH= 8 (à) Spectrophomètre1 et (à) spectrophotomètre 2



**Figure (A-3) :** courbe d'étalonnage de l'amoxicilline à pH=4.





**Figure (A-4) :** modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique à différents pourcentages d’OG dans le TiO2

**Tableau (A-1) :** Donné cinétique premier ordre avec Excel d’adsorption

<b>qexp</b>	<b>qe ppo</b>	<b>K1</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
15,911	10,496	0,027	0,9246	5,1189
33,0687831	39,1865	0,013	0,8063	18,1447
10,8669109	3,2155	0,021	0,9625	0,8324
23,8995776	22,0431	0,368	0,9999	1,6473
8,13098192	2,1771	0,031	0,7649	5,6753
18,4733825	18,6342	0,118	0,5616	0,1374
34,7413004	20,6765	0,023	0,9077	14,0802
18,0082418	8,5677	0,02	0,8293	9,3994
24,8582063	11,4158	0,034	0,9167	12 ,5426
26,2318327	14,3967	0,042	0,918	11,6994
21,6567973	11,3248	0,045	0,9246	9,9053
25,6494817	9,7376	0,052	0,8827	15,0697
22,6068336	15,2076	0,047	0,9776	5,6726

**Tableau (A-2) : Donnée cinétique de seconde ordre avec Excel d'adsorption**

<b>qe exp</b>	<b>K2</b>	<b>qe PSO</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
15,911	0,0063	16,3934	0,9712	1,2175
33,0687831	0,0034	37,0370	0,8889	5,3551
10,8669109	0,0502	10,6382	0,9625	0,8324
23,8995776	0,0525	24,3902	0,9999	1,6493
8,13098192	0,0745	8,13	0,9968	0,188
18,4733825	0,7901	20	0,5616	7,995
34,7413004	0,0037	35,7142	0,9921	15,2997
18,0082418	0,0123	17,5438	0,9686	1,4728
24,8582063	0,0109	25,641	0,9934	1,1598
26,2318327	0,0091	27,027	0,9907	1,2767
21,6567973	0,0131	22,2222	0,9983	0,4997
25,6494817	0,0178	26,3157	0,998	0,637
22,6068336	0,0039	24,1545	0,9776	1,7719

**Tableau (A-3) : Donnée de la cinétique diffusion intra particulaire avec Excel d'adsorption**

<b>Kd</b>	<b>c</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
1,633	1,692	0,836
2,668	10,322	0,727
0,634	5,319	0,596
1,549	12,17	0,503
0,502	4,009	0,571
1,73	4,45	0,733
2,289	3,182	0,915
0,057	0,263	0,992
1,668	3,918	0,866
1,976	9,208	0,764
1,746	6,992	0,735
1,484	7,952	0,743
0,027	3,787	0,879

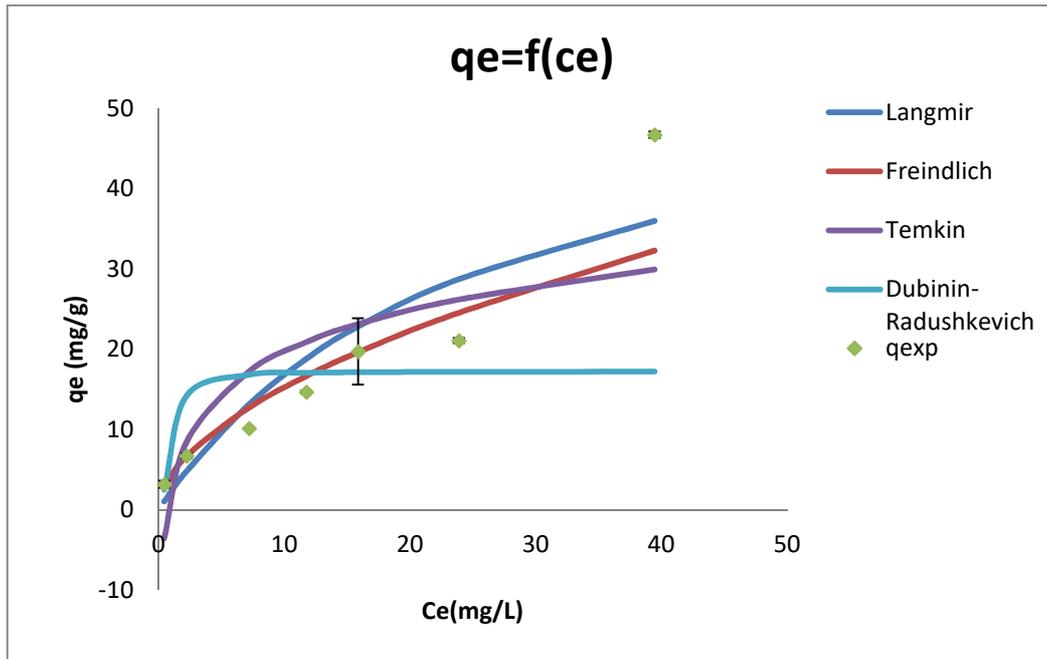
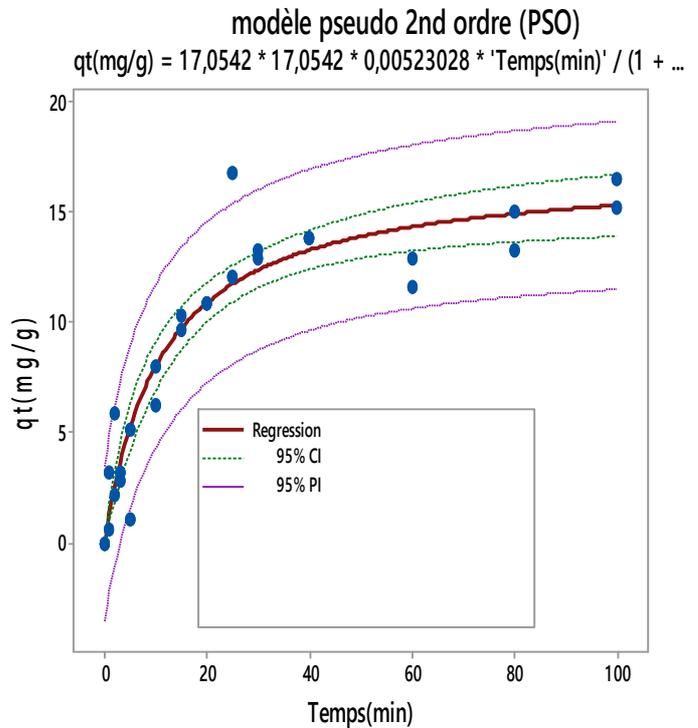
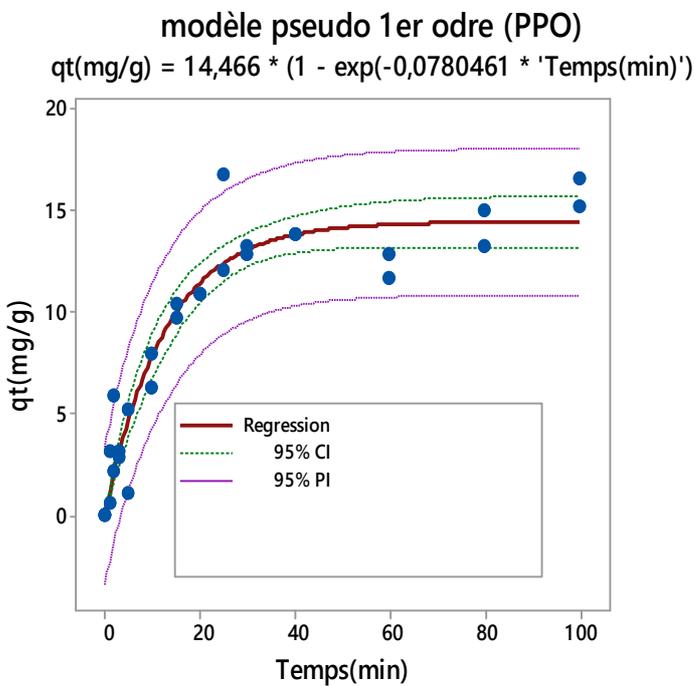


Figure (A-5) : Isotherme d'équilibre pour les différents modèles à T=45°C, pH= 8.

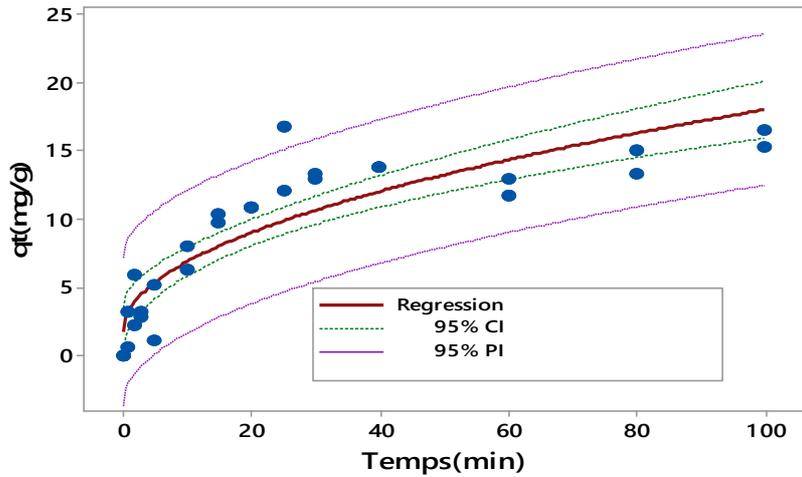
### Régression non linéaire de la cinétique par logiciel Minitab

#### 1<sup>er</sup> expérience



## modèle de Weber et Morritz(diffusion intraparticulaire)

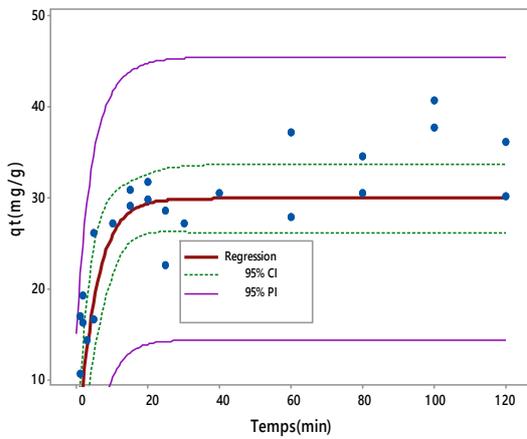
$$qt(\text{mg/g}) = 1,63296 * \text{'Temps(min)'} ^{0,5} + 1,69268$$



## 2<sup>ème</sup> expérience

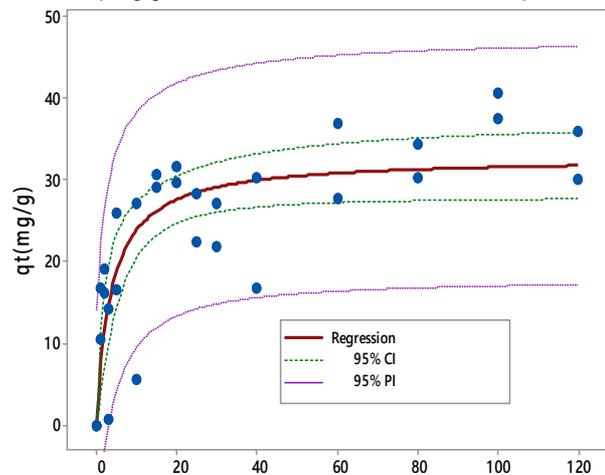
### modèle pseudo 1 er ordre (PPO)

$$qt(\text{mg/g}) = 29,8391 * (1 - \exp(-0,198778 * \text{'Temps(min)'}))$$



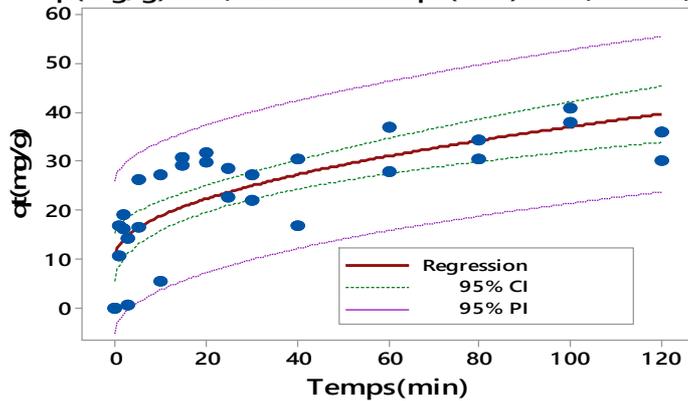
### modèle pseudo 2nd ordre (PSO)

$$qt(\text{mg/g}) = 32,8319 * 32,8319 * 0,00815818 * \text{'Temps(min)'} / (1 + ...)$$



## modèle de Weber et Morritz(diffusion intraparticulaire)

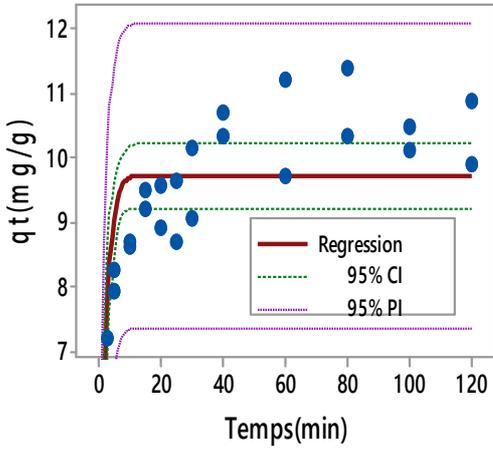
$$qt(\text{mg/g}) = 2,66878 * \text{'Temps(min)'} ^{0,5} + 10,3223$$



**3<sup>ème</sup> expérience**

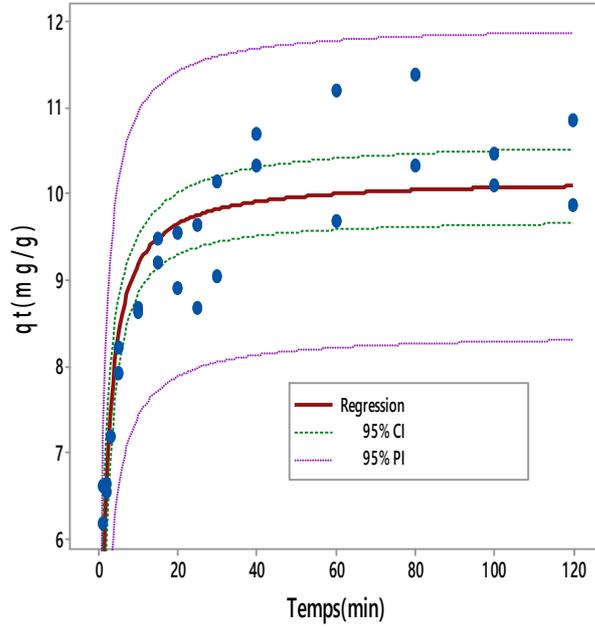
**Modèle pseudo premier ordre**

$$q_t(\text{mg/g}) = 9,72664 * (1 - \exp(-0,547762 * \text{'Temps(min)'}))$$



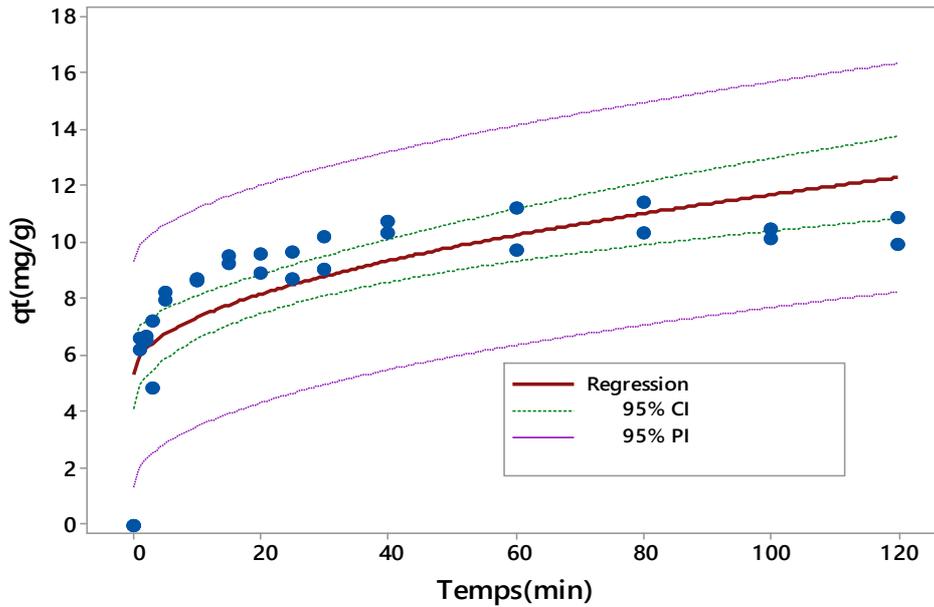
**Modèle pseudo seconde ordre**

$$q_t(\text{mg/g}) = 10,1923 * 10,1923 * 0,0896311 * \text{'Temps(min)'} / (1 + ...)$$



**Modèle Weber et Moritz (diffusion intraparticulaire)**

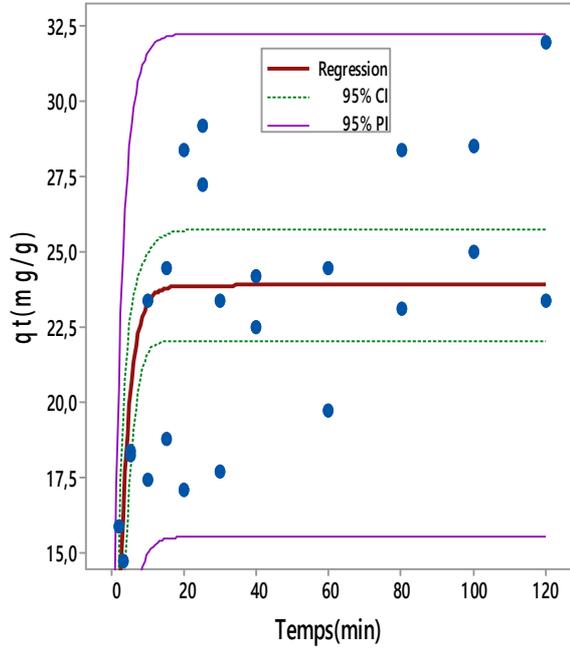
$$q_t(\text{mg/g}) = 0,634644 * \text{'Temps(min)'}^{0,5} + 5,31962$$



## 4<sup>ème</sup> expérience

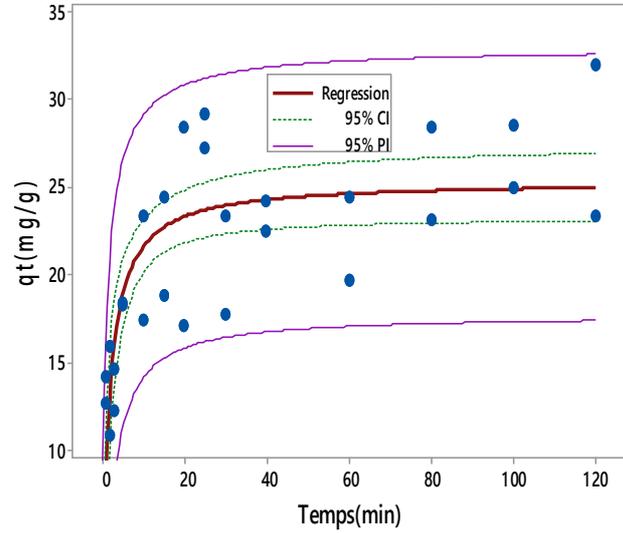
### Pseudo premier ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 23,8996 * (1 - \exp(-0,373986 * \text{'Temps(min)'}))$$



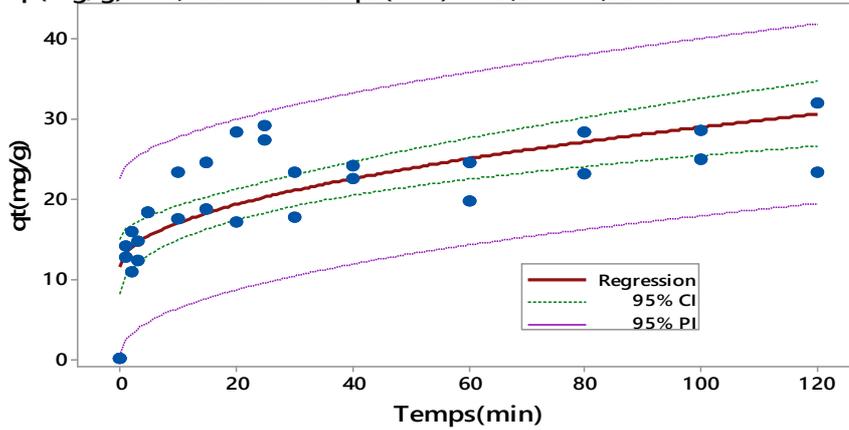
### pseudo seconde ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 25,3472 * 25,3472 * 0,0227926 * \text{'Temps(min)' / (1 + ...}$$



### Modèle Weber et Moritz

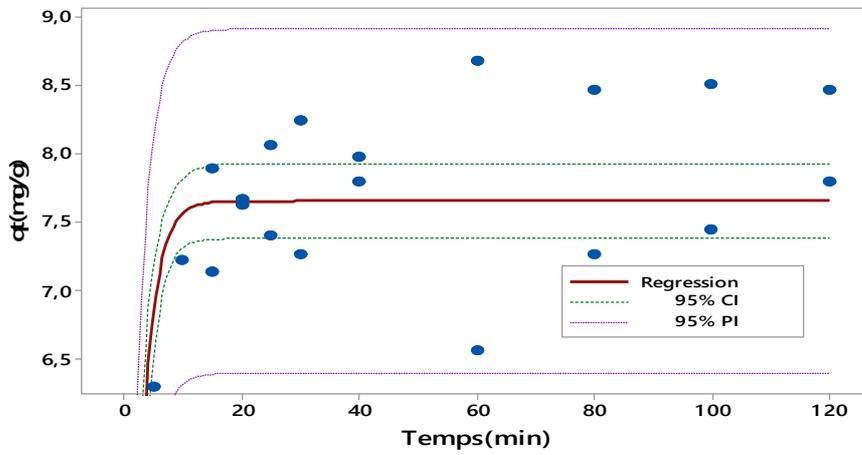
$$qt(\text{mg/g}) = 1,75566 * \text{'Temps(min)' } ^{0,5} + 11,3968$$



## 5<sup>ème</sup> expérience

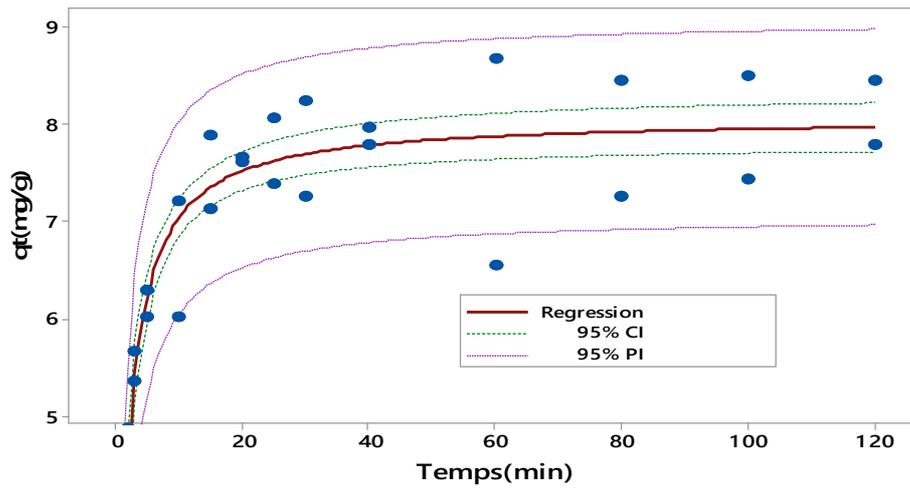
### Pseudo 1er ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 7,65262 * (1 - \exp(-0,443573 * \text{'Temps(min)'}))$$



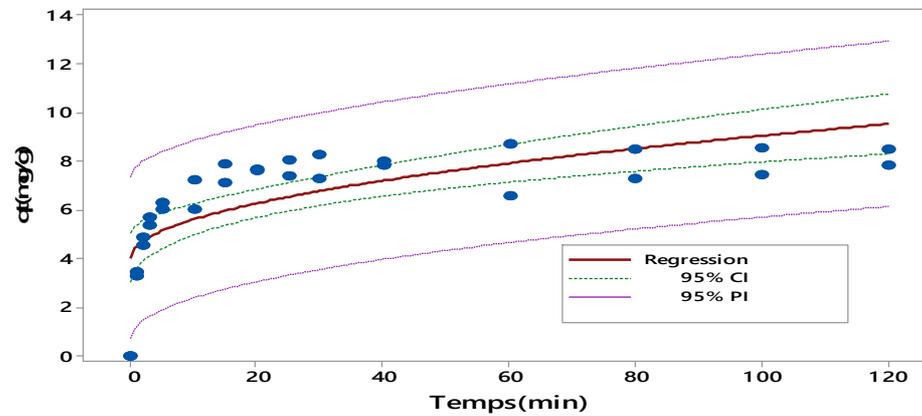
### Pseudo 2eme ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 8,07053 * 8,07053 * 0,0855017 * \text{'Temps(min)'} / (1 + ...$$

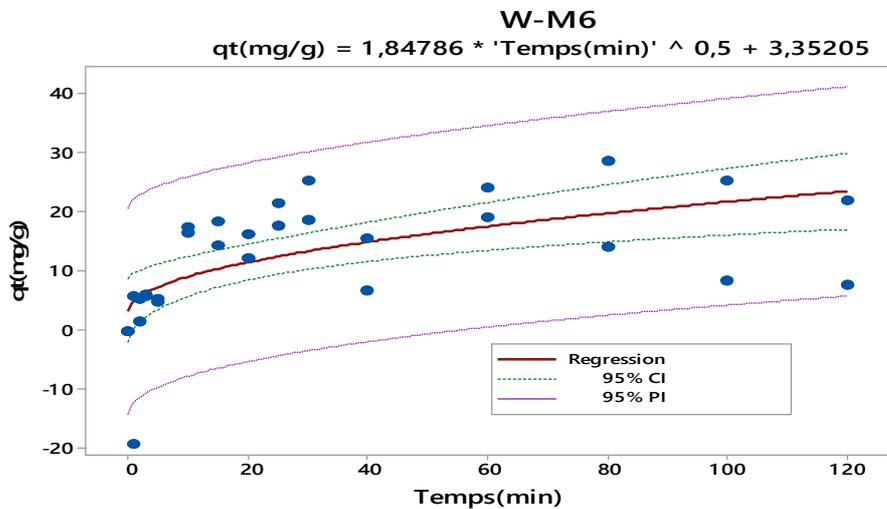
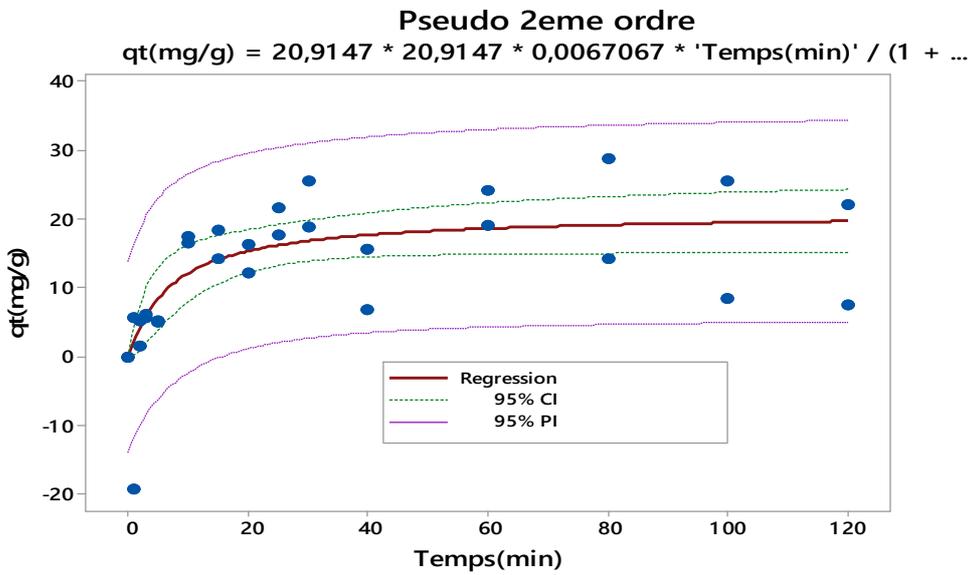
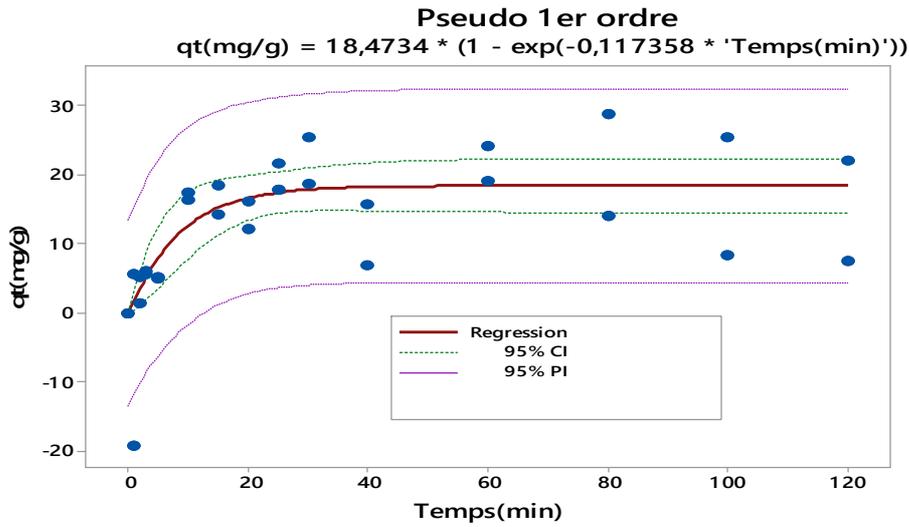


### W-M

$$qt(\text{mg/g}) = 0,502515 * \text{'Temps(min)'}^{0,5} + 4,00908$$



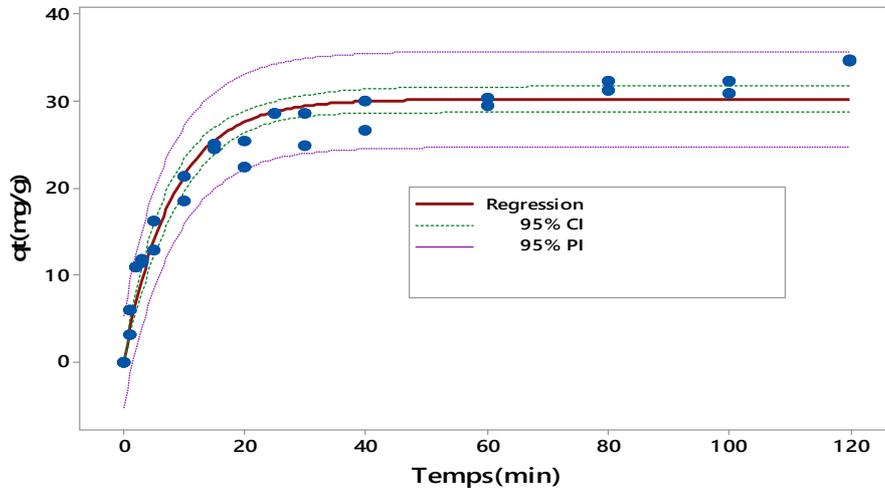
## 6<sup>ème</sup> expérience



## 7<sup>ème</sup> expérience

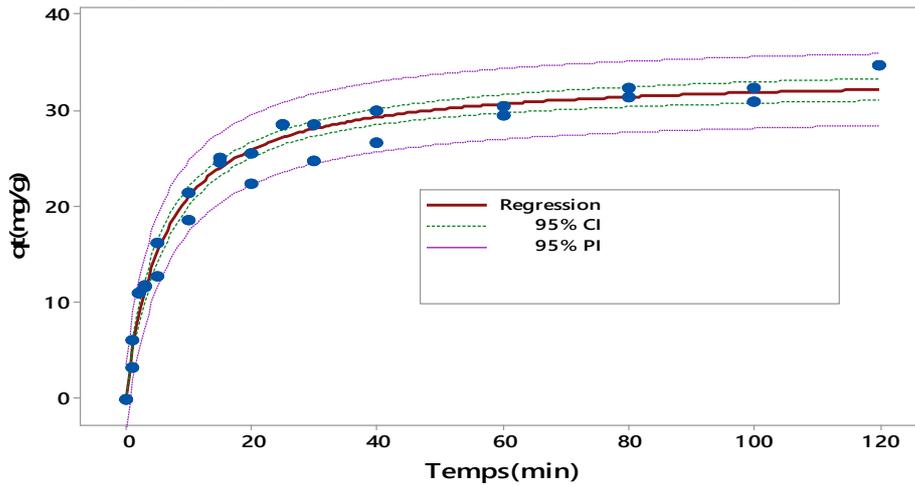
### Pseudo 1er ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 30,2296 * (1 - \exp(-0,122811 * \text{'Temps}(\text{min})\text{'}))$$



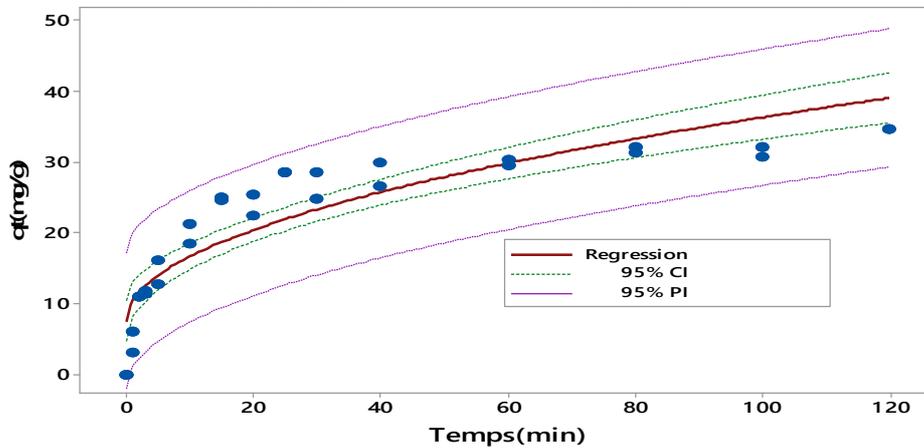
### Pseudo 2eme ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 33,8314 * 33,8314 * 0,00483117 * \text{'Temps}(\text{min})\text{'} / (1 + \dots)$$



### W-M7

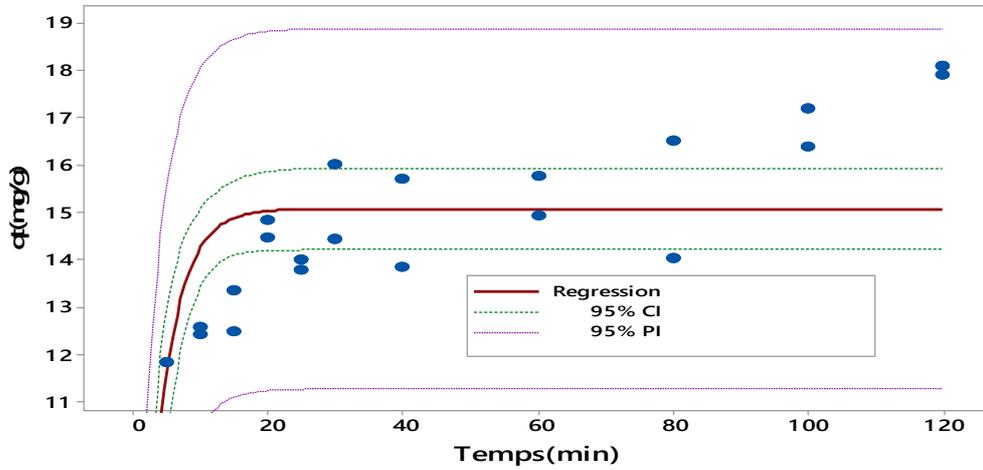
$$qt(\text{mg/g}) = 2,87733 * \text{'Temps}(\text{min})\text{' } ^{0,5} + 7,6216$$



## 8<sup>ème</sup> expérience

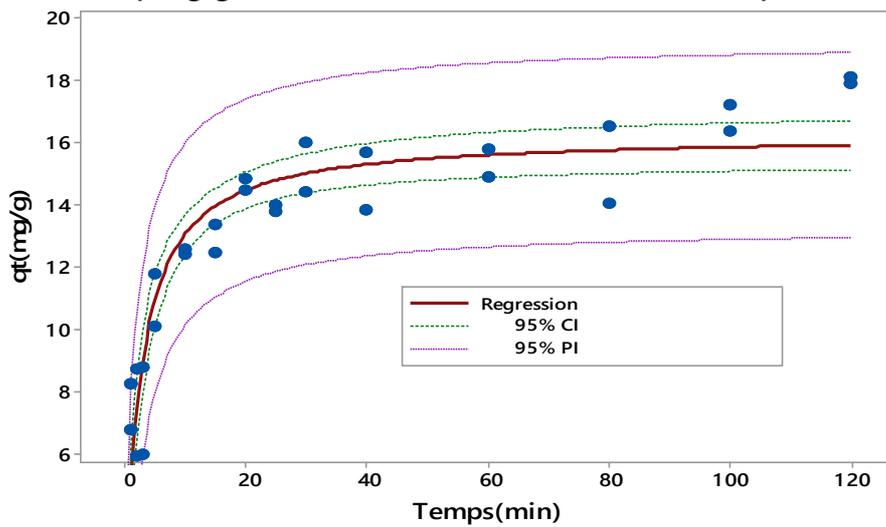
### Pseudo 1er ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 15,0907 * (1 - \exp(-0,288089 * \text{'Temps}(\text{min})\text{'}))$$



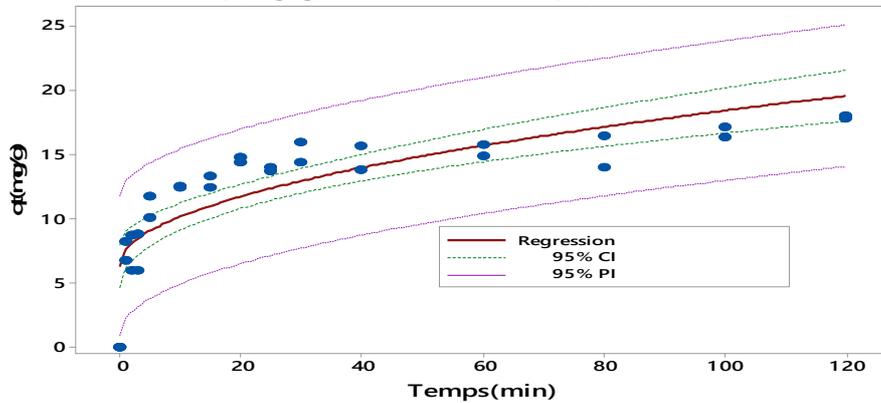
### Pseudo 2<sup>ème</sup> ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 16,2653 * 16,2653 * 0,0250455 * \text{'Temps}(\text{min})\text{'} / (1 + ...$$

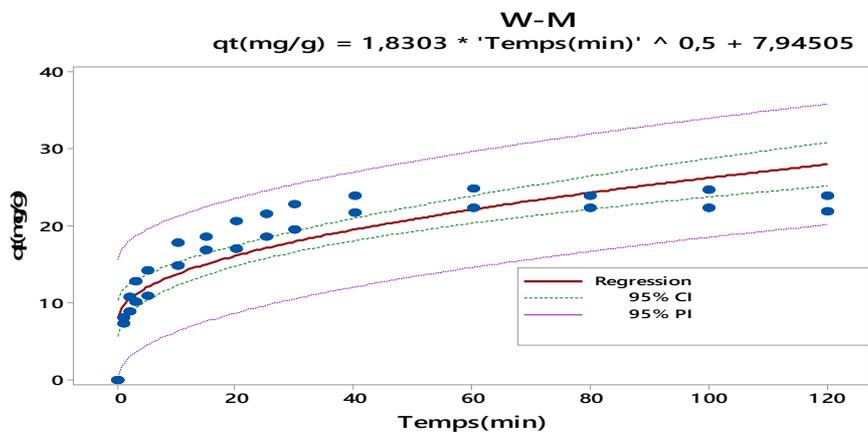
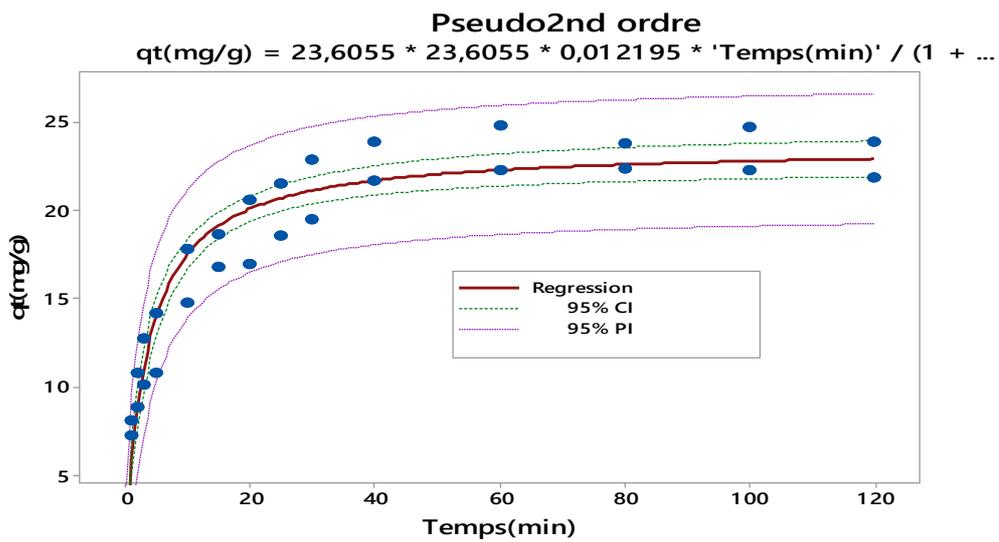
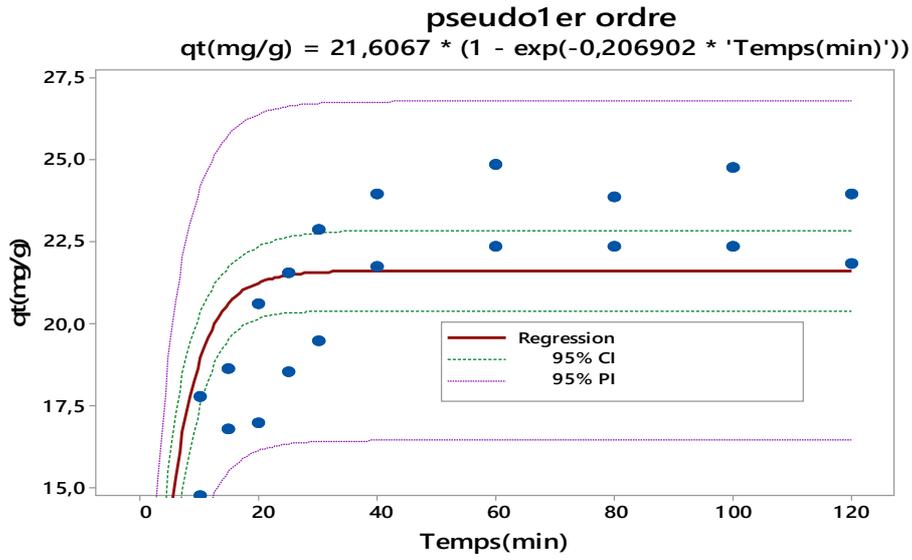


### W-M

$$qt(\text{mg/g}) = 1,21229 * \text{'Temps}(\text{min})\text{' } ^{0,5} + 6,34704$$



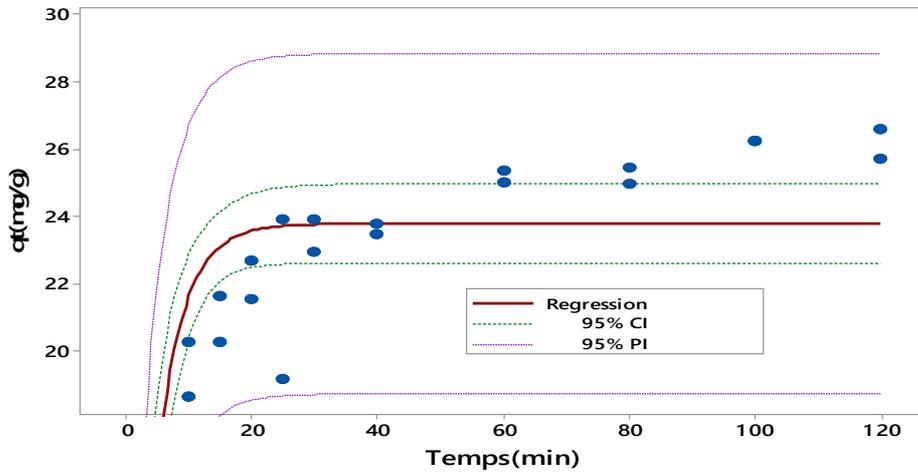
## 9<sup>ème</sup> expérience



## 10<sup>ème</sup> expérience

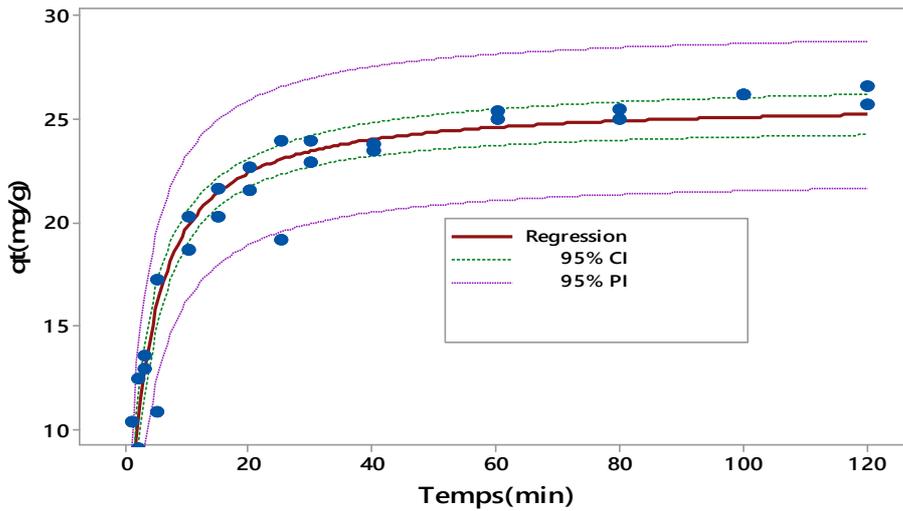
### Pseudo1er ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 23,7894 * (1 - \exp(-0,23687 * \text{'Temps(min)'}))$$



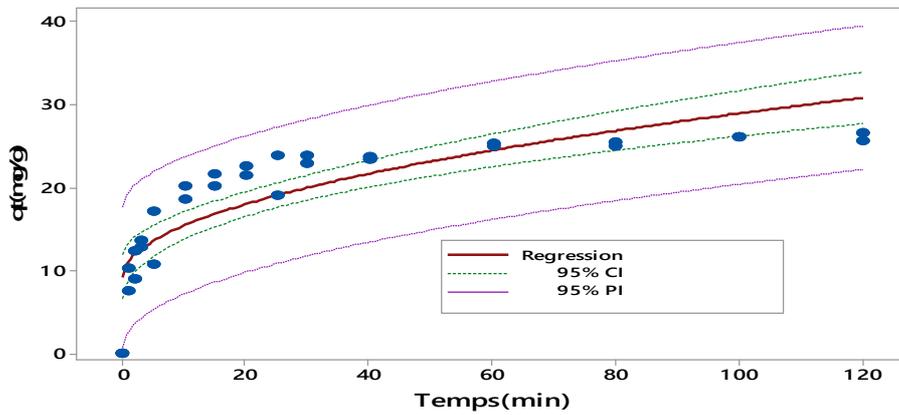
### Pseudo2nd ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 25,8735 * 25,8735 * 0,0126265 * \text{'Temps(min)'} / (1 + ...$$



### W-M

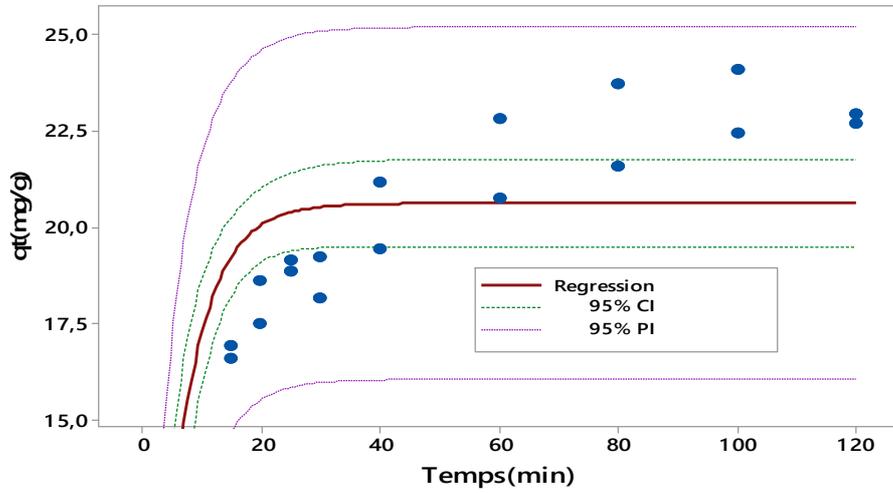
$$qt(\text{mg/g}) = 1,97608 * \text{'Temps(min)'} ^ 0,5 + 9,20798$$



## 11<sup>ème</sup> expérience

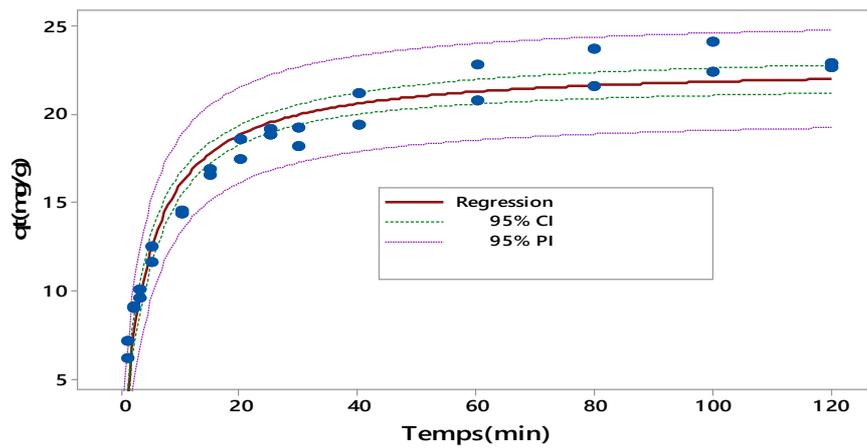
### Pseudo1er ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 20,6266 * (1 - \exp(-0,178441 * \text{'Temps}(\text{min})\text{'}))$$



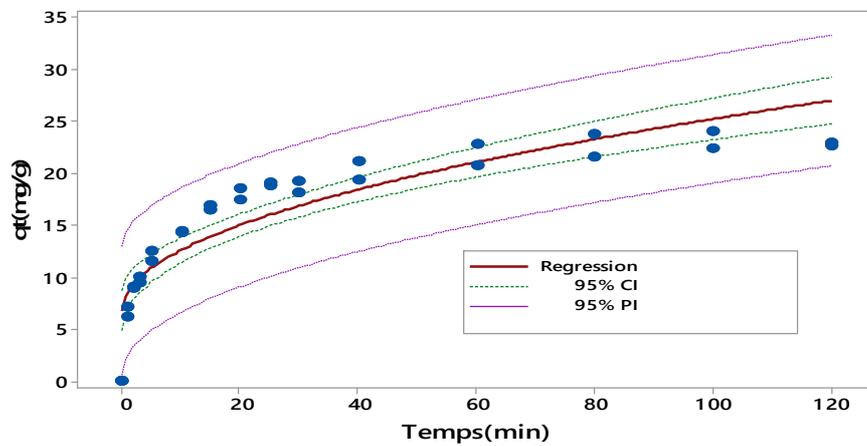
### Pseudo2nd ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 22,766 * 22,766 * 0,0105775 * \text{'Temps}(\text{min})\text{'} / (1 + ...$$



### W-M

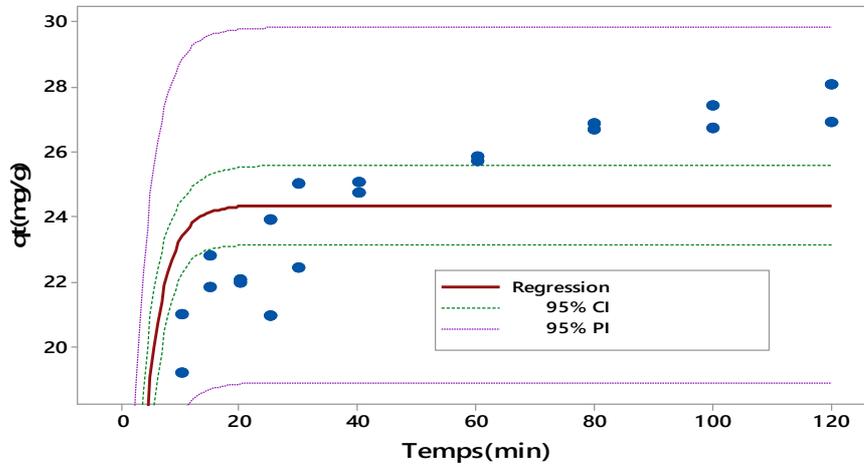
$$qt(\text{mg/g}) = 1,84662 * \text{'Temps}(\text{min})\text{' } ^{0,5} + 6,79703$$



## 12<sup>ème</sup> expérience

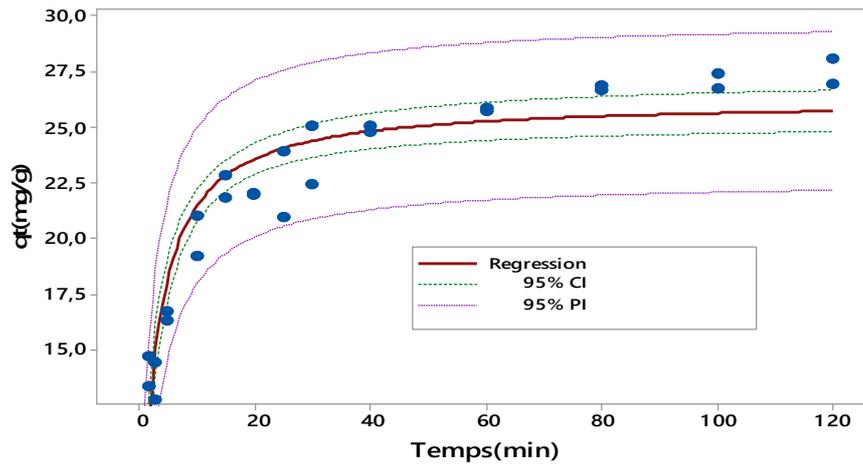
### Pseudo 1er ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 24,3582 * (1 - \exp(-0,317543 * \text{'Temps(min)'}))$$



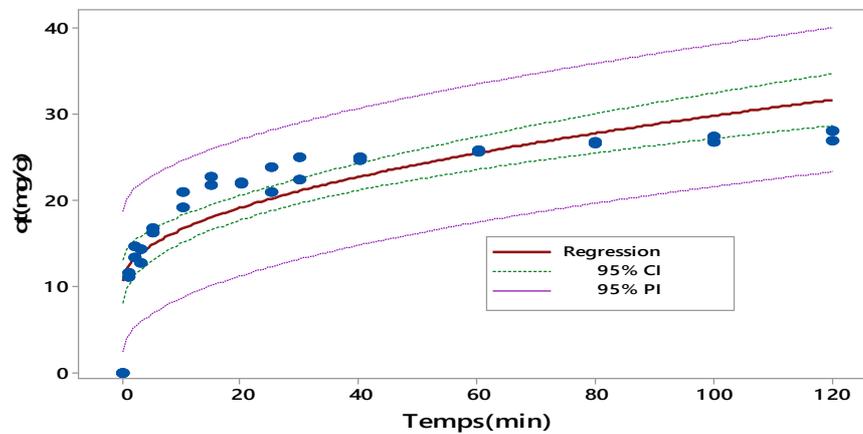
### pseudo2nd ordre

$$qt(\text{mg/g}) = 26,2077 * 26,2077 * 0,0170419 * \text{'Temps(min)'} / (1 + ...)$$



### W-M

$$qt(\text{mg/g}) = 1,93349 * \text{'Temps(min)'}^{0,5} + 10,561$$



## 1 3<sup>ème</sup> expérience

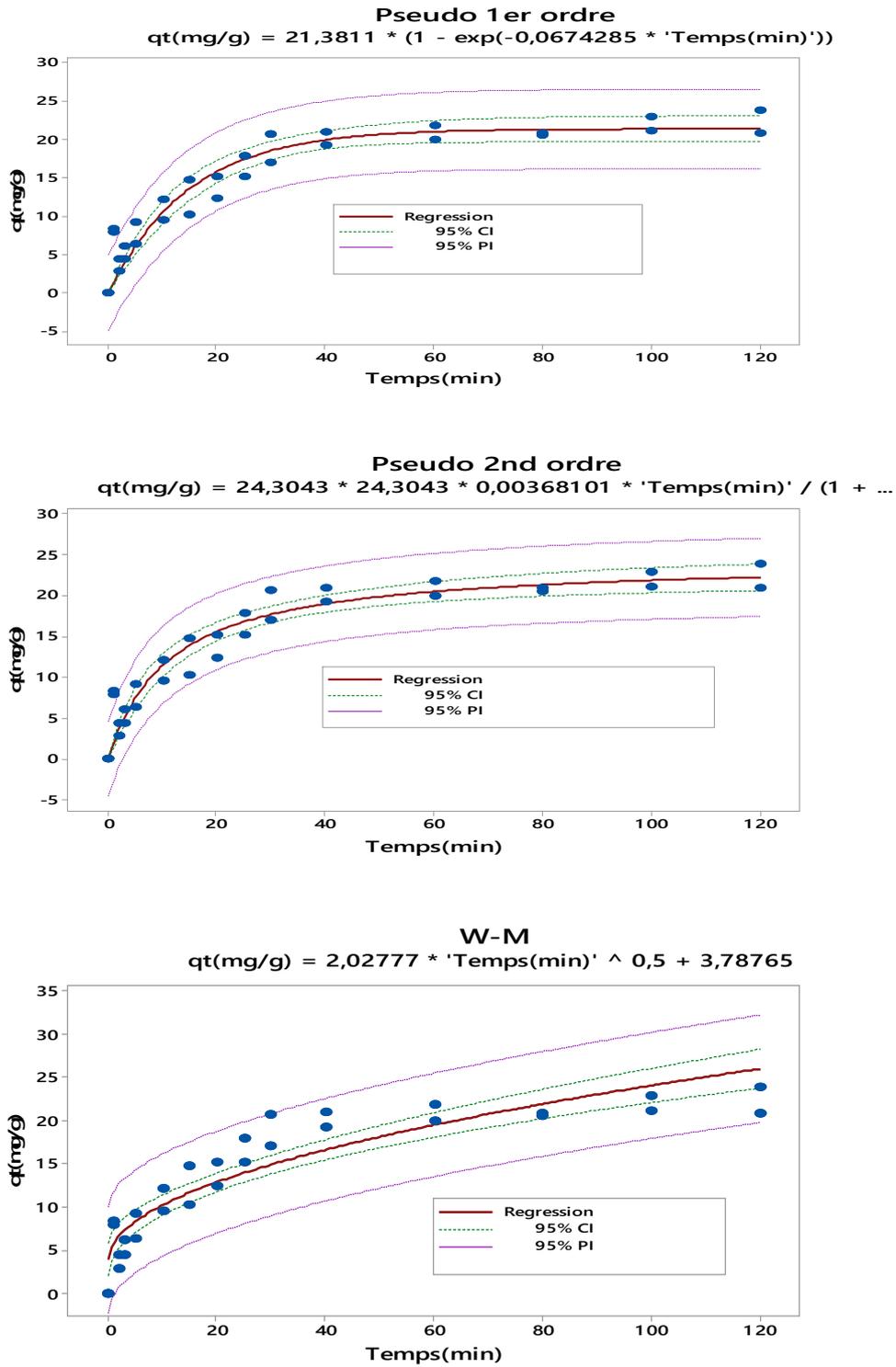


Figure (A-6) : Régression non linéaire de 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> ordre et Intra-particulière

**Résumé —** L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de dopage du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), photocatalyseur largement utilisé, par de l'oxyde de graphène (OG) et son application pour la photodégradation catalytique de l'Amoxicilline (AMX) à température ambiante et sous irradiation solaire. En parallèle au procédé de photocatalyse, des expériences d'adsorption de l'AMX sur l'OG seul ont été réalisées pour déterminer le rendement d'élimination de cette molécule sur cet adsorbant en fonction des conditions opératoires. Une étude de la cinétique et de l'équilibre de ce procédé a été entreprise afin de mieux caractériser la vitesse de ce processus.

C'est ainsi qu'un plan d'expériences est établi et des essais sont effectués en batch en faisant varier la concentration du polluant, en l'occurrence l'AMX et la concentration du matériau adsorbant, qui est l'OG. En plus du suivi de la quantité adsorbée et du rendement d'élimination de l'AMX, le pH est également mesuré pour chacun des 26 essais du plan.

Ces modèles sont élaborés par le biais de corrélations simples sous forme d'équations de régression linéaire avec interaction. Après validation de ces modèles par la vérification de la signification de la régression, conduite par l'Analyse de la Variance sous Minitab 17, l'exploitation des courbes des iso-réponses a permis d'obtenir les valeurs optimales de la concentration de la suspension de l'OG et de la teneur initiale en Amoxicilline qui assurent une quantité adsorbée maximale .

**Mots clés,** photodégradation, Adsorption, modélisation, Amoxicilline, OG, TiO<sub>2</sub>/OG.

**Abstract —** The objective of this work is to study the doping effect of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), a widely used photocatalyst, by graphene oxide (GC) and its application to the catalytic photodegradation of Amoxicillin (AMX) at room temperature and under solar irradiation. In parallel with the photocatalysis process, adsorption experiments of AMX on GC alone were carried out to determine the elimination efficiency of this molecule on this adsorbent according to the operating conditions. A study of the kinetics and balance of this process was undertaken to better characterize the speed of this process.

Thus, an experimental design is established and tests are carried out in batch mode by varying the concentration of the pollutant, in this case the AMX and the concentration of the adsorbent material, which is the OG. In addition to monitoring the adsorbed amount and AMX removal efficiency, the pH is also measured for each of the 26 tests in the plan.

These models are developed through simple correlations in the form of linear regression equations with interaction. After validation of these models by checking the significance of the regression, conducted by the Analysis of Variance under Minitab 17, the iso-response curves were used to obtain the optimal values of the concentration of the OG suspension and the initial Amoxicillin content, which ensure a maximum adsorbed quantity.

**Keywords:** photodegradation, Adsorption, modeling, Amoxicillin, OG, TiO<sub>2</sub>/OG.