



Mémoire de Master

Présenté par :

- ACHOUR Ouahiba
- BOUFOUS Nadjette

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Modélisation du procédé d'adsorption
d'antibiotiques sur charbon actif par la
planification des expériences

Soutenu le : 27/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M.BERKANI	Chimie	Président
M.BOUNOUI	Chimie	Examineur
M BOUROUINA Mustapha	Chimie	Encadrant

2021-2022

Remerciements

*Tout d'abord je tiens à remercier DIEU pour
m'avoir guidée pour atteindre ce stade.*

*Je voudrais adresser tout ma gratitude à mon
encadreur de ce mémoire le professeur Mustapha
BOUROUINA pour sa patience, sa disponibilité et
surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à
alimenter ma réflexion.*

*Un grand merci aux membres du jury : Au
professeur, au professeur pour l'honneur qu'ils
m'ont fait en acceptant de juger ce travail, merci à
vous tous*

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leurs exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre d'Allah, qui doit ma vie, a réussite et tout mon respect : mon cher père Boualem.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'as épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Rebiha.

A tous les moments d'enfance passés avec toi mon unique frère, en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apportée, tu m'as soutenu, réconforté et encouragé merci Dada Zahir.

A mes chères sœurs Radia, khadidja et Fouzia pour leur encouragement permanent, et leur soutien moral.

A mon cher fiancé yacine pour tout l'encouragement, le respect et l'amour que tu m'as offert.

A mes nièces et mes neveux Rania, Hibat allah, Nassima et Sidra ; AbdLwahid, Adam et Ilyesse.

Sans oublier ma binôme ouahiba .



- Nadjette -

Dédicace

*Je remercie Dieu tout puissant d'avoir pu achever ce
modeste travail que je dédie :*

*A la mémoire de mon cher père, « je te promets papa que
je ne te décevrai pas, et que tu feras toujours parti de ma
vie. Repose en paix ».*

*A ma chère mère, en témoignage de ma reconnaissance,
pour sa compréhension et son soutien, et encouragement,
pour laquelle, ni ces quelques lignes, ni ces quelques mots
ne suffisant pour définir la gratitude que je lui dois et
l'immense reconnaissance que je porte envers elle.*

*Je le dédie aussi à mes chères sœurs chafika et wassila,
pour lesquelles je souhaite la réussite dans l'avenir. A
toute mes sœurs, mes frères, mes neveux, et mes nièces. A
toute ma famille*

*A ma binôme Nadjette, sans oublier mes très chers amis
pour leurs aide et soutiens*

A tous ceux qui me sont chers



- Ouahiba -

Sommaire

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Dédicace	
Liste d'abréviation	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction Générale	1

Partie théorique

Chapitre I : Pollution aquatique par des contaminants émergents : « antibiotique »

I.1. Pollution aquatique	5
I.2. Les sources de pollutions aquatiques par les substances pharmaceutiques .	5
I.3. Contaminants émergents	8
I.4. Notion sur les antibiotiques	8
I.5. Technique de traitements des eaux contaminés par les antibiotiques.....	10

Chapitre II : Théorie sur l'adsorption

II.1. Théorie d'adsorption	15
II.2. Matériaux adsorbants	23

Chapitre III : Plans d'expériences

Introduction	30
III.1. Présentation des plans d'expériences	30
III.2. Etude des effets des facteurs	31
III.3. Surface de réponse	34
Conclusion	38

Partie pratique

Chapitre I : Plan factorielle complet

Introduction	40
I.1. Modélisation et optimisation de la préparation d'un charbon actif	40
Conclusion	50

Chapitre II : Plan Box-Behnken

II.1. Introduction.....	52
II.2. Le Bactrim (cotrimoxal)	53
II.3. Modélisation du processus d'adsorption du Bactrim sur charbon actif.....	54
Conclusion	64

Sommaire

Chapitre III : Plan composite centré

Introduction	67
III.1. Le Flagyl (le métronidazole).....	67
III.2. Modélisation du processus d'adsorption de Flagyl sur charbon actif.....	68
Conclusion.....	77
Conclusion Générale.....	79
Annexes	

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

ANOVA : l'analyse de variance.

CE : contaminât émergeaient.

DCO : La demande chimique en oxygène.

UV : Ultraviolet.

ISO 14000 : Série des normes désigne l'ensemble des normes qui concernent le management environnemental.

II : indice d'iode

IBM : indice de bleu méthylène .

L'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

MOFs :Métal-organic Fraweworks .

POA : les processus d'oxydation avancée.

STEP : station d'épuration.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : <i>Avantage et inconvénient des diverses techniques de traitement utilisées dans l'élimination des polluants</i>	12
Tableau II. 1 : <i>Principales différences entre la physisorption et la chimisorption</i>	17
Tableau III. 1 : <i>Récapitulatif des plans de Box-Behnken générés par Minitab</i>	35
Tableau I. 1 : <i>Domaine d'étude</i>	41
Tableau I. 2 <i>Matrice des expériences avec les facteurs codés, des réponses mesurées et calculées selon le modèle postulé et les résidus pour Y_1 et Y_2.</i>	42
Tableau II.1 : <i>Nomenclature et structure de l'antibiotique Bactrim (cotrimoxal)</i>	53
Tableau II.2 : <i>Le domaine d'étude du plan Box-Behnken.</i>	55
Tableau II.3 : <i>La matrice d'expériences avec des facteurs codés et la réponse.</i>	55
Tableau II.4 : <i>Estimation des coefficients de la réponse Y par régression</i>	57
Tableau II.5 : <i>Analyse de la variance</i>	60
Tableau III. 1 : <i>Nomenclature et structure de l'antibiotique Flagyl (le métronidazole)</i> ...	68
Tableau III. 2 : <i>Domaine d'étude de plan PCC</i>	69
Tableau III. 3 : <i>La matrice d'expérience avec des facteurs codés et la réponse</i>	69
Tableau III. 4 : <i>Estimation des coefficients de réponse Y par régression</i>	71
Tableau III. 5 : <i>Analyse de variance</i>	73

Liste des figures

Liste des figures

Figure I. 1 : Schéma montrant les voies de contamination des milieux aquatiques par les substances aquatiques	7
Figure II. 1 : Représentation schématique du processus d'adsorption.	15
Figure II. 2 : Représentations schématique du processus d'adsorption et ces étapes.	16
Figure II. 3 : Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles-coll.	20
Figure III. 1 : Plan de Box-Behnken à trois facteurs	35
Figure III. 2 : Plan composite centré	36
Figure III. 3 : Plan composite centré	37
Figure I.1 : Diagramme des résidus pour Y_1	44
Figure I.2 : Diagramme des résidus pour Y_2	45
Figure I.3 : Diagramme des effets principaux pour la réponse Y_1	46
Figure I.4 : Diagramme des effets principaux pour la réponse Y_2	47
Figure I.5 : Courbe de contour pour Y_1	48
Figure I.6 : Courbe de contour pour Y_2	49
Figure II.1 : noyage de points.....	58
Figure II.2 : histogramme des valeurs résiduelles	58
Figure II.3 : Droite de Henry	59
Figure II.4 : Diagramme des effets des facteur principaux.	61
Figure II. 5 : Diagrammes des effets d'interactions.	62
Figure II. 6 : Graphiques de contour.....	63
Figure III. 1 : noyage de point	72
Figure III. 2 : Droite de Henry	73
Figure III. 3 : Tracés 3D de surfaces de réponse de ($Y\%$).....	76
Figure III. 4 : Condition optimale	76

Introducción General

Introduction Générale

L'eau est le produit essentiel pour la vie, malheureusement moins de 0,01% de l'eau mondial est de l'eau douce disponible. La croissance démographique rapide, l'utilisation de l'énergie et de la production des déchets domestiques et industriels ont rendu de nombreuses sources d'eau insalubres et dangereuses pour l'homme et l'environnement.

L'eau douce disponible diminue à un rythme alarmant, la glace polaire et l'eau souterraine parmi les principales sources d'eaux douce, seulement 0,8% sont accessibles pour une utilisation humaine et industrielles, les recherches montrent que la demande mondiale de l'eau double dans les 21 ans [1].

Il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et une complication pour la production de l'eau. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents. Aujourd'hui, la préservation de notre environnement et celle de nos ressources en eau, dépendent de notre capacité de traiter les eaux usées avant leurs retours dans la nature.

De nombreux composants d'origine pharmaceutiques sont non biodégradables et se retrouvent dans le cours de l'eau.

Ils traversent les stations d'épuration sans être dégradés, résistent à l'auto épuration et se retrouvent à l'état des résidus pharmaceutiques dans les rivières. Ils peuvent être toxiques pour l'homme et pour l'environnement, c'est le cas des antibiotiques comme le Flagyl et le Bactrim contenu dans les eaux résiduaires provenant des rejets de fabrication des matières pharmaceutiques [2].

Les technologies avancées de traitement de l'eau polluée telle que l'ozonation, la précipitation, la séparation de membrane, ont été utilisées pour éliminer ces substances, mais ces techniques ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post-traitement, et la plupart de ces méthodes exigent un niveau élevé d'investissement c.-à-d. le coût est élevé [3].

L'adsorption est largement utilisée pour le traitement des eaux usées en raison de son faible coût inhérent à sa simplicité, sa polyvalence [4].

Le succès d'un processus d'adsorption commence par le choix d'un adsorbant efficace, plusieurs charbons actifs peuvent être utilisés pour traiter les eaux usées polluées.

Introduction Générale

Parmi lesquels on trouve le charbon actif, le gel de silice et l'alumine activé. En revanche, le charbon actif commercial demeure l'adsorbant le plus utilisé en raison de son excellente capacité d'adsorption et sa grande surface. Cependant, en raison du coût élevé associé à sa production et à sa régénération, les chercheurs sont concentrés sur la production d'adsorbants alternatifs [5].

L'objectif de ce mémoire n'est pas de proposer une nouvelle méthode de traitement des eaux usées mais de vulgariser encore plus la technique statistique des plans d'expériences et de l'appliquer pour l'étude du procédé d'adsorption. Nous avons choisi d'étudier et d'optimiser le traitement d'une eau contenant des antibiotiques par adsorption sur charbon actif.

La méthode de la planification des expériences offre une alternative attrayante car elle permet de construire des modèles de simulation sur la base des observations expérimentales sans la connaissance préalable de la structure de système à étudier. Cette technique demeure un outil économique de toute étude visant à la prévision ou à l'optimisation des performances des procédés industriels car elle permet de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mener à bien une étude donnée.

La structure de mémoire

Ce mémoire est organisé en six chapitres (trois chapitres théoriques et trois chapitres pratiques) qui couvrent tous les aspects en détails. Tout d'abord, une introduction générale présente les polluants de l'eau et des méthodologies actuelles utilisées pour la purification et le traitement des eaux usées polluées par des antibiotiques, et se termine par l'objectif de cette étude.

Elle est structurée comme suit :

La partie théorique ;

Chapitre I : pollution aquatique par des émergents antibiotiques.

Chapitre II : théorie d'adsorption.

Chapitre III : les plans d'expériences.

La Partie pratique ;

Chapitre I : plan factoriel complet (PFC).

Chapitre II: plan Box-Behnken (BB).

Chapitre III : plan composite centrés (CCD).

Références Bibliographiques

- [1] Bilal, M., Alhafeiti, M., Ashraf, S. S., Iqbal, H.M.N. Chapter 6 –Clean-green technologies for removal of emerging contaminants from industrial effluents. *Bioremediation for Environmental Sustainability*.125-145.2021
- [2] Chowdhury,M.F,Khandaker ,S.,Sarker,F .,Islam, A.,Rahman,M.T.,Rabiul Awual , M.D.Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater : A review .*Journal of Molecular liquids* .318,(2020)
- [3] Zhou, Y., Zhang, L., Cheng, Z.J .Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes : a review. *Journal of Molecular Liquids* 212, 739-76,2015
- [4] Aktar, N.Chapter 1-Batch adsorption in water treatment .*Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management* .1-24
- [5] Huang, Y.Y.Reserch progress of wastewater treatment by agricultural wastes as biological adsorbent .*Applied Chemistry Industry* 46(2) ,372-638 (2017)

Partie théorique

Chapitre I

*Pollution aquatique par des
contaminants émergents :
« antibiotique »*

I.1. Pollution aquatique

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantités trop importantes de substances, plus au moins toxiques, d'origine naturelle ou issue d'activités humaines [1].

La pollution aquatique peut concerner les eaux superficielles (rivière, plans d'eau) et les eaux souterraines. Ses principales origines sont l'activité humaine, l'industrie, l'agriculteur et les décharges de déchets domestiques [2].

Ces dernières années de nombreuses études parues ont mis en lumière l'existence d'une source jusque-là ignorée de pollution des eaux, c'est la pollution par les substances pharmaceutiques.

Cette nouvelle forme de pollution de l'eau menace le monde. Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les excréments humains et animales, mais aussi dans des médicaments jetés par les particuliers, ainsi que des eaux usées des hôpitaux [3].

I.2. Les sources de pollutions aquatiques par les substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animale ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et parfois de leurs propriétés intrinsèques [4].

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents et elles sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du microgramme par litre [5]. Les sources de contamination des eaux par les substances pharmaceutiques sont les suivantes :

I.2.1. Les rejets des systèmes d'assainissements

Comme l'indique-la (figure I-1), la voie principale de contamination des milieux aquatiques par les médicaments à usage humain est constituée par les rejets d'eaux usées dans le milieu récepteur. Elles contiennent les molécules qui ont résisté au passage dans l'organisme, les réseaux de collecte et les stations d'épuration (STEP) [6]. Les sources de ces substances sont les humains malades qui sont des micro-sources ponctuelles. Les substances pharmaceutiques présentes dans les eaux usées proviennent de deux types d'effluents : urbains et hospitaliers.

Dans les effluents urbains, en plus des substances issues du métabolisme humain, on retrouve d'autres composés via l'utilisation de toute la panoplie des produits cosmétiques ou ménagers d'usage courant et par l'élimination de médicaments non utilisés et périmés via les éviers.

I.2.2. Les décharges et la réutilisation des produits des STEP

La contamination des sols due aux décharges, à l'épandage de boues et à l'utilisation pour l'irrigation d'eau traitée provenant des STEP peut induire une contamination des milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration de l'eau qui transporte les substances pharmaceutiques en solution [7]. Cependant, nous n'avons pas trouvé de travaux quantifiant ces flux de polluants. On peut raisonnablement supposer qu'ils sont faibles, comparé à la contamination via les rejets d'eaux usées (traitées ou non).

I.2.3. Les pratiques vétérinaires

En ce qui concerne les médicaments vétérinaires, ils sont utilisés pour le traitement des animaux domestiques et en très grandes majorités en agriculture. Ils sont métabolisés et excrétés par les animaux et introduits dans l'environnement directement suite au traitement des animaux et par leurs déjections, ou indirectement par épandage de fumier lisiers. Il se retrouve ensuite dans les milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration des eaux dans les sols. Il s'agit là aussi d'une contamination diffuse. Les classes de substances les plus utilisées en agriculture sont [8] :

- Les antibiotiques appartenant aux sous-classes tétracyclines, sulfamides et macrolides
- Les antiparasitaires
- Les hormones

En pisciculture, les antibiotiques qui sont administrés aux poissons généralement par l'intermédiaire de la nourriture. Environ 70 à 80% des antibiotiques administrés ne sont pas consommés ou sont excrétés et se retrouvent dans le milieu aquatique.

I.2.4. L'industrie pharmaceutique

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les installations classées pour la protection de l'environnement. En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière [9].

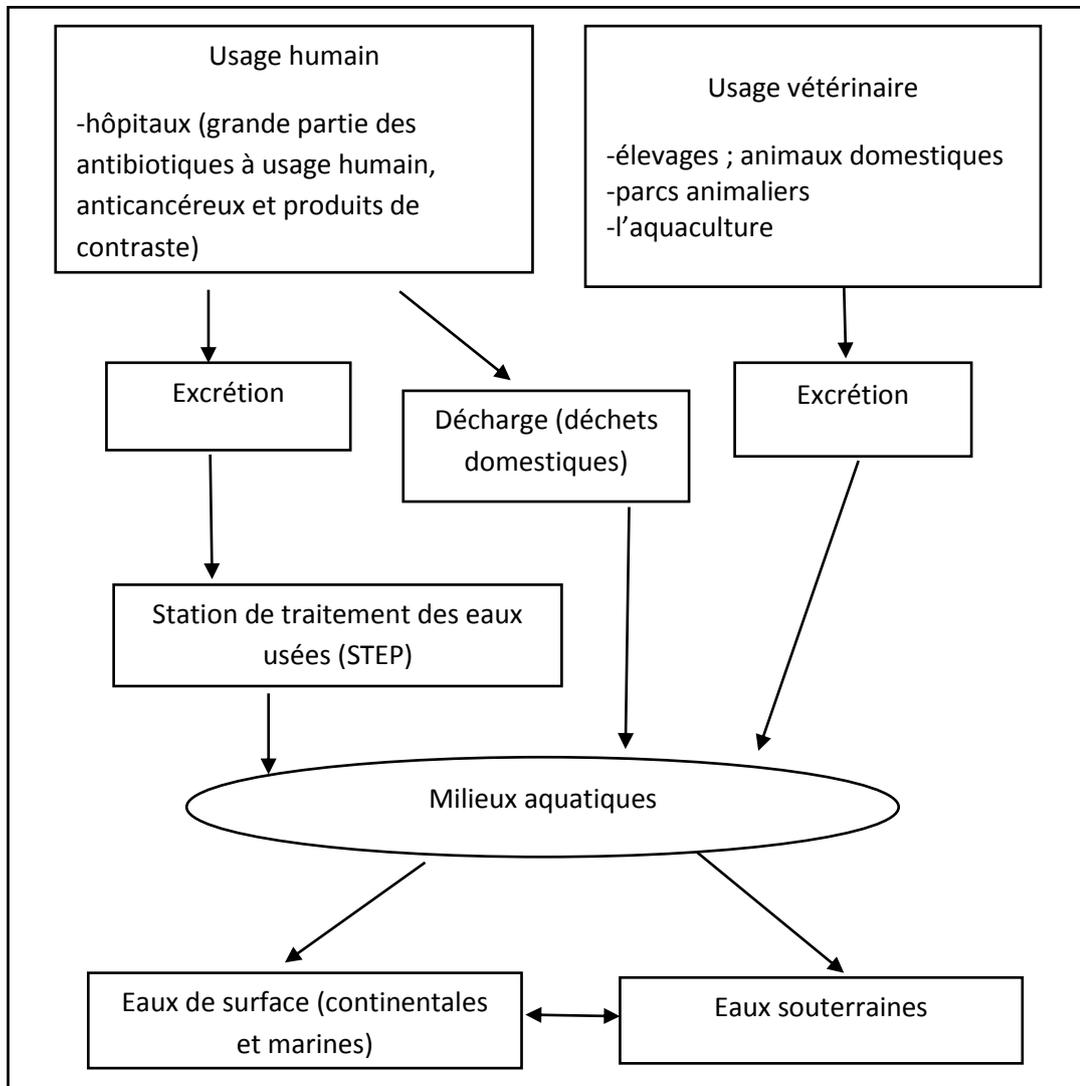


Figure I. 1 : Schéma montrant les voies de contamination des milieux aquatiques par les substances aquatiques

I.3. Contaminants émergents

Le terme « contaminants émergents » désigne un ensemble hétérogène de plusieurs milliers de molécules et métabolites dont la présence dans l'environnement n'avait pas été détectée auparavant. L'étude et la surveillance de ces contaminants sont relativement récentes, même si, ces substances sont présentes dans l'environnement depuis longtemps [10].

Les contaminants émergents (CE) sont couramment définis comme des substances chimiques synthétiques ou naturelles non surveillées, présentes dans l'environnement. Ces polluants peuvent se retrouver au sein de compartiments environnementaux variés et provoquer des effets néfastes sur les écosystèmes et sur la santé humaine. De nombreux CE se retrouvent également dans les milieux aquatiques en raison de sources de pollution ponctuelles ou diffuses.

Les principales catégories de contaminants émergents sont les produits chimiques industriels, les pesticides, les métaux, les tensioactifs (utilisés comme détergents), les produits pharmaceutiques, les antibiotiques, les cosmétiques, les micro-plastiques, les filtres UV, les produits d'hygiène personnelle

I.4. Notion sur les antibiotiques

I.4.1. Les antibiotiques

Durant la deuxième partie du XXe siècle, les antibiotiques ont révolutionné à la fois les médecines humaine et vétérinaire. La découverte de la pénicilline par Fleming en 1928 est le point de départ de cette révolution thérapeutique.

Les antibiotiques, aussi connus sous le nom d'anti-infectieux, antimicrobiens ou antibactériens, sont des substances capables d'inhiber en petites doses la croissance ou la survie des microbes sans affecter l'hôte. Ces substances montrent alors une toxicité sélective puisqu'elles empêchent le déroulement de certains processus vitaux des microorganismes sans être nocives pour les cellules des macroorganismes[11].

De façon plus spécifique, un antibiotique est une substance naturelle semi-synthétique ou synthétique dotée d'une activité antibactérienne à l'échelle moléculaire, s'exerçant au niveau d'une ou plusieurs étapes métaboliques ou d'un équilibre physico-chimique.

Ces dernières années, de plus en plus d'antibiotiques sont utilisés et leur présence dans le milieu aquatique est considérée comme un problème environnemental émergent. De nombreux antibiotiques prescrits ne sont que peu absorbés par l'organisme 30 à 90% de la dose du composé prescrit peut ainsi être rejetée dans les eaux usées via les urines des patients.

I.4.2. Classe des antibiotiques

Les antibiotiques sont classés en plusieurs familles et ceci selon différents critères : l'origine, la nature chimique, le mécanisme d'action et le spectre d'action [12]. Ces principales familles sont les suivantes :

I.4.2.1. Les β -lactamines

Les β -lactamines restent toujours la famille d'antibiotiques la plus utilisée, la plus diversifiée et la moins toxique. Elle est toujours en plein évolution, avec des nouveaux produits paraissant continuellement. Les antibiotiques de cette famille sont des bactéricides. On y trouve les pénicillines, les céphalosporines, les carbapénèmes et les monobactams.

I.4.2.2. Cyclines

Ces antibiotiques inhibent la synthèse des protéines des bactéries. Les cyclines sont actives sur différents germes. Ils sont indiqués dans diverses maladies infectieuses, notamment, respiratoires et génitales, et dans le traitement de l'acné. Cet antibiotique est photo-sensibilisant, il faut éviter de s'exposer au soleil pendant le traitement.

I.4.2.3. Les macrolides

Ces antibiotiques sont actifs sur certaines bactéries gram positif ; ils sont indiqués dans différents infections. Leurs effets indésirables sont surtout digestifs.

I.4.2.4. Les quinolones

Les quinolones peuvent être indiquées dans diverses maladies infectieuses. Elles sont souvent utilisées en cas d'infection aigue de la vessie. Une exposition pendant le traitement par les quinolones aux rayons ultraviolets expose à un risque de photosensibilisation.

I.4.2.5. Les aminosides

Ces antibiotiques sont actifs sur les bactéries gram positifs, notamment les staphylocoques. Ils sont administrés par voie injectable, ils sont indiqués dans le traitement de diverses maladies infectieuses.

I.4.3. Toxicité des antibiotiques

A ce jour, une des principales inquiétudes de la communauté scientifique par rapport à la présence d'antibiotiques dans l'environnement aquatique est leur contribution potentielle à la prolifération de la résistance aux anti-infectieux chez les bactéries. [13]. L'investigation scientifique a donné peu d'attention aux effets directs sur la santé humaine étant donné les faibles concentrations de ces composés dans l'eau potable.

- **Effets sur les espèces aquatiques :** la très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire. [14]. Des études réalisées sur des espèces aquatiques ont démontré la toxicité des antibiotiques à des concentrations environnementales. Ces études indiquent que certaines espèces aquatiques telles que les cyanobactéries, les algues et les diatomées sont particulièrement sensibles à la présence d'antibiotiques dans l'environnement aquatique. Les tests de toxicité aiguë de quelques antibiotiques ont montré une plus grande sensibilité sur des micro-algues que sur des crustacés. Les tests de toxicité aiguë permettent aussi de montrer de grandes différences selon l'antibiotique sur certaines cibles. [15]

- **Effets directs sur la santé humaine par la consommation de l'eau potable :** différents risques, relatifs à la présence d'antibiotiques dans l'environnement, sont évoqués, dangers directs pour l'homme, il s'agit de la contamination des eaux potables et de l'alimentation humaine, il s'agit également de dangers liés à une pression sélective sur les bactéries, favorisant les souches antibiorésistantes, et la dissémination de gènes d'antibiorésistance vers les pathogènes.

I.5. Technique de traitements des eaux contaminés par les antibiotiques

De nombreuses analyses réalisées par les agences sanitaires prouvent que l'eau non filtrée que nous buvons contient des résidus médicamenteux. En effet, plusieurs

médicaments sont aujourd'hui retrouvés dans les eaux des rivières et les nappes phréatiques. Pour cela des techniques de traitements sont créés afin d'éliminé ces contaminants, parmi ces techniques, en cite :

I.5.1. Nano-filtration

La nano-filtration est un traitement physico-chimique utilisant une pression se situant entre celle de l'ultrafiltration et de l'osmose inverse. Elle est utilisée en générale pour le traitement des eaux usées, cette technique peut être perçue comme une filtration membranaire qui permet l'arrêt sélectif des molécules dont la taille varie. En effet, la nano-filtration utilise des membranes moins fines, du plus le taux d'encrassement et la pression d'alimentation de système sont généralement faibles comparés à celle d'une osmose inverse, cette pression peut aller de 3 à 20 bars [16].

Le mécanisme de séparation se fait par tamisage, le transfert se fait dans une membrane poreuse et résulte de la différence de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane. Les pores d'une membrane de nano-filtration sont inférieurs à 2 (nm), ils sont appelés des micropores [17].

I.5.2. Osmose inverse

La technologie d'osmose inverse permet une filtration de ces molécules dans l'eau, à une échelle de 1500 à 4 500 fois plus réduite que la microfiltration. Elle ne laisse passer que les molécules d'eau et élimine les traces de résidus de médicaments, comme les antibiotiques et les hormones. L'eau filtrée par l'osmoseur est ainsi débarrassée des traces de résidus médicamenteux et de ces divers polluants.

I.5.3. Procédés d'oxydation avancé

Les processus d'oxydation avancés (POA), sont un ensemble de procédure de traitement physico-chimique conçue pour détruire des matières organiques (et parfois inorganiques) en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents domestiques, urbaine ou industriels, par oxydation via des réactions avec des radicaux hydroxydes ($\text{OH}\cdot$) [18].

I.5.4. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par la quel des atomes, des ions au des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide, elle est utilisée pour la séparation et la purification des eaux contaminées

par les polluants de type antibiotique. Les médias utilisés ont une structure poreuse leur procurant une grande surface spécifique.

Le tableau (I.1) qui suite donne quelque avantage et inconvénient des diverses techniques utilisées dans le traitement des eaux pollué par le contaminant de type pharmaceutique (antibiotique).

Tableau I. 1 : *Avantage et inconvénient des diverses techniques de traitement utilisées dans l'élimination des polluants*

Procédé	Nano-filtration	Osmose inverse	Procédée d'oxydation avancé (POA)	Adsorption
Avantage	-faible coût encombement des installations requises -respect des produits thermosensibles -faible consommation d'énergie	-Faible coût d'investissement et énergétique	-les POA sont utilisables dans de nombreux scénarios	-bonne espérance d'efficacité sur une large gamme de substances -bonne reproductibilité des essais laboratoire a l'échelle industrielle -souplesse de fonctionnement
Inconvénient	-l'accumulation sur la membrane nécessite un lavage plus fréquent	-l'énergie consommé par la pompe de gavage est importante -des pertes d'eau très important	-le cout des POA est élevé -certains types de POA impliquent de prétraiter des eaux usées pour atteindre une performance faible	-le cout de charbon -suivi analytique régulier pour anticiper les régénération

Références Bibliographiques

- [1] B. Michel, B. Jean-François, Revue des Sciences de l'Eau. Vol 31, n°1, p. 1-11, 2018.
- [2] J. Benoit, J. Vincent, Guide de l'eau. Les éditions Johanet ; 34e édition Paris, p. 63-64, 2004.
- [3] Pierre Le Hir, « L'alarmante pollution de l'eau par les médicaments », *Le Monde*, 3 février 2009.
- [4] B. Melissa, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et le milieu aquatique. Rapport de suivi, p. 8-10, 2019.
- [5] R. Behra, Micropolluants anthropiques dans l'eau. Effets-Risques-Moyens de lutte. Les nanoparticules synthétiques et leurs effets. Eawag News. Vol, 67f, 2009.
- [6] R. ANDREOZZI, R. MAROTTA, N. PAXEUS, Pharmaceuticals in STEP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, vol.50, p.1319-1330, 2003.
- [7] J. Oppel, G. Broll, M. Loffler, J. Rombke, T. Temes, Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: à part of environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*, p.265-273, 2004.
- [8] Académie Nationale de Pharmacie (AnP, 2008). Rapport : Médicaments et environnement. Paris : Académie Nationale de Pharmacie. P. 105, juin 2018.
- [9] A. BRUCHET, C. HOCHEREAU, J.-M. RODRIGUES, et M.-L. JANEX-HABIBI, : « Composés pharmaceutiques et produits d'hygiène : analyse d'indicateurs pour l'évaluation du risque sanitaire ». *TSM* 12. p. 43-51, 2006.
- [10] N. Bolong, et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. Vol, 239, p. 229-246, 2009.
- [11] L. A. Mitscher, Antibiotics and antimicrobial agents. In: *Principles of medicinal*, 1995.

[12] J. Verhoef, W.T.M. Jansen, J.T. Van der Bruggen, A.C. Fluit. A general introduction to the field of antimicrobials and antimicrobial resistance: the past and the present in Resistance, p. 206, 2004.

[13] E. Cooper, T. Siewicki et K. Phillips. « Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment », Sci. Total Environ. p.26-33, 2008.

[14] B. Ferrari, N. Paxeus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, « Eco-toxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid and diclofenac ». Ecotoxicology and Environmental Safety, 55(3), p-281-292, 2003.

[15] H. Budzinski et A. Togola. « Orésence des résidus de médicaments dans les différents compartiments du milieu aquatique ». Environnement, Risques & Santé, vol,5, n°4, p.248-253, 2006.

[16] A. Boyé, Synthèse et caractérisation d'une membrane de nano-filtration en polyphosphazène, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier, 1992

[17] J. Rouquerol et al., « Recommendations for the characterization of porous slids (Technical Rport) » Pure & Appl. Chem, vol,66, p. 1739-1758, 1994.

[18] G. William, Kang, joon-Wun et Chapin,H. Douglas, The Chemistry of the Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Vol, 9, n°4, p.335-352, 1987.

Chapitre II

Théorie sur l'adsorption

II.1. Théorie d'adsorption

II.1.1. Historique

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, un phénomène déjà constaté par Mc. Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [1].

II.1.2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface il définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible, c'est l'un des processus uniques de transfert de masse dans lequel une (des) substance(s) d'un fluide, gaz ou liquide, adhère à la surface d'un solide ou liquide [2].

L'adsorption c'est un processus exothermique ou bien endothermique qui correspond à des interactions adsorbat-surface solide.

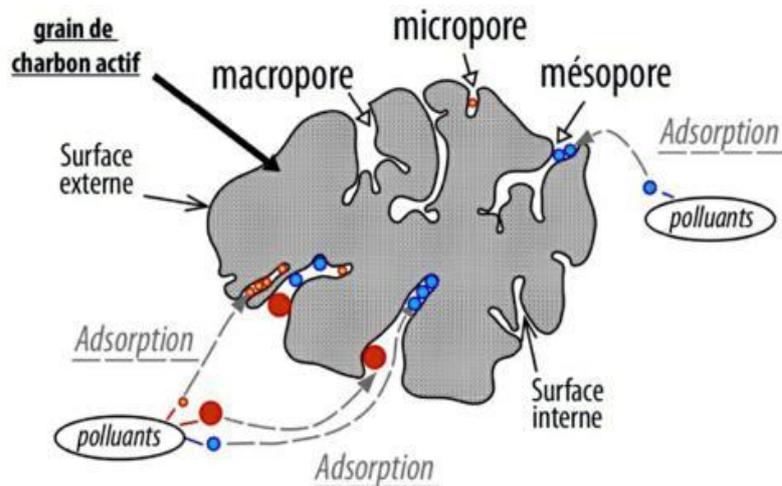


Figure II. 1 : Représentation schématique du processus d'adsorption.

II.1.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en quatre étapes :

1. Transport au sein de la solution vers la couche limite : cette étape n'est pas limitante[3].

2. Transport externe : diffusion à travers le film entourant le grain vers la surface de l'adsorbant.
3. Transport interne : diffusion dans le volume interne poreux appelée aussi diffusion intra particulaire.
4. Fixation du soluté sur les sites adsorbants (adsorption sur la surface des pores) : étape instantanée avec libération et transfert de chaleur.

Les étapes généralement limitantes dans ce processus sont la diffusion interne et la diffusion dans le film. Selon Furusawa et coll.1973 [4].L'un ou l'autre des phénomènes peut être négligé dans les modélisations.

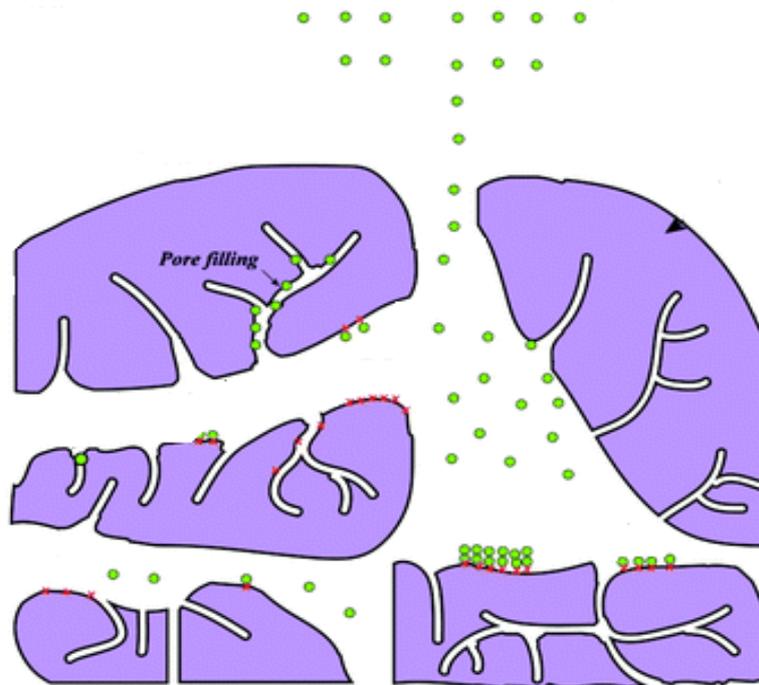


Figure II. 2 : Représentations schématique du processus d'adsorption et ces étapes.

II.1.4. Les types d'adsorptions

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique chimisorption.

II.1.4.1. L'adsorption chimique (La chimisorption)

Ce type d'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente permanente, entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se caractérise par des énergies d'adsorption élevées (40-400 Kj. Mol⁻¹), et par une fixation

irréversible de l'adsorbat sur les sites d'adsorption très spécifiques. Elle est favorisée par des températures élevées. [5]

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface de l'adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [6].

II.1.4.2. L'adsorption physique (La physisorption)

Dans ce cas l'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de force de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. La rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals.

D'un point de vue énergétique, la physisorption se produit à basses températures avec des énergies faibles ($10\text{-}20\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1}$). C'est un processus réversible qui ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut-être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

Tableau II. 1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Faibles valeurs (10-20 KJ/mol)	Valeurs élevées (40-400 KJ/mol)
Forces motrices	Van der Waals	Forces de liaison chimique
Spécificité	Non spécifique (se produit entre tous les systèmes d'adsorbat-adsorbant)	Fortement spécifique
Prise de saturation	Phénomène multimoléculaire	Phénomène unimoléculaire
Désorption	Plus facile	Difficile
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Nature du processus	Rapide, non activé, réversible	Activé, peut-être lent et irréversible

II.1.5. Facteurs influents sur le phénomène d'adsorption

Les performances d'adsorption peuvent être favorisées ou défavorisées par plusieurs facteurs physicochimiques qui affectent le processus d'adsorption [7].

II.1.5.1. Nature de l'adsorbat

L'adsorption est un phénomène de surface par conséquence, le phénomène d'adsorption est principalement basé sur les caractéristiques de la surface externe de l'adsorbant telle que la surface spécifique, la taille des particules, la porosité, la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface absorbante. Ces propriétés affectent considérablement l'interaction adsorbant-adsorbat et donc la capacité d'adsorption.

II.1.5.2. pH du milieu

Le pH est l'un des paramètres les plus significatifs pouvant affecter directement l'efficacité d'élimination des polluants adsorbés. Le pH peut affecter l'ionisation ainsi que la spéciation de l'adsorbat en solution et également la nature de surface du matériau adsorbant. En solution, les ions hydrogène (H^+) et les ions hydroxyde (OH^-) interagissent avec les sites actifs de l'adsorbant. Par conséquent, le processus d'adsorption est affecté par le pH de la solution.

II.1.5.3. Temps de contact adsorbant –adsorbat

Le temps de contact (temps de séjours) adsorbant –adsorbat est considéré comme un paramètre significatif qui affecte le processus d'adsorption. En outre il est très important de connaître le temps nécessaire pour atteindre une capacité d'adsorption maximale. Par conséquent, son étude est favorisée dans le processus d'adsorption.

II.1.5.4. Concentration de l'adsorbat

L'effet de l'adsorbant sur le processus d'adsorption dépend fortement de la concentration des adsorbats et de la quantité de substances actives disponible. L'augmentation ou la diminution de cette dernière fait apparaître une relation inverse dans la variation de la capacité d'adsorption (q) et le pourcentage d'élimination du ou des polluants à cause des forces motrices qui se produisent et qui influent, à leurs tours, sur la résistance au transfert de masse.

II.1.5.5. Masse de l'adsorbant

Les sites d'adsorption actifs augmentent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, ce qui contribue à l'avantage d'éliminer une quantité plus élevée d'adsorbat.

Cependant avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, la capacité d'adsorption totale de polluants (q) par unité de masse d'un adsorbant diminue en raison du nombre de sites actifs restant insaturé.

II.1.5.6. Température du milieu

La température peut affecter les caractéristiques des adsorbants, la stabilité de l'adsorbat-adsorbant. Avec l'augmentation de la température, la viscosité de la solution diminue, ce qui contribue au transfert des polluants de la solution en vrac à la surface du matériau. De plus les paramètres thermodynamiques aident à estimer la caractéristique du processus d'adsorption telle que la nature exothermique ou endothermique, spontanée ou aléatoire et signifient également la favorabilité de la température dans le processus d'adsorption.

II.1.6. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouches ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [8].

A l'origine, les isothermes étaient théoriquement représentées pour les interactions gaz /solide. Cependant, elles ont été récemment modifiées pour le système solide /liquide par le remplacement des pressions relatives à la concentration d'équilibre. Selon Gils et coll, les isothermes d'adsorption peuvent être classées principalement en quatre classes : S ; L(Langmuir) ; H (hautes affinités) et C (partition constante), en fonction de la nature de la courbe de sorption pour différents solutés à solubilité limitée.

Une brève définition des classes principales est donnée ci- dessous [9] :

- **De type S** : lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.
- **De type I** : (dite de LANGMUIR), sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

- **De type H** : ne commence pas à zéro mais à partir d'une valeur positive, indiquant ainsi une haute affinité. Ce type d'isotherme s'obtient lorsque le soluté est adsorbé par des liaisons covalentes (chimisorption). On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparés par des régions amorphes poreuses ou encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles.

- **De types C** : se présente sous forme de ligne droite, signifiant qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

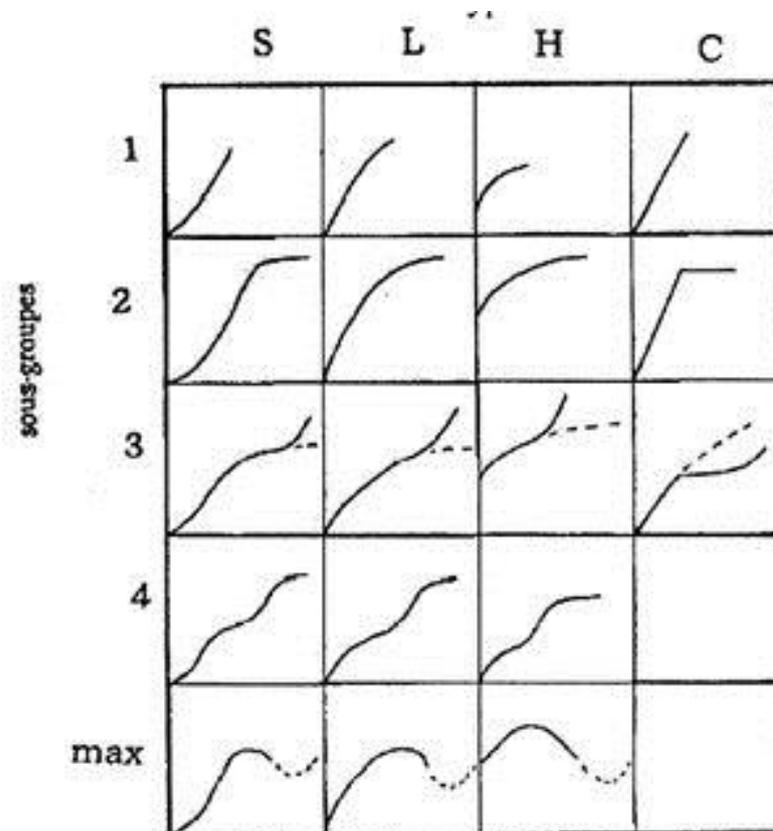


Figure II. 3 : *Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles-coll.*

II.1.6.1. Modèle d'isotherme de Langmuir

Ce modèle est basé sur les trois hypothèses suivantes [10] :

- Seule une couche mono-moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis, uniformément distribués sur la surface solide. Chaque site ne pouvant recevoir qu'une molécule de soluté.

- Tous les sites sont thermodynamiques identiques et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.

La forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par l'équation (II.1) :

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (\text{II.1})$$

Où ;

- q_e est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_m est la quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g).
- C_e est la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).
- K_L est la constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est comme suite :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{II.2})$$

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (R_L) est un terme sans dimension donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II.3})$$

Selon la valeur de ce dernier, l'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$
- Défavorable : $R_L > 1$
- Linéaire : $R_L = 1$
- Irréversible : $R_L = 0$

II.1.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) représente l'un des plus anciens modèles décrivant l'adsorbant qui n'est pas énergétiquement uniforme [11] :

La forme non linéaire de cette isotherme est exprimée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

Où ;

- K_F : constante d'adsorption de Freundlich liée à la capacité d'adsorption ((mg/g) (L/g)ⁿ).
- $1/n$: facteur d'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption.

La forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant les logarithmes de l'équation (4).

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (\text{II.5})$$

II.1.7. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction de temps décrit la cinétique de processus. Cet outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres cinétiques (la vitesse de processus). Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi de transfert de matière [12].

II.1.7.1. Modèle cinétique du pseudo –premier-ordre (modèle de Lagergren)

La cinétique du pseudo premier ordre(PPO) est un modèle bien connu et largement utilisé pour corréler des données cinétiques d'adsorption pour divers systèmes solide/liquide.

L'expression de l'équation de Lagergren, est donnée par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.6})$$

La forme intégrée de cette équation est donnée selon l'équation suivante :

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

Où : q_e et q_t : sont respectivement des quantités des solutés adsorbés à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

K_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre.

II.1.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre [13]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Il est représenté par la formule suivante :

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

L'intégration de cette équation donne :

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

K_2 : la constante de vitesse d'adsorption du second ordre (g /mg.min).

II.1.7.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est développé en 1963 par Weber et Morris, il est principalement utilisé pour identifier l'étape de contrôle du taux dans le processus et le mécanisme d'adsorption.

Le modèle de diffusion intraparticulaire est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{WM} \sqrt{t} + c \quad (\text{II.10})$$

Où ;

- K_{WM} : la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg /g.min^{1/2})
- C : la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en (mg/g)

II.2. Matériaux adsorbants

II.2.1. Définition

Les produits adsorbants présentent une structure entièrement poreuse, ils sont insolubles dans l'eau. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques, lesquels sont agencés en couches, pores et canaux. Les matériaux poreux qui possèdent des caractéristiques de texture de l'adsorbant (réseau poreux) les plus efficaces sont :

- Les charbons actifs ;
- Les zéolithes ;
- Les alumines ;
- Les gels de silice ;

- Les argiles activées.

II.2.2. Caractéristiques

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristique permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes [14].

D'un point de vue théorique et expérimental, un adsorbant ou un matériau poreux est caractérisé par des cavités appelées pores, dont les parois augmentent la surface spécifique. D'après l'IUPAC, les pores sont classés selon leurs diamètres en cinq groupes, à savoir ;

- Ultra-micropores : $D_{\text{pore}} < 0,7 \text{ nm}$;
- Super-micropores : $0,7 < D_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$;
- Micropores : $D_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$;
- Mésopores : $2 \text{ nm} < D_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$;
- Macropores : $D_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$;

II.2.3. Différents types d'adsorbants

Les divers activités humains, domestiques, agricoles et industrielles générant de grandes quantités de matières polluants qui dégradent et altèrent l'environnement aquatique. Alors, le traitement des eaux contaminées s'impose. L'adsorption est la technique la plus utilisée vu son faible cout et la facilité de sa mise en œuvre pour traiter les eaux contaminées.

Par conséquent, il est peu utile de citer brièvement quelques différents types d'adsorbants.

II.2.3.1. Charbon actif industriel

Le charbon actif industriel est le matériau le plus utilisé dans de différents domaines mais beaucoup plus dans l'épuration des eaux usées en raison de ses propriétés physicochimiques telles que la porosité et la surface spécifique, ces propriétés varient suivant le matériau de base utilisé (précurseur) et les conditions opératoires de préparation de charbon actif. Cependant, le prix de charbon actif élevé reste toujours un problème [15].

II.2.3.2. Adsorption alternatifs

Un adsorbant alternatif peut remplacer le charbon actif industriel ; les matériaux naturels soient biologiques comme, la tourbe, la chitine ou matériaux comme les alumines

et bauxites, le gel de silice, les argiles, zéolithes, ou synthétiques comme, les MOFs, les polymères [16].

II.2.4. Charbon actif

Charbon actif, est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée a structure poreuse. On appelle charbon actif tout charbon subi une activation. C'est un matériau caractérisé par ces propriétés de fixer et de retenir certaines molécules à son contacte.

Sa structure est amorphe composée principalement d'atome ce carbone, obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température. Il présente une surface spécifique élevée et des fonctions de surface qui lui confèrent un pouvoir adsorbant.

Les charbons actifs se caractérisent par une grande surface spécifique de 300 à 1500 m²/g et peut même atteindre 3000 m²/ g avec des volumes poreux très importants.

II.2.5. Préparation de charbon actif

Historiquement, le charbon actif est le premier matériau adsorbant utiliser à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse de bois, noix de coco, charbon, lignite et en général tout composé organique, suivi d'une activation chimique, physique ou combinée.

II.2.5.1. Pyrolyse

La pyrolyse et la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1 000 °C.

L'effet de la chaleur élimine les hétéroatomes (oxygène, hydrogène) et le matériau devient riche en carbone, accompagnés d'une perte de masse de matériau obtenu par rapport à la masse initiale de précurseur. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire [17]. Ces feuillets s'arrangent d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé. Les différents paramètres déterminent la qualité,

Les propriétés et le rendement de la pyrolyse sont :

- La vitesse de chauffage du four ;

- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four ;
- La nature de matériau du départ.

Par contre, le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

II.2.5.2. Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

Il existe deux procédés d'activation : activation chimique et activation physique

II.2.5.2.1. Activation chimique

Activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que KOH, $ZnCl_2$ et H_3PO_4 qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures faibles. La taille des pores dans le charbon actif finale est déterminée par le degré d'imprégnation ; plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [18].

II.2.5.2.2. Activation physique

L'activation physique consiste à une oxydation à de grandes températures (750-1 000°C) de carbonisation par un agent oxydant gazeux tel que le dioxyde de carbone et la vapeur de l'eau. Le procédé est limité par le transport de gaz oxydant au sein de matériau. Ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [19].

II.2.6. Régénération de charbon actif

La régénération des adsorbants est une opération économiquement intéressante, mais ne peut s'appliquer qu'à certains polluants volatils. Elle s'effectue soit chez le producteur d'adsorbant, soit lorsque on traite de l'air chargé par des composés organiques volatils qu'on veut récupérer et recycler [20].

Le charbon actif est un produit coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. Il existe différentes méthodes de régénération :

- Régénération thermique : cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et génère parfaitement les charbons actifs.
- Régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération de charbon actif qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon désinfecter le charbon.
- Régénération chimique : procédé qui utilise une température de 100°C. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon. Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

Références Bibliographiques

- [1] R. Bansal, C.Goyal, Activated carbon adsorption, CRC Press, Taylor & Francis group. p.145-196, 2005.
- [2] C.Gaëtan, S.Fritz, contribution à l'étude de l'adsorption binaire pour les carbones non poreux et poreux. Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, 2002.
- [3] M.W.Thomas, F.M.Getzen, Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon, Environmental science and Technology. Vol, 4(1), p.64-67, 1970.
- [4] T.Furusawa, J.M. Smith, "Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries " Ind .Eng .Chem.Fundamen. Vol,12(2), p. 197-203, 1970.
- [5,6] D.M.Ruthve, Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids (Chapter). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Vol,7, p.1-43, 2006.
- [7] M.W.Thomas, F.M.Getzen « Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon ». Environmental science and Technology. vol, 4(1), p. 64-67, 1970.
- [8] C.M.Creanga, « procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable par adsorption puis oxydation catalytique ». Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [9] G.Limousin, J.P. Gaudet, L.Charlet, S. Szenknect, V. Barthe'S, M. Krimissa, Sorption isotherme : A review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry. Vol, 22, p. 249-275, 2007.
- [10] B.H. Hameed, A.Rahman « Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material ». Journal of hazardous materials (160), p. 576-581, 2008.
- [11] O. Hamdaoui, E.Naffrechoux « modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: part I. Two -parameter models and equation allowing determination of thermodynamic parameters ». Journal of Hazardous Materials (147), (part), p. 381-394, 2007.

- [12] S. Ray, Gusain, N. Chapter five –adsorption equilibrium isotherms, Kinetics and thermodynamics. carbon Nanomaterial – Based Adsorption for Water Purification, p.101-118, 2020.
- [13] Y. S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, vol, 34, p.451-465, 1999.
- [14] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano. Chemistry and physics of carbon: a series of advances (P.A. Thrower, Ed), Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
- [15] C. Tien, Adsorbents. Introduction to Adsorption, Chapter 2, p. 7-21, 2019
- [16] A. Romani, C.M. R. Rocha, M. Michelin, L. Domingues, J. A. Teixeira, Chapter 20 – Valorization of lignocellulosic-based wastes. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Resource Recovery from Wastes. Vol, 7, p.1-43, 2020.
- [17, 18, 19] M. Ahmed, Preparation of activated carbons from date (Phoenix dactylifera L) palm stones and application for wastewater treatments; Review. Process Safety and Environmental Protection .102, p. 168-182, 2016.
- [20] F. Edline « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie » Cebedoc SPRL, liège, 1992.
- [21] M. M. Dubinin « porous and adsorption proprieties on active carbons » Chemistry and Physics Carbon, vol, (2), p. 51-69, 1966.

Chapitre III
Plans d'expériences

Introduction

Dans toutes les disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure. Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile.

Un plan d'expériences constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira souvent à une analyse et à une interprétation relativement simple des résultats.

L'intérêt majeur des plans d'expériences réside dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expériences à réaliser lors de la phase d'essais, en déterminant au préalable les réels facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier [1].

III.1. Présentation des plans d'expériences**III.1.1. Aperçu Historique**

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les agronomes sont les premiers à avoir posé le problème de l'organisation des essais. En effet, ils avaient beaucoup de paramètres à étudier n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences sans compter la contrainte de temps [2,3].

Fisher proposa [3,4], en 1925, une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens qui définirent des plans permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Les industriels se sont ensuite intéressés à cette méthodologie suite aux travaux de Genichi Taguchi (1950), ingénieur statisticien Japonais, dans l'amélioration de la qualité des produits manufacturés [5].

III.1.2. Principe

La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience, mais de manière programmée et

raisonnée. Le fait de faire varier tous les facteurs à la fois n'est pas un inconvénient mais au contraire offre de nombreux avantages à savoir :

- La diminution du nombre d'essais ;
- Le nombre de facteurs étudiés assez élevé ;
- La meilleure précision sur les résultats ;
- La modélisation des résultats ;
- L'optimisation des résultats ;

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 [3].

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 [2].

III.2. Etude des effets des facteurs

- **L'effet d'un Facteur**

Un facteur peut être toute variable contrôlable pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau [6].

Les facteurs peuvent être : quantitatifs, qualitatifs, continus ou discontinus.

III.2.1. Plan factoriel complet (2^k)

Une première catégorie de plans d'expériences est destinée à fournir une information la plus complète possible sur des systèmes présentant relativement peu de facteurs. Ces plans consistent à tester toutes les combinaisons possibles, en faisant varier tous les facteurs à tous leurs niveaux de manière exhaustive, d'où leur nom de plans factoriels complets.

Pour ce faire, Yates et Hunter ont proposé une technique simple pour le cas où chaque facteur n'a que deux niveaux. Elle consiste à numéroté les facteurs et à faire varier successivement leurs niveaux de la façon suivante :

- Au premier essai, tous les facteurs sont au niveau bas,
- On change le niveau du premier facteur à chaque essai,

- Celui du deuxième facteur tous les 2 essais, et en général, celui du $k^{\text{ième}}$ facteur tous les $(2k - 1)$ essais.

La méthode peut s'adapter au cas où les facteurs ont plus de deux niveaux.

III.2.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique se présente sous la forme d'un polynôme, qui consiste en un développement de la série de Taylor. En traitement de données expérimentales, l'équation de régression s'écrit de la façon suivante [7] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \int_{u,j=1}^k b_{uj} x_u x_j \quad III. 1$$

On appelle *la valeur* le coefficient b_0 terme constant de l'équation de régression, les coefficients b_j , effets linéaires, les coefficients b_{jj} , effets quadratiques et les coefficients b_{uj} effets d'interaction.

Dans l'exemple de notre étude (chapitre I.1) qui comprend 4 facteurs à deux niveaux. Ce plan implique 16 expériences. Le modèle postulé pour un plan factoriel complet (PFC 2^4) s'écrit :

$$Y = a_0 + a_1 A + a_2 B + a_3 D + a_4 D + a_{12} A * B + a_{13} A * C + a_{14} A * D + a_{23} B * C + a_{24} B * D + a_{34} C * D + e \text{ (Eq. I.1)}$$

Où : Y est la réponse mesurée, a_0 est la constante du modèle, a_i sont des coefficients linéaires, et X_1, X_2, X_3 et X_4 sont les variables codées et e est l'erreur.

La matrice des effets est une matrice X carrée de rang N qui satisfait le critère d'Hadamard. En introduisant la valeur dite fictive $x_0=1$ et en prenant $k = 4$, la matrice X pour les paramètres codés en tenant compte des effets linéaires et d'interactions [7] s'écrit :

III.2.3. Analyse de la variance

En statistique, l'analyse de la variance (ANOVA), terme abrégé de: (analysis of variance) est un ensemble de modèles statistiques utilisé pour vérifier si les moyennes des groupes proviennent d'une même population. Les groupes correspondent aux modalités d'une variable qualitative et les moyennes sont calculées à partir d'une variable continue. Ce teste s'applique lorsqu'on mesure une ou plusieurs variables explicatives catégoriales qui ont de l'influence sur la loi d'une variable continue à expliquer. On parle d'analyse à

un facteur lorsque l'analyse porte sur un modèle décrit par un seul facteur de variabilité et d'analyse à deux facteurs ou d'analyse multifactoriels. L'ANOVA permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat ou non.

L'analyse de la variance repose entièrement sur l'équation écrite sous forme matricielle [9] :

$$y^t y = \widehat{B}^t X^t y + E^t E = \widehat{y}^t \widehat{y} + E^t E \quad \text{III.2}$$

Telle que :

$y^t y$: représente la somme des carrés totaux $\sum y_i^2$, on la dénomme la SCRM : somme des carrés des réponses mesurés.

$\widehat{B}^t X^t y$: est la somme des carrés dus à la régression.

SCRC : est la somme des carrées des réponses calculées.

$E^t E$: est la somme des carrés des erreurs.

\widehat{y} : est le vecteur des réponses prédites par le modèle.

Plus la SCRC est proche de la SCRM, plus le modèle explique les réponses mesurées. [10]

III.2.4. Estimation de l'erreur expérimentale sur un effet

Si l'on effectue plusieurs fois la même mesure, on ne trouve pas toujours le même résultat. Il y a une dispersion. On caractérise le plus souvent la série de mesures par deux chiffres : la moyenne et l'écart type qui est un indice de la dispersion des mesures autour de la moyenne. Les erreurs ainsi constatées sont appelées les erreurs aléatoires.

A côté de l'erreur aléatoire, il se peut qu'il y ait des variations de l'ensemble des mesures. Tous les résultats peuvent être plus forts ou plus faibles d'une valeur donnée. Il y a un décalage constant de toutes les mesures. Cette erreur n'est plus aléatoire, elle est systématique, l'erreur totale est la somme de ces deux types d'erreurs.

La réponse dépend de nombreux facteurs. Lorsqu'on réalise une mesure, on fixe certains facteurs à des niveaux bien précis. On dit que ces facteurs sont contrôlés, mais l'expérimentateur ne peut pas contrôler tous les facteurs. Il reste toujours des facteurs non contrôlés. Ce sont eux qui sont à l'origine des erreurs :

- Les variations aléatoires des facteurs non contrôlés entraînent des erreurs aléatoires ;
- Les variations systématiques des facteurs non contrôlés entraînent des erreurs systématiques.

L'erreur expérimentale est égale à l'erreur totale, mais comme il est difficile de détecter les erreurs systématiques, il arrive bien souvent que l'on ne retienne que l'erreur aléatoire comme valeur de l'erreur expérimentale.

III.3. Surface de réponse

Les plans pour surfaces de réponse nous permettent d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés, plusieurs variables d'entrée influencent le(s) résultat(s). La MSR est un ensemble de techniques statistiques utiles pour développer, améliorer et optimiser des procédés [11]. Elle comporte, en générale, trois étapes [7] :

- La conception du plan d'expériences,
- La modélisation de la surface de réponse par régression,
- L'optimisation.

Le principal avantage de la MSR est de réduire le nombre d'essais expérimentaux et le temps nécessaires pour évaluer plusieurs paramètres et leurs interactions, et d'économiser à la fois sur le matériel et le coût.

La MSR a été appliquée pour optimiser et évaluer les effets interactifs de facteurs indépendants dans de nombreux procédés industriels chimiques et biochimiques. Elle a plusieurs types de plans. Les plus appliqués sont le plan composite centré, le plan Box-Behnken, le plan de Doehlert et le plan factoriel à trois niveaux.

III.3.1. Définition de modèle

Un plan de surface de réponse est un ensemble de techniques de DOE (plans d'expériences) qui nous permettent de mieux comprendre et d'optimiser la réponse.

III.3.2. Plan –Box Behnken

Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui possède des combinaisons de traitement qui sont situées aux points centraux des bords de l'espace expérimental et qui requière au moins trois facteurs continus. L'illustration suivante

montre un plan de Box-Behnken à trois facteurs. Les points sur le schéma représentent les essais expérimentaux effectués.

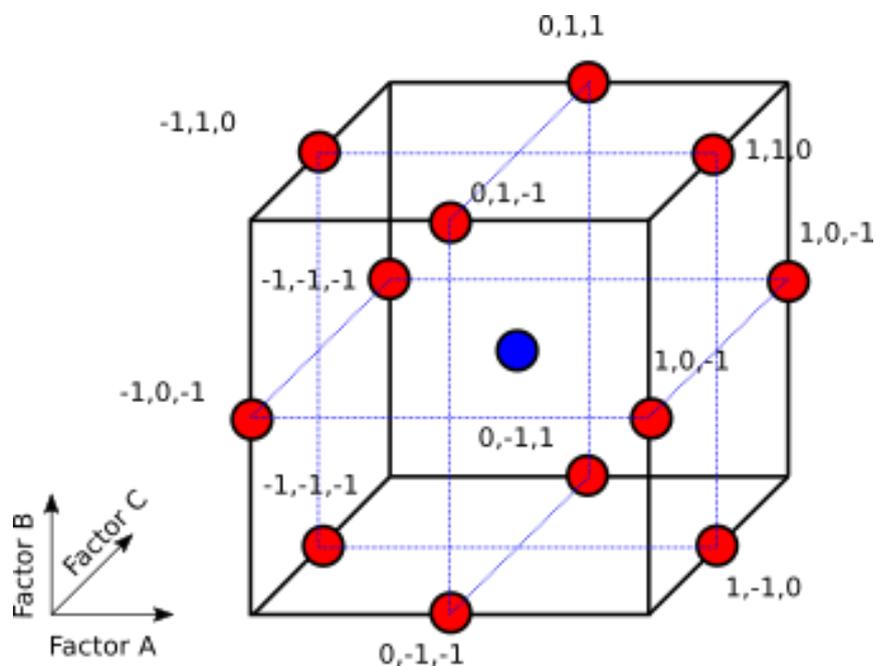


Figure III. 1 : Plan de Box-Behnken à trois facteurs

En effet, ces plans permettent une estimation efficace des coefficients de premier et de second ordre. Comme les plans de Box-Behnken comportent un nombre réduit de points, leur coût est moins élevé que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs.

Tableau III. 1 : Récapitulatif des plans de Box-Behnken générés par Minitab

Nbre de facteurs	Nbre d'essais	Nbre de blocs	Nbre de points au centre par défaut
3	15	1	3
4	27	3	3
5	46	2	3
6	54	2	6
7	62	2	6
9	130	5 ou 10	10
10	170	2	10

III.3.3. Plan composite centré

Le plan composite centré possède une propriété de séquentialité. Il est par conséquent constitué de trois parties :

Un plan factoriel à deux niveaux,

Au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental,

Et des points axiaux qui sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

Les plans composites pour deux et trois facteurs sont présentés sur les figures suivantes :

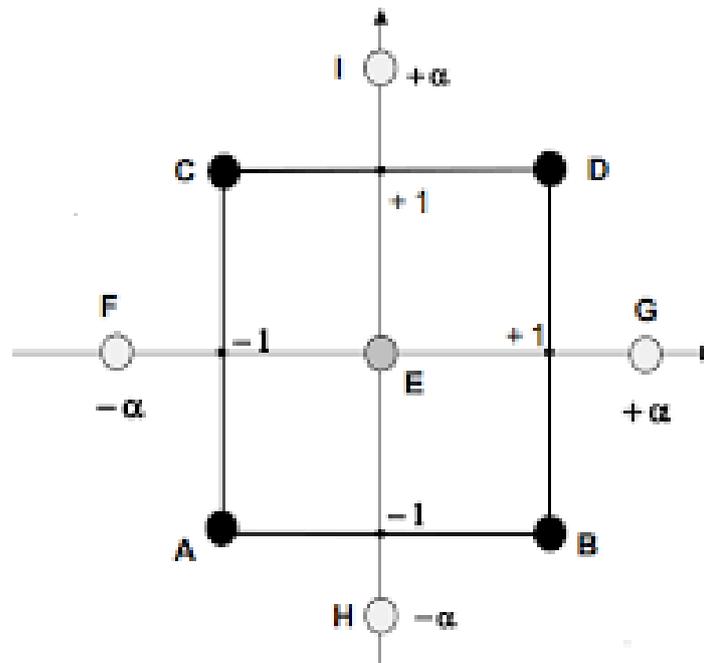


Figure III. 2 : *Plan composite centré*

A, B, C et D forment les points du plan factoriel 2^2 (2 facteurs et 2 niveaux),

- A et $-\alpha$ forment les points en étoiles,
- Et E le point central.

Plan composite centré

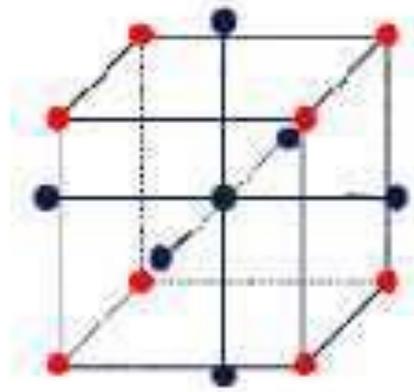


Figure III. 3 : Plan composite centré

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.

III.3.4. Analyse des résultats

L'analyse et l'interprétation des résultats constituent l'étape qui permet la comparaison quantitative ou qualitative des différentes solutions envisagées sur une base rationnelle. Il est donc essentiel que l'ingénieur se fonde sur une approche systématique et rigoureuse. Parmi les tâches accomplies par un ingénieur, cette étape est sans doute celle qui fait le plus appel à ses connaissances techniques et à sa rigueur scientifique.

III.3.5. Analyse statistique des résultats

L'analyse de la variance ANOVA (Analyse Of Variance) est utilisée pour chercher les origines de variation de la réponse et vérifier le modèle par une analyse de la régression et une analyse des résidus. Dans le cadre de la régression linéaire et de l'hypothèse des moindres carrés. Les étapes d'analyse statistique descriptive sont les suivantes :

Etape 1 : décrire l'effectif de votre échantillon

Les échantillons comportant au moins 20 observations.

Etape 2 : décrire le centre des données

Utilisez la moyenne pour décrire l'échantillon avec une seule valeur qui représente le centre des données.

III.3.6. Recherche de l'optimum

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver l'optimum d'une fonction donnée qui correspond aux conditions optimales de conduite de ce processus .pour évaluer l'optimum, il faut avant toute choisir le critère d'optimisation [12]

Conclusion

Les plans d'expériences sont utilisés pour atteindre un ou plusieurs des objectifs suivants : [13]

- Accroître l'efficacité de l'utilisation des ressources
- Déterminer quelles variables ou quels phénomènes (facteurs) dans une expérience sont les plus important
- Tenir compte des erreurs aléatoires
- Optimiser certaines caractéristiques du système expérimental.

Références Bibliographiques

- [1] R. Linder, Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées. Paris, 2005.
- [2] J. Faucher, «les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue» Thèse de doctorat, institut national de Toulouse ,2006.
- [3] J. Goupy, « Introduction aux plans d'expériences » 2^{ème} édition, Dunod, Paris ,2001.
- [4] Z.R.Lazic, «Design of experiments in chemical engineering »Wiley-VCHVerlag GmbH et CoGaAWeinheim, 2004.
- [5] A. Jiju, «Design of experiments for engineers and scientists » Elsevier Science and Technologie Books, 2003.
- [6] G. Sado, M. C. Sado,« les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité » Afnor ,2000.
- [7] V. Kafarov, « Méthodes cybernétiques et technologie chimique » Mir Moscou ,1974.
- [8] A.Dean, D. Vos, «Design and analyis of experiments"Springer-Verlag New York, 1999.
- [9]J Goupy. « Introduction aux plans d'expériences », Dunod, Paris, 1999.
- [10] Goupy.J « Introduction aux plans d'expériences », Dunod, Paris, 2005.
- [11]G.E.P. Box. W.G. Hunter, S.J. Hunter, “Statistics for Experementers”. An Introduction to Design,Data analysis and Model Building John Wiley and Sons ,New York ,1978. .
- [12] J.Goupy, « Introduction aux plans d'expériences », Dunod, Paris ,2006.
- [13]H. Mark,J.Workman, «Statistics in spectroscopy-part 18: hypothesis testing of Chi-square». Spectroscopy.4(7), 53-54, 1989.

Partie pratique

Chapitre I
Plan factorielle complet

Introduction

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis longtemps se caractérisant par, sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermo-stabilité [1]. Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone [2]. Dans cette présente étude, d'un déchet agricole ; les noyaux de nèfles. Le (CA) est souvent préparé par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique. Cependant, un processus combinant les deux étapes peut être appliqué. La carbonisation a pour but d'enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, tandis que l'activation vise à développer une structure poreuse [3]. Le CA résultant de ces traitements acquiert une capacité adsorbante et catalysante très recherchée dans plusieurs domaines : pharmaceutique, agro-alimentaire, etc. Le CA est largement utilisé dans la purification des eaux, il permet d'en éliminer les matières organiques et inorganiques [4].

I.1. Modélisation et optimisation de la préparation d'un charbon actif

I.1.1. Description

Le précurseur utilisé pour la préparation du charbon actif est un déchet agricole solide : les noyaux de nèfles. Après la collecte, les noyaux ont été lavés à l'eau plusieurs fois pour éliminer les impuretés jusqu'à obtention d'une eau claire, puis rincés à l'eau distillée. Après séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, ils sont broyés et tamisés à un diamètre $\leq 0,3$ mm.

Sur la base de travaux antérieurs, la méthode d'activation chimique au chlorure de zinc est utilisée. En effet, le charbon actif est préparé à partir des noyaux de nèfles en trois phases. Durant la première, dans un erlenmeyer ont été dissous une masse bien déterminée de $ZnCl_2$ dans 150 ml d'eau. A cette solution, sont ajoutés une quantité de poudre de noyaux de nèfles préparée selon les proportions indiquées ci-dessous. Le mélange a été maintenu sous agitation au reflux, puis déshydraté dans une étuve à 105 °C pendant 24 h. En second, le matériau imprégné sec a été placé dans un creuset en céramique et carbonisé à une température et pendant une durée choisie, la vitesse de chauffe du four étant maintenue à 10 °C/min. Enfin et après refroidissement, le mélange a été lavé à chaud à environ 90°C avec une solution HCl (3M) sous reflux pendant 30 min. Puis, lavé à l'eau distillée chaude plusieurs fois, jusqu'à ce que le pH du filtrat devienne neutre.

Les conditions opératoires à savoir la température et la durée d'activation, les proportions de $ZnCl_2$ et de précurseur, la température et la durée de carbonisation ont été choisies selon un plan d'expérience indiqué ci-après.

I.1.2. Planification des réponses

I.1.2.1. Choix des facteurs de réponse

Pour déterminer les conditions optimales, de la préparation d'un charbon actif, nous avons sélectionnés les variables indépendantes suivantes pour cette étude sont : la température de carbonisation (X_1), le taux d'imprégnation (X_2), température d'activation (X_3), temps d'activation (X_4).

Les variables indépendantes sont étudiées à 2 niveaux : niveau bas (-1), et niveau haut (+1).

Tableau I. 1 : Domaine d'étude

Symbole	Variables	Niveau -1	Niveau +1
A	Température de Carbonisation(°C)	400	700
B	Taux d'imprégnation	1 :1	2 :1
C	Température d'activation (°C)	80	140
D	Temps d'activation(h)	4	8

I.1.2.2. Réponse

Y_1 (mg/g) : indice d'iode (II). Est un indicateur relatif de la porosité d'un charbon actif. Cet indice ne fournit pas nécessairement une évaluation de la capacité du charbon à absorber certaines particules mais il peut être utilisé comme approximation de la surface spécifique pour certains types de charbons actifs [5].

Y_2 (mg/g) : Indice bleu de méthylène (IBM) : est la quantité de bleu de méthylène (colorant aromatique hétérocyclique) adsorbée par le charbon actif dans des conditions définies. Ce paramètre est une indication de la structure méso-poreuse du charbon actif et est un bon indicateur de l'adsorption des molécules plus grosses [6]

I.1.2.3. La matrice d'expériences

Le plan étudié est un plan factoriel complet dont le nombre d'essais est de 16 (PFC : 2^4) ; le nombre de facteurs étant égale à quatre (04) [7]. La matrice des expériences donnée dans le tableau (I.2) rassemble les essais donnés dans l'ordre de Yates.

Tableau I. 2 Matrice des expériences avec les facteurs codés, des réponses mesurées et calculées selon le modèle postulé et les résidus pour Y_1 et Y_2 .

N°	A	B	C	D	Y_1 mg/g	Y_1 cal	R_1	Y_2 mg/g	Y_2 cal	R_2
1	-1	-1	-1	-1	2348,4	2548,93	-200,5	387,336	386,577	0,759
2	1	-1	-1	-1	2322,6	2328,35	-5,75	383,145	383,517	-0,372
3	-1	1	-1	-1	2496,6	2497,93	-1,33	393,541	392,891	0,65
4	1	1	-1	-1	2489,2	2465,85	23,35	389,132	389,831	-0,699
5	-1	-1	1	-1	2355,9	2360,43	-4,53	390,212	389,743	0,469
6	1	-1	1	-1	2311,7	2328,35	-16,65	387,112	386,683	0,429
7	-1	1	1	-1	2499,4	2497,93	1,47	394,055	396,057	-2,002
8	1	1	1	-1	2481,3	2465,85	15,45	392,874	392,997	-0,123
9	-1	-1	-1	1	2462,6	2411,43	51,17	385,985	386,577	-0,592
10	1	-1	-1	1	2332,2	2379,35	-47,15	380,41	383,517	-3,107
11	-1	1	-1	1	2525,3	2548,93	-23,63	394,312	392,891	1,421
12	1	1	-1	1	2517,7	2516,85	0,85	391,745	389,831	1,914
13	-1	-1	1	1	2421,9	2411,43	10,47	388,477	389,831	-1,354
14	1	-1	1	1	2403,8	2379,35	24,45	390,332	386,683	3,649
15	-1	1	1	1	2527,3	2548,93	-21,63	396,587	396,057	0,53
16	1	1	1	1	2522,3	2516,85	5,45	391,312	392,997	-1,685

Y_1 : réponse indice d'iode (II)
(IBM)

Y_2 : réponse indice de bleu de méthylène

$Y_{1\text{ cal}}$: réponse calculée pour (II)

$Y_{2\text{ cal}}$: réponse calculée de (IBM)

R_1 : les résidus ($Y_1 - Y_{1\text{ cal}}$)

R_2 : les résidus ($Y_2 - Y_{2\text{ cal}}$).

I.1.3. Résultats est discussion

Les résultats obtenus ont été exploités par analyse statistique à l'aide de Minitab (version 20 de Minitab Inc.).

I.1.3.1. Elaboration de modèle

La réponse prédite Y est obtenue à partir de l'équation du modèle linéaire avec interactions dont l'équation générale est de la forme [8].

$$Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3D + a_4D + a_{12}A * B + a_{13}A * C + a_{14}A * D + a_{23}B * C + a_{24}B * D + a_{34}C * D + e \text{ (Eq. I.1)}$$

Où : Y est la réponse mesurée, a_0 est la constante du modèle, a_i sont des coefficients linéaires, et A, B, C et D sont les variables codées et e est l'erreur.

I.1.3.2. Signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. 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 si, la valeur $p < 0,05$. Dans le cas contraire, le coefficient n'a pas d'influence sur la réponse et sera supprimé de l'équation du modèle. Les tableaux (I.3) (Y_1) et (I.4) (Y_2) donnés dans l'annexe à rassemble les coefficients des modèles. (Annexe A).

Pour Y_1

Les résultats du test de Student montrent que les effets ; ; Taux d'imprégnation (Taux imp), Température Carbonisation (T car) et le temps d'activation (tact) sont significatifs (valeur de $p < 0,05$) et influent fortement sur la réponse. Alors que les effets des facteurs suivants ne sont pas significatifs, leurs p -valeur $> 0,05$, et n'ont aucune influence sur la réponse : les facteurs température d'activation (Tact), et l'effet des interactions T carb*Taux imp, Taux imp*temps. Ces facteurs sont éliminés de l'équation du modèle.

L'équation corrigée de modèle s'écrit comme suit :

$$Y_1 = 2438,64 - 16,04 A + 68,75 B + 25,50 D \text{ (Eq.I.2)}$$

Pour Y_2

Les résultats du test de Student montrent que les effets ; ; Taux d'imprégnation (Taux imp), Température Carbonisation (T car) et Température d'activation (T act) sont significatifs (valeur de $p < 0,05$) et influent fortement sur la réponse. Alors que les effets des facteurs suivants ne sont pas significatifs, leurs p -valeur $> 0,05$, et n'ont aucune

influence sur la réponse : les facteurs temps d'activation (t_{act}), et l'effet des interactions T carb*T act, Taux imp*T act. Ces facteurs sont éliminés de l'équation du modèle.

L'équation de modèle corrigé s'écrit comme suite :

$$Y_2 = 389,787 - 1,530 A + 3,157 B + 1,583 C \quad (\text{Eq.I.3})$$

Température de carbonisation (T carb), (A)

Taux d'imprégnation (Taux imp), (B)

Température d'activation (Tact), (C)

Temps d'activation (temps), (D)

L'adéquation du modèle corrigé a été évaluée graphiquement par le diagramme des résidus présenté ci-dessus.

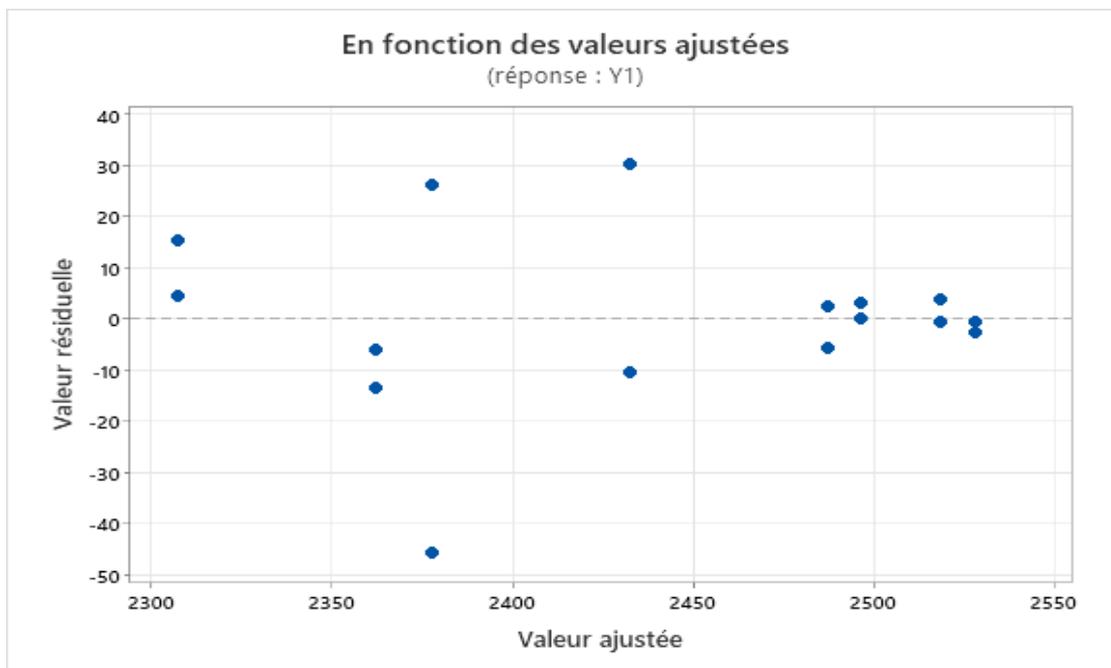


Figure I.1 : Diagramme des résidus pour Y_1

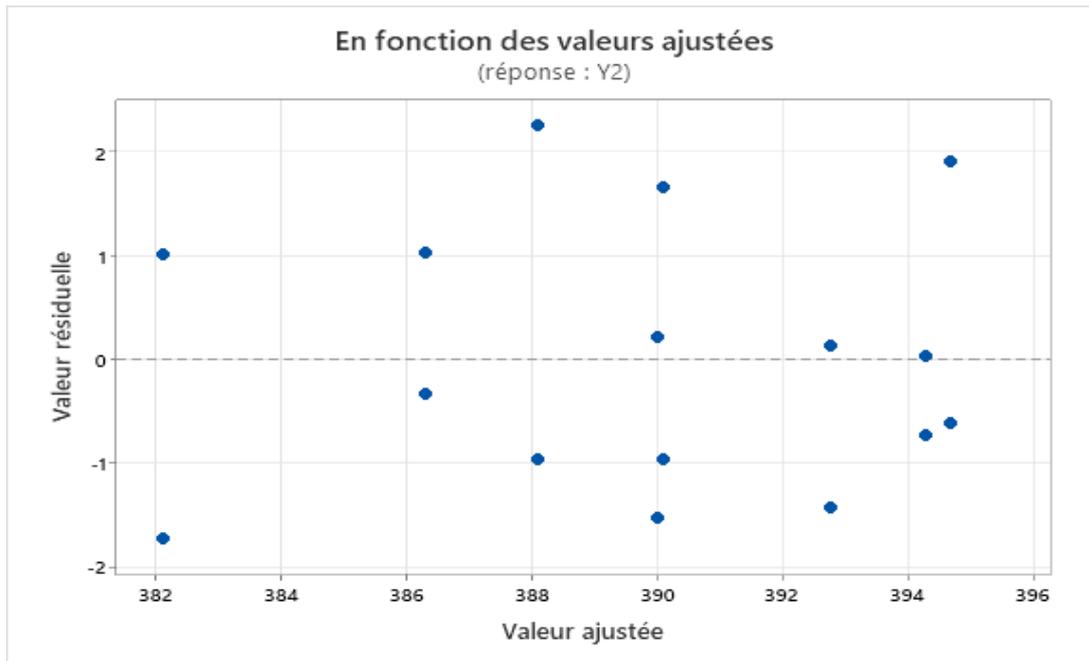


Figure I.2 : Diagramme des résidus pour Y_2

Les diagrammes des résidus (a) et (b) de la (fig.I.1) montre que les points sont dispersés de façon aléatoire autour de zéro, indiquant que les erreurs commises sur les mesures sont de type aléatoire et suivent la loi distribution normale.

De plus, pour vérifier la qualité l'adéquation du modèle, nous avons utilisé le coefficient de détermination (R^2) et le coefficient de détermination ajusté (R^2_{ajust}). Plus la valeur de (R^2) est proche de 1 meilleure est la corrélation entre les réponses expérimentales et prédites [9].

$$Y_1 : \quad R^2 = 95,59\% \quad R^2_{ajust} = 93,39\%$$

$$Y_2 : \quad R^2 = 91,39\% \quad R^2_{ajust} = 87,09\%$$

Les valeurs de R^2 et de R^2_{ajust} indiquent une bonne adéquation et une signification élevée pour le modèle élaboré.

I.1.3.3. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de variances (ANOVA) des deux modèles postulés sont donnés dans le tableau I.5 (Y_1) et le tableau I.6 (Y_2) de (l'annexe B). L'ANOVA nous permet de valider ou de rejeter les modèles. En effet, A un degré de confiance de 95%, les termes du modèle ayant une valeur de $p < 0,05$ sont significatifs, alors que les termes ayant une valeur de $p > 0,05$ n'auront aucune influence sur la réponse [10].

Les résultats de cette analyse statistique permettent de conclure ce qui suit :

Pour Y₁

- Pour le modèle linéaire la valeur de $p=0,000$, prouve que ce modèle est significatif et adéquat.
- La valeur de $p=0 < 0,05$ pour Taux imprégnation (Taux imp), indiquent qu'il est significatif.
- Aucun effet d'interactions n'est significatif.

Pour Y₂

Le modèle est significatif, la valeur de $p=0,000$

- Aucun effet d'interaction n'est significatif.
- Les effets principaux T carb, Taux imp et T act sont significatifs ; leur p-valeur est inférieurs à 0,05.

On peut conclure que le modèle linéaire postulé est adéquat et approprié. Il décrit bien la relation entre les paramètres expérimentaux et la réponse.

I.1.3.4. Etude des effets principaux

L'influence de chaque facteur principal tel que température de carbonisation, température de l'activation, le taux t'imprégnation et le temps d'activation sur la variation de la réponse illustrée dans les figures (I-3) et (I-4).

Pour Y₁

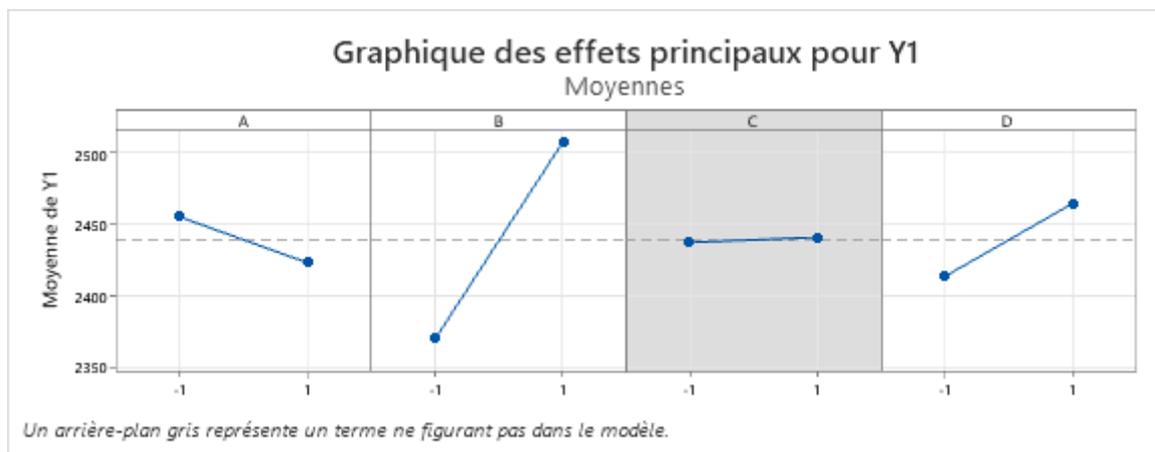


Figure I.3 : Diagramme des effets principaux pour la réponse Y₁.

Les résultats montrent qu'une augmentation de température de carbonisation (T_{carb}) est suivie par une légère diminution de rendement d'adsorption. Cela nous mène à constater que la T_{carb} a une faible influence sur la variation de la réponse Y_1 . Ce résultat confirme les résultats de l'analyse des variances qui montre que l'effet de T_{carb} de charbon actif sur le rendement est faible.

Cependant, les tracés de la figure (I-3) montrent que taux d'imprégnation (Taux imp) et le temps ont une influence importante avec un apport positif sur le rendement Y_1 .

Ainsi, on peut conclure que le modèle linéaire postulé est approprié pour décrire la relation qui existe entre les facteurs expérimentaux et le rendement.

Ainsi que la température d'activation (T_{act}) n'a aucune influence.

Pour Y_2

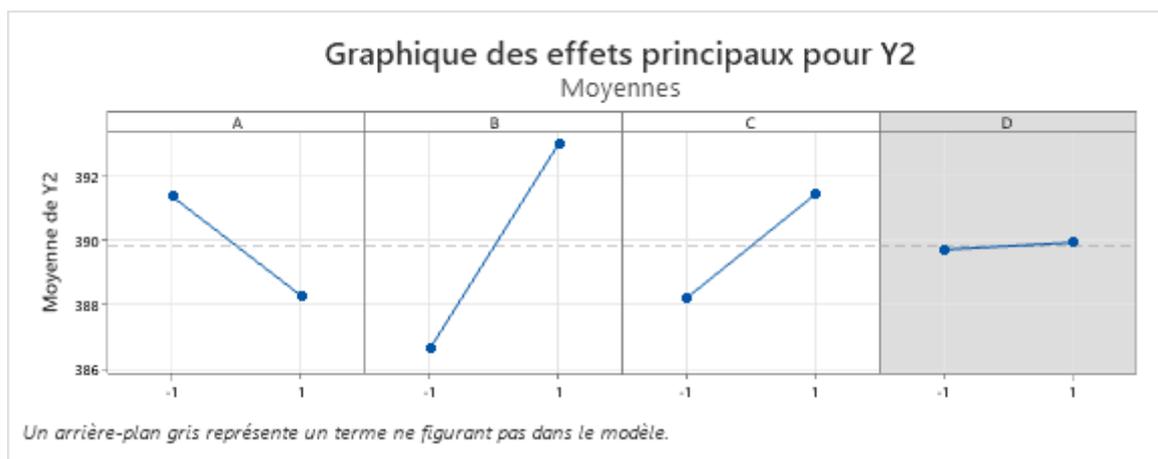


Figure I.4 : Diagramme des effets principaux pour la réponse Y_2 .

Les résultats montrent qu'une augmentation de température de carbonisation (T_{carb}) est suivie par une légère diminution de rendement d'adsorption. Cela nous mène à constater que la T_{carb} a une faible influence sur la variation de la réponse Y_2 .

Cependant, les tracés de la figure (I-4) montrent que Taux d'imprégnation (Taux imp.) et la température d'activation (T_{act}) ont une influence importante avec un apport positif sur le rendement Y_2 .

Ainsi, on peut conclure que le modèle linéaire postulé est approprié pour décrire la relation qui existe entre les facteurs expérimentaux et le rendement.

I.1.3.5. Surface de réponse

Ce dernier montre les surfaces de réponse en 2D des effets individuel et d'interaction des paramètres. Les courbes 2D ont été tracés en faisant varier deux paramètres dans le domaine expérimental, tandis que les deux autres sont maintenus constants[11].

Pour Y₁

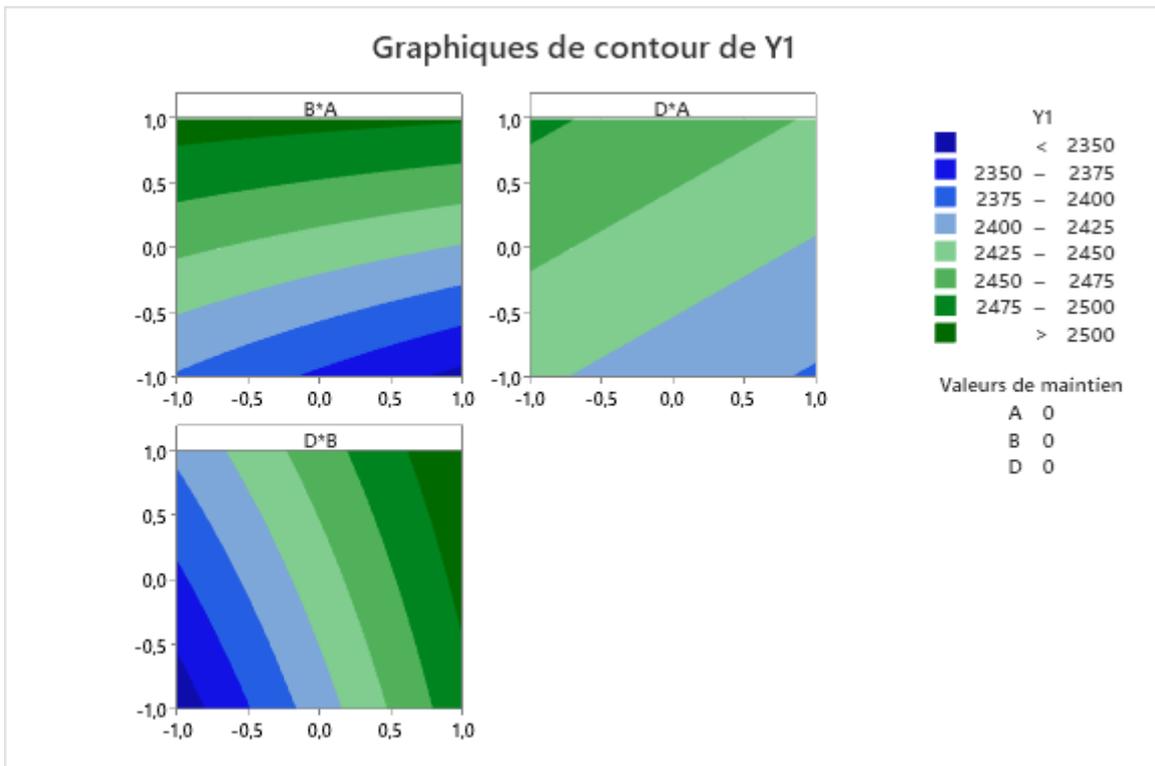


Figure I.5 : Courbe de contour pour Y₁

D'après la courbe de contour pour Y₁ figure (I-5), afin d'avoir un bon charbon actif avec des bonnes caractéristiques d'adsorption en prend les trois facteurs à ces condition-là :

Taux imp =1 Tcarb = -1 le temps = 0 T act=0

Pour Y₂

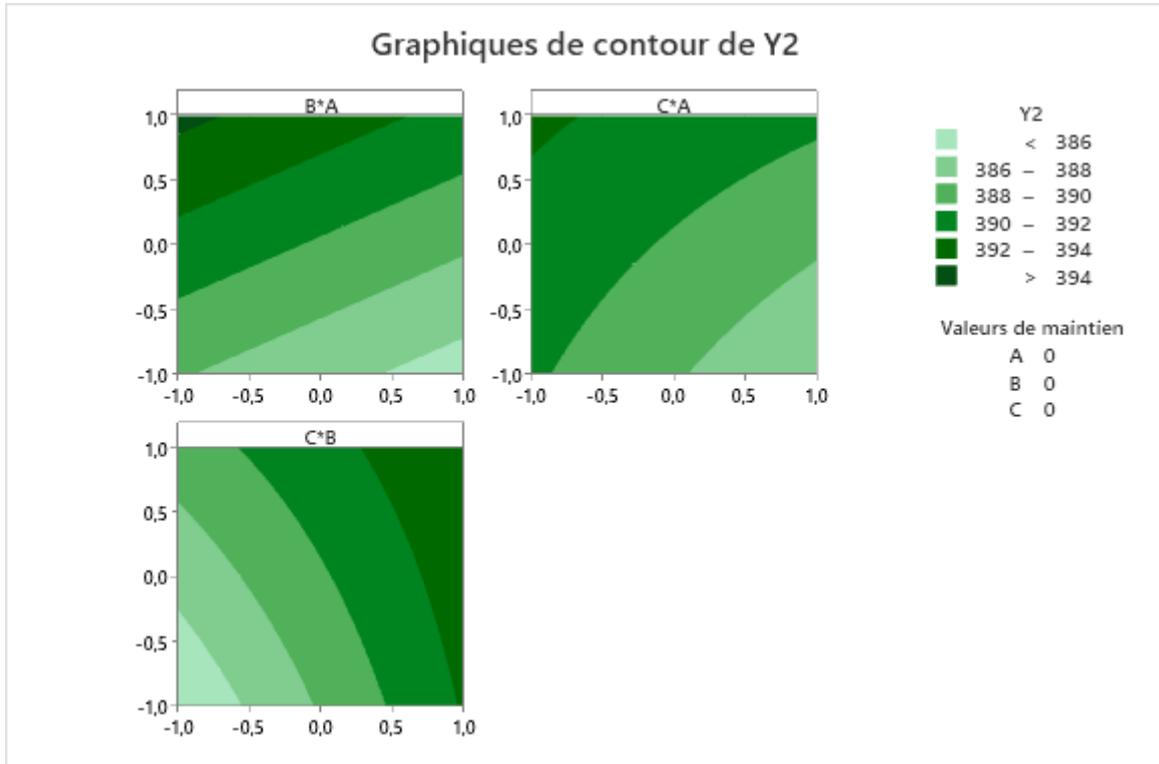


Figure I.6 : Courbe de contour pour Y₂

D’après la courbe de contour pour Y₂ figure (I-6), afin d’avoir un bon charbon actif avec des bonnes caractéristiques d’adsorption en prend les trois facteurs à cette condition-là :

Taux imp =1 T carb= 1 T act =0 temps=0

I.1.3.6. Optimisation

L’optimisation des conditions de préparation d’un charbon actif est réalisée grâce à l’optimisation [12]. Les conditions optimales sont :

Pour Y₁

Les conditions optimales sont :

Température de carbonisation A= -1

Taux d’imprégnation B=1

Température d’activation C= -1

Temps d'activation D=1

La moyenne du rendement d'adsorption de ces tests et de R=2500.

Pour Y₂

Les conditions optimales sont :

- Température de carbonisation A= -1
- Taux imprégnation B=1
- Température d'activation C=1
- Temps d'activation D=1

La moyenne du rendement d'adsorption de ces tests et de R=394

Conclusion

Dans cette étude, nous avons optimisé les conditions opératoires de préparation d'un charbon actif à partir de noyaux de nêfles par activation chimique à l'aide de ZnCl₂. A cette fin, nous avons fait appel à la technique de planification des expériences. Le plan choisi est un plan factoriel complet à 2 niveaux qui nous a permis d'étudier l'effet des facteurs principaux et de leurs interactions sur les propriétés adsorptives du matériau. Les facteurs impliqués dans cette étude sont la température de carbonisation, la température d'activation, le taux d'imprégnation et le temps d'activation. Vu le manque de moyens de caractérisation, l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène ont été choisis comme réponses qui nous renseignent sur la porosité du matériau.

L'indice d'iode le plus élevé est obtenu lorsqu'on fixe les conditions de préparation suivantes : T_{car} = 400°C, Taux_{imp} = 2:1 et T_{act} = 80°C. En effet, le charbon actif développe une microporosité élevée lorsqu'on fixe la température de carbonisation et la température d'activation à leur niveau bas et le taux d'imprégnation à son niveau haut. Cependant, les macros pores se forment lorsqu'on fixe T_{car} = 400°C, Taux_{imp} = 2 :1 et T_{act} = 140°C. Cela correspond à l'indice de bleu de méthylène élevé.

Références Bibliographiques

- [1] M.Eddaoudi, DB.Moler, H Li, B Chen, TM Reineke, M O'keeffe, OM Yaghi *Accounts of chemical research*, 34 (4), p 319-330, 2011.
- [2] D. Fytili, A.Zabaniotou, *Renewable and sustainable energy reviews* 12 (1), p. 116-140, 2007.
- [3] K Prakash, A Sridharan, *Geotechnical Testing Journal* 27 (2), p. 220-225, 2006.
- [4] M. Danish, W. Khanday, A. Hashim. Adsorption of optimized large surface area date stone (phonixdactylifera) activated carbon for rhodamin B removal from aqueoyse: Box-Benkhen design approach, *Ecotoxicology and Environmental Sfety*. 139, p .280-290, 2017.
- [5] D. Firestone, (mai-juin 1994). "Détermination de l'indice d'iode des huiles et des graisses : résumé de l'étude collaborative ». *Journal d'AOAC International*. 77 (3), p. 674–6, 1994.
- [6] Fiche Sigma-Aldrich du composé Methylenebluecertified by the BiologicalStain Commission [archive], consultée le 21 mai 2018.
- [7] J. GOUPY, « Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. p. 49, 2001.
- [8] J. GOUPY, « Pratiquer les Plans d'Expériences ». Dunod. Paris.p. 560, 2005.
- [9] Y. Dodge et V. Rousson, *Analyse de régression appliquée*, Dunod, 2004
- [10] J.Segrurola Allen, NS, M. Mahon, M.M Design of eutectic photonitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. *progress in rganiccoetings*, 37, p. 23-37, 1999.
- [11] F. Louvet, L. Delplanque, *Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, Expérimentique*, 2005
- [12] T. Lundstest « experimental design and optimization » *chemo-metrics and intelligent laboratory Systems*. Vol 42 nos 1-2, p. 3-40, 1998.

Chapitre II

Plan Box-Behnken

II.1. Introduction

L'adsorption est l'une des techniques les plus prometteuses utilisées pour éliminer les antibiotiques de l'eau [1]. Elle est connue pour être nettement meilleure comparée aux autres techniques de traitement des solutions aqueuses contaminées. Elle est facile à mettre en œuvre, a une excellente capacité d'élimination et ne génère pas de substances nocives [2]. Divers adsorbants sont utilisés, mais le charbon actif fait l'objet de beaucoup d'attention, en particulier pour éliminer les contaminants hydrophobes tels que les antibiotiques [3]. Bien qu'efficace, le charbon actif commercial a un coût de production et de régénération élevé pour des applications à grande échelle. C'est pour cela que les recherches sont orientées sur l'utilisation de matières premières telles que les déchets agricoles ou les sous-produits pour fabriquer du charbon actif peu coûteux [4].

En effet, Ternes et al [5] ont mené une étude sur l'élimination des substances médicamenteuses dans l'eau potable en utilisant du charbon actif comme adsorbant. Baccar et al [6]. Ont étudié l'élimination de l'ibuprofène, du kétoprofène, du naproxène et du diclofénac à l'aide d'un charbon actif préparé à partir de grignons d'olives.

Cette présente étude concerne la modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption du bactrim (cotrimoxal) sur un charbon actif préparé, par activation chimique, à partir d'un déchet agricole solide largement répandu dans notre région. L'adsorption dépend de plusieurs paramètres comme la concentration initiale de l'adsorbat, le diamètre des particules de l'adsorbant, le temps de contact, la température, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation et le pH de la solution [7].

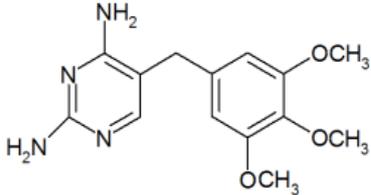
Des résultats préliminaires, montrant que les paramètres les plus influents sur l'adsorption du bactrim sur le charbon actif sont la concentration initiale de la solution de bactrim, le pH de la solution, la température et la masse du charbon actif. C'est donc ces paramètres que nous avons utilisés pour élaborer un modèle approprié. En effet, la méthodologie de surfaces de réponse (MSR) a été utilisée pour optimiser les conditions opératoires du procédé d'adsorption permettant le meilleur taux d'élimination du bactrim. Afin d'explorer l'effet des interactions entre les différents facteurs, nous avons utilisé un plan Box-Behnken. Le modèle de régression polynomiale quadratique est utilisé pour impliquer quatre facteurs indépendants et le taux d'élimination comme réponse.

II.2. Le Bactrim (cotrimoxal)

Les antibiotiques sont utilisés pour la prévention et le traitement des maladies humaines, du bétail et des poissons d'élevage. Ils sont exposés à l'environnement naturel par diverses voies à la suite d'abus de leur utilisation dans le but de contrôler certaines maladies et de favoriser la croissance. La plupart de ces antibiotiques sont stables et ne se décomposent pas dans la nature. En plus de leur toxicité, ils contribuent à l'émergence d'agents pathogènes à forte résistance aux antibiotiques, nuisant ainsi aux écosystèmes humains et naturels [8].

Le triméthopime (5-(3,4,5-triméthoxybenzyl) pyrimidine-2,4-diamine, TMP) est une dihydrofolate de la voie des folates qui convertit le dihydrofolate en tétrahydrofolate. C'est un antifolate très efficace qui inhibe l'activité du (dihydrofolate) réductase [9]. C'est l'un des antibiotiques synthétiques les plus importants utilisés dans le monde pour les médicaments humains et vétérinaires [10].

Tableau II.1 : Nomenclature et structure de l'antibiotique Bactrim (cotrimoxal)

Formule brute	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
Nom UIPAC	5-(3,4,5-triméthoxybenzyl) pyrimidine-2,4-diamine
Masse moléculaire	290,32 g /mol
N cas :	738-70-5
Structure	
Solubilité	400mg/L dans l'eau à 25 °C
pka	7,12 à 20°C
Température de fusion	199-203°C
DL ₅₀	2764mg/kg souris voie orale. >5000mg/kg souris voie sous-cutanée 132mg/kg souris voie intraveineuse

II.3. Modélisation du processus d'adsorption du Bactrim sur charbon actif

II.3.1. Description des expériences

Des expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur agité fermé (réacteur batch). On ajoute le charbon actif dans 200 ml de solution de bactrim de concentration connue, le pH de la solution, la température et la vitesse d'agitation sont ajustés à des valeurs souhaitées

Les expériences ont été réalisées en variant, la concentration initiale de bactrim, le pH de la solution, la température et la masse de l'adsorbant. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps déterminés. Après séparation par centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV pour déterminer sa teneur en antibiotique. L'absorbance est mesurée à $\lambda=278$ nm correspondant au maximum d'absorption du bactrim.

La réponse choisie était le taux d'élimination de l'antibiotique (bactrim), calculé selon l'équation :

$$q_e = \frac{(C_i - C_t)}{m} * v$$

Où : C_i et C_t sont respectivement les concentrations initiales et à un instant quelconque t de l'antibiotique,

m : la masse de l'adsorbant,

v : le volume de la solution.

II.3.2. Choix du plan expérimental

La méthodologie de surface de réponse (RSM) est une technique statistique permettant d'optimiser les variables indépendantes pour obtenir les réponses souhaitées grâce à une série d'expériences [11]. Non seulement le RSM identifie les influences des variables individuelles, mais également l'interaction entre les variables d'exploitation. En raison de son nombre réduit d'essais, le plan Box-Behnken (BBD) offre certains avantages comparés aux autres plans, notamment le plan composite centré et le plan factoriel complet. Ce type de plan permet des économies de temps et d'argent Il est à noter que cette technique a été largement utilisée dans l'optimisation des procédés de traitement des eaux polluées, notamment par adsorption, ces deux dernières décades [12].

Dans cette étude, un plan BBD a été appliquée pour concevoir des expériences, proposer un modèle empirique et déterminer les valeurs optimales de conditions de fonctionnement pour les variables étudiées (concentration initiale, pH, température et masse d'adsorbant) pour obtenir une réponse maximale (% d'adsorption).

En effet, un plan à 4 facteurs et 3 niveaux a été utilisé pour optimiser le taux d'élimination du bactrim dans un milieu aqueux. Les quatre facteurs indépendants étudiés sont : la concentration initiale de l'antibiotique, le pH, la température et la masse de l'adsorbant. Leurs domaines de variations sont présentés sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : *Le domaine d'étude du plan Box-Behnken.*

symbole	variable	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)
A	Concentration initiale du bactrim (mg/L)	50	100	150
B	pH de la solution	4	7	10
C	Température : temp (°C)	20	35	50
D	masse du charbon actif : $m_{ads}(g)$	0,05	0,10	0,15

Le plan étudié est basé sur 27 expériences, il est composé de 16 points factoriels, 8 points en étoile et 3 points au centre du domaine d'étude. La matrice d'expériences donnée dans le tableau II.3, rassemble les essais donnés dans l'ordre et les valeurs des taux d'adsorption obtenues pour chaque essai.

Tableau II.3 : *La matrice d'expériences avec des facteurs codés et la réponse.*

N°	A	B	C	D	$Y_{exp}(mg/g)$	$Y_{cal}(mg/g)$	$Y_{exp}-Y_{cal}$
1	-1	-1	0	0	94,681	98,08	-3,399
2	1	-1	0	0	170,745	171,34	-0,595
3	-1	1	0	0	116,489	108,44	8,049
4	1	1	0	0	181,967	181,7	0,267
5	0	0	-1	-1	142,553	130,45	12,103
6	0	0	1	-1	178,723	172,53	6,193
7	0	0	-1	1	129,078	124,69	4,388
8	0	0	1	1	134,752	136,29	-1,538
9	-1	0	0	-1	108,511	108,7	-0,189
10	1	0	0	-1	161,658	160,54	1,118
11	-1	0	0	1	68,794	66,28	2,514
12	1	0	0	1	164,767	160,96	3,807
13	0	-1	-1	0	142,553	138,16	4,393
14	0	1	-1	0	148,936	148,52	0,416
15	0	-1	1	0	174,468	165	9,468

16	0	1	1	0	185,106	175,36	9,746
17	-1	0	-1	0	96,277	94,94	1,337
18	1	0	-1	0	148,404	145,86	2,544
19	-1	0	1	0	99,468	99,44	0,028
20	1	0	1	0	196,277	195,04	1,237
21	0	-1	0	-1	151,064	162,08	-11,016
22	0	1	0	-1	153,191	172,44	-19,249
23	0	-1	0	1	131,206	141,08	-9,874
24	0	1	0	1	141,135	151,44	-10,305
25	0	0	0	0	145,936	150,69	-4,754
26	0	0	0	0	150	150,69	-0,69
27	0	0	0	0	156,128	150,69	5,438

II.3.3. Elaboration du modèle

La réponse prédite Y est obtenue à partir de l'équation du modèle quadratique non linéaire dont l'équation générale est de la forme :

$$Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4D + a_{11}A * A + a_{22}B * B + a_{33}C * C + a_{44}D * D + a_{12}A * B + a_{13}A * C + a_{14}A * D + a_{23}B * C + a_{24}B * D + a_{34}C * D + e \text{ Eq.II.1}$$

Où : Y est la réponse mesurée, a_0 est la constante du modèle, a_i sont des coefficients linéaires, $a_{ii}(i=1,4)$ sont les coefficients quadratiques, et $a_{ij}(i,j=1,4; i \neq j)$ sont des coefficients interactifs, X_1, X_2, X_3 et X_4 sont les variables codées et e est l'erreur.

II.3.4. Résultats et discussion

Dans cette étude, un plan d'expériences de type box-Behnken a été réalisé. Les résultats obtenus ont été soumis à une analyse des variances (ANOVA) et à une analyse statistique à l'aide de Minitab (version 20 de Minitab Inc.).

II.3.5. Signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. 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 si, il a une p-value $< 0,05$, dans le cas contraire le coefficient n'a pas d'influence sur la réponse et sera supprimé de l'équation de régression.

La signification des coefficients est déterminée suivant le tableau suivant :

Tableau II.4 : Estimation des coefficients de la réponse Y par régression

Terme	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante	150,69	3,36	44,85	0,000	
A	36,63	1,68	21,81	0,000	1,00
B	5,18	1,68	3,08	0,010	1,00
C	13,42	1,68	7,99	0,000	1,00
D	-10,50	1,68	-6,25	0,000	1,00
A*A	-16,87	2,52	-6,70	0,000	1,25
B*B	6,07	2,52	2,41	0,033	1,25
C*C	4,20	2,52	1,67	0,122	1,25
D*D	-9,70	2,52	-3,85	0,002	1,25
A*B	-2,65	2,91	-0,91	0,381	1,00
A*C	11,17	2,91	3,84	0,002	1,00
A*D	10,71	2,91	3,68	0,003	1,00
B*C	1,06	2,91	0,37	0,721	1,00
B*D	1,95	2,91	0,67	0,515	1,00
C*D	-7,62	2,91	-2,62	0,022	1,00

Ces résultats montrent que l'effet des facteurs ; concentration initiale de l'antibiotique, pH, température, masse du charbon actif et l'effet des interactions quadratiques $C_i * C_i$, $pH * pH$, $m * m$, et les effets d'interaction $C_i * T$, $C_i * m$, $T * m$ sont fortement significatifs (p -value < 0,05) le reste des coefficients ne sont non significatifs, (p -value > 0,05) et n'ont pas d'influence sur le rendement d'adsorption. Ils seront exclus de l'équation de régression.

Dans le but d'affiner le modèle et d'obtenir l'équation polynomiale optimale, les termes non significatifs ont été éliminés. Alors, le modèle quadratique postulé s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = 150,69 + 36,63 A + 5,18 B + 13,42 C - 10,50 D - 16,87 A * A + 6,07 B * B - 9,70 D * D + 11,17 A * C + 10,71 A * D - 7,62 C * D + e. \quad \text{Eq.II.2}$$

L'adéquation du modèle corrigé a été évaluée graphiquement à l'aide de la droite de Henry (réponse en fonction des résidus) et le diagramme de distribution des résidus (figure II-1). Le résidu est défini comme la différence entre la valeur prédite du modèle de régression et la valeur expérimentale obtenue à partir de l'expérience réelle. Si les résidus pour chaque réponse satisfont la normalité et la variation égale, il peut être jugé comme un modèle approprié

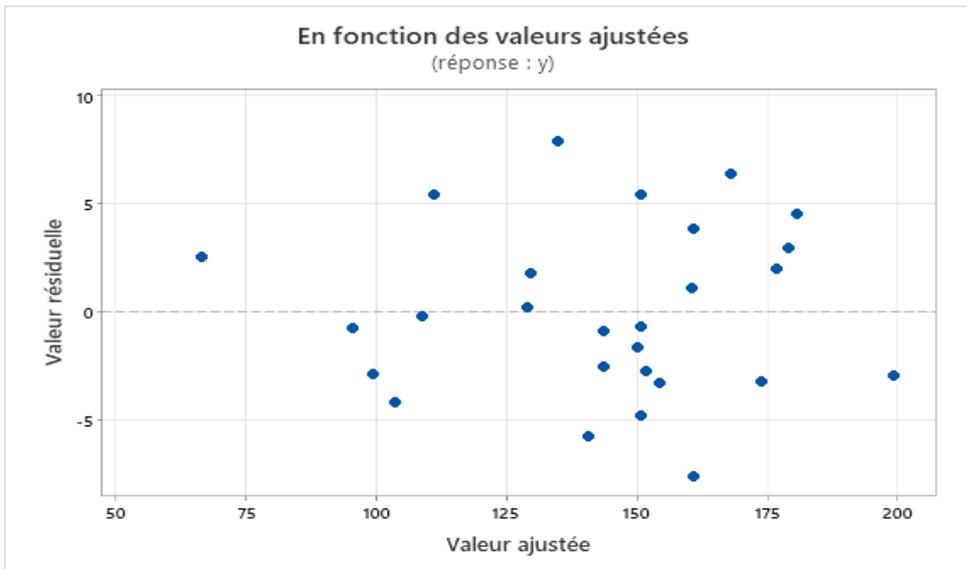


Figure II.1 : noyage de points

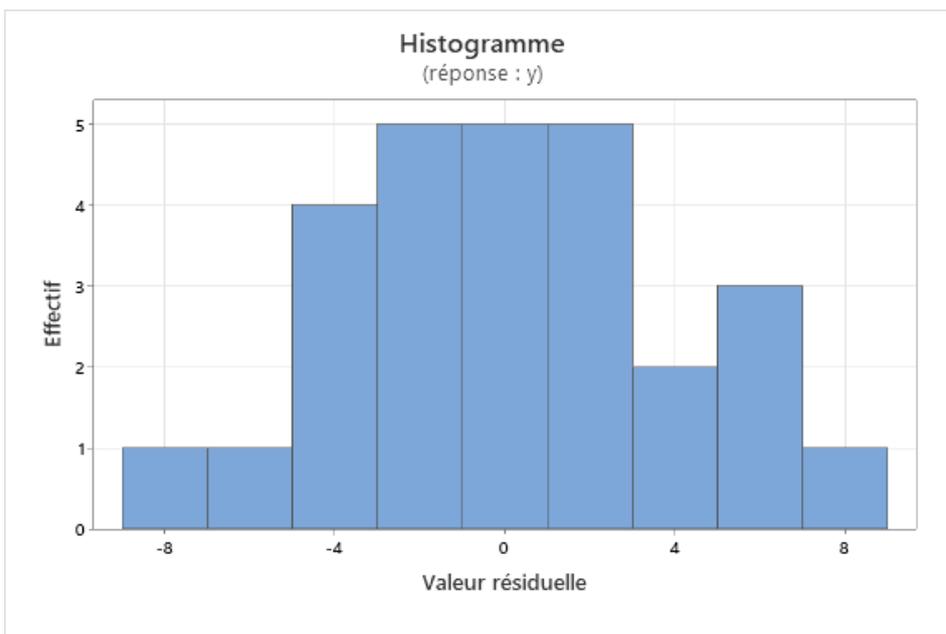


Figure II.2 : histogramme des valeurs résiduelles

Le diagramme des résidus montre que les points sont dispersés de façon aléatoire autour de zéro (fig. II-1), indiquant que les erreurs commises sur les mesures sont de type aléatoire et suivent la loi distribution normale (fig. II-2).

Par ailleurs, la droite de Henry (fig. II-3) montre la corrélation entre les valeurs expérimentales réelles et les valeurs prédites par le modèle. Comme on peut le voir, les points sont rassemblés autour de la bissectrice, indiquant un bon accord entre les résultats

expérimentaux et les résultats prédits ce qu'on a aussi confirmé par calcul (voir tableau II-3 matrice des expériences).

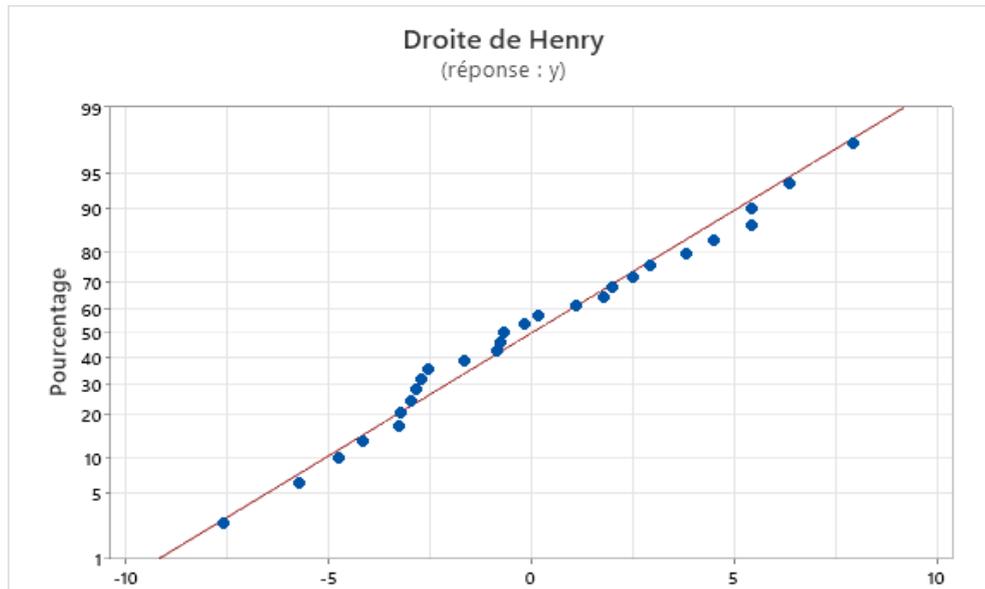


Figure II.3 : Droite de Henry

De plus, pour vérifier l'adéquation du modèle, nous avons utilisé le coefficient de détermination (R^2) et le coefficient de détermination ajusté (R^2_{aj}). Plus la valeur de (R^2) est proche de 1 meilleure est la corrélation entre les réponses expérimentales et prédites. Les valeurs de ($R^2 = 98,35\%$) et de ($R^2_{aj} = 96,43\%$) indiquent une bonne adéquation et une signification élevée pour le modèle élaboré.

Récapitulatif du modèle

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
5,81980	98,35%	96,43%	91,26%

II.3.6. Analyse des variances

L'analyse des variances (ANOVA) permet d'évaluer l'influence des différents facteurs ainsi que leurs interactions sur la réponse et de vérifier la validité du modèle mathématique (Tableau II-1).

Tableau II.5 : Analyse de la variance

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	14	24256,0	1732,6	51,15	0,000
Linéaires	4	19907,5	4976,9	146,94	0,000
A	1	16103,9	16103,9	475,46	0,000
B	1	321,4	321,4	9,49	0,010
C	1	2159,9	2159,9	63,77	0,000
D	1	1322,3	1322,3	39,04	0,000
Carré	4	3110,5	777,6	22,96	0,000
A*A	1	1518,3	1518,3	44,83	0,000
B*B	1	196,2	196,2	5,79	0,033
C*C	1	93,9	93,9	2,77	0,122
D*D	1	501,7	501,7	14,81	0,002
Interaction à 2 facteurs	6	1237,9	206,3	6,09	0,004
A*B	1	28,0	28,0	0,83	0,381
A*C	1	499,1	499,1	14,74	0,002
A*D	1	458,5	458,5	13,54	0,003
B*C	1	4,5	4,5	0,13	0,721
B*D	1	15,2	15,2	0,45	0,515
C*D	1	232,5	232,5	6,86	0,022
Erreur	12	406,4	33,9		
Inadéquation de l'ajustement	10	353,8	35,4	1,34	0,500
Erreur pure	2	52,6	26,3		
Total	26	24662,4			

Les résultats de l'ANOVA du modèle élaboré permettent de conclure ce qui suit :

- A un degré de confiance de 95%, les termes du modèle ayant une p-valeur $< 0,05$ sont significatifs, alors que les termes ayant une p-valeur $> 0,05$ n'auront aucune influence sur la réponse (Y).
- La valeur zéro de la p-valeur du modèle linéaire, en général, indique une signification élevée. La p-valeur $< 0,05$ des effets principaux et des interactions à deux facteurs indiquent qu'ils sont significatifs.
- De même, pour le modèle quadratique dont la valeur de la p-valeur = 0 prouve que le modèle est significatif et adéquat. Autrement dit, le modèle quadratique décrit bien le rendement d'adsorption du bactrim sur le charbon actif.
- Le manque d'ajustement présente une p-valeur = 0,5, indique que les erreurs sont faibles, de type aléatoire. Donc, le modèle élaboré explique bien les observations expérimentales.

Ainsi, on peut conclure que le modèle quadratique postulé est approprié pour décrire la relation qui existe entre les facteurs expérimentaux et le rendement d'adsorption.

II.3.7. Etude des effets

II.3.7.1. Effets des facteurs principaux

L'effet d'un facteur est défini comme le changement de réponse produit par le changement de niveau de ce facteur. Ceci est souvent appelé un effet principal car il fait référence au principal facteur d'intérêt dans l'expérience.

Le graphique présenté sur la figure II- 4 Montre l'influence des quatre paramètres étudiés sur l'efficacité d'adsorption du bactrim sur le charbon actif.

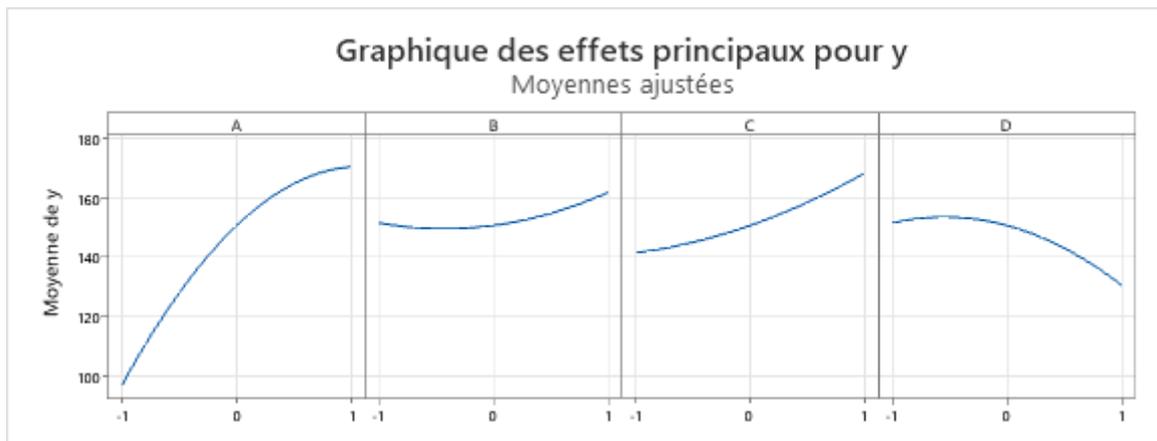


Figure II.4 : Diagramme des effets des facteur principaux.

Sur cette figure, on voit que la concentration initiale, le pH et la température ont un effet positif plus ou moins prononcé sur le rendement d'adsorption. La concentration initiale est jugée avoir la plus grande influence sur le rendement, le pH et la température ont une influence moindre. Par contre la masse de charbon actif influe négativement sur le rendement mais son effet est de moindre importance.

De plus, à mesure que la concentration, le pH et la température augmentent dans les conditions définies, le rendement d'adsorption augmente également. Par contre, ce dernier passe par une valeur maximale puis diminue. À pH faible, les molécules de Bactrim se trouvent sous une forme protonée, plus le pH diminue, la quantité de protons H^+ dans la solution augmente. Par conséquent, l'adsorption de molécules de bactrim est concurrencée par l'adsorption des protons. Plus la concentration initiale de bactrim augmente, le gradient de concentration entre l'adsorbat et l'adsorbant augmente et le rendement d'adsorption augmente. Par ailleurs, lorsque la température augmente, les molécules de bactrim se

déplacent plus vite et le nombre de collisions adsorbant-adsorbant augmente conduisant à une augmentation du rendement.

De même, à mesure que la quantité d'adsorbant ajouté augmente, le nombre de sites actifs d'adsorption augmente en fonction de l'augmentation de la surface de l'adsorbant, donc le rendement d'adsorption diminue.

II.3.7.2. Effets des interactions

Les diagrammes des effets d'interaction indiquent si l'interaction entre deux facteurs est significative ou non ; une interaction est importante lorsque l'effet d'un facteur sur la réponse dépend du niveau d'un deuxième facteur, c'est-à-dire moins les lignes sont parallèles, plus l'interaction est forte. Les effets des interactions du modèle sont représentés sur la figure suivante :

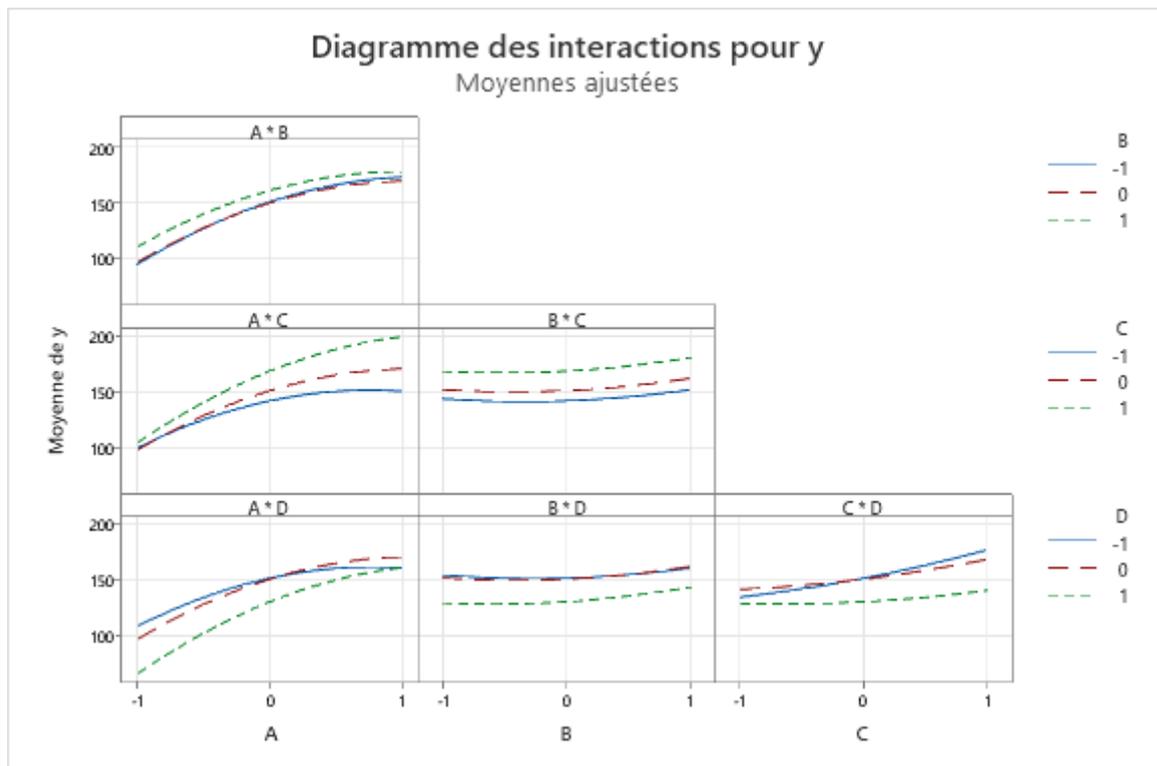


Figure II. 5 : Diagrammes des effets d'interactions.

On constate que seules les interactions entre la concentration initiale en bactrim - la température de la solution, la concentration initiale et la masse de charbon sont significatifs. Au contraire, les autres interactions sont très faibles.

II.3.8. Surfaces de réponse

Un diagramme de contour 2D permet d'établir les conditions expérimentales souhaitables et de rechercher des solutions optimales désirables avec une meilleure précision possible [13]. Les contours présentés sur la figure qui suit montrent les effets de deux variables dans leurs domaines expérimentaux, tandis que l'autre variable est fixée au niveau zéro. En effet, pour le tracé de chaque graphique du diagramme de contour, les valeurs des facteurs opératoires sont fixées : la concentration à 100 mg/L, le pH à 7, la température à 35°C K et la quantité de charbon actif à 0,1 g.

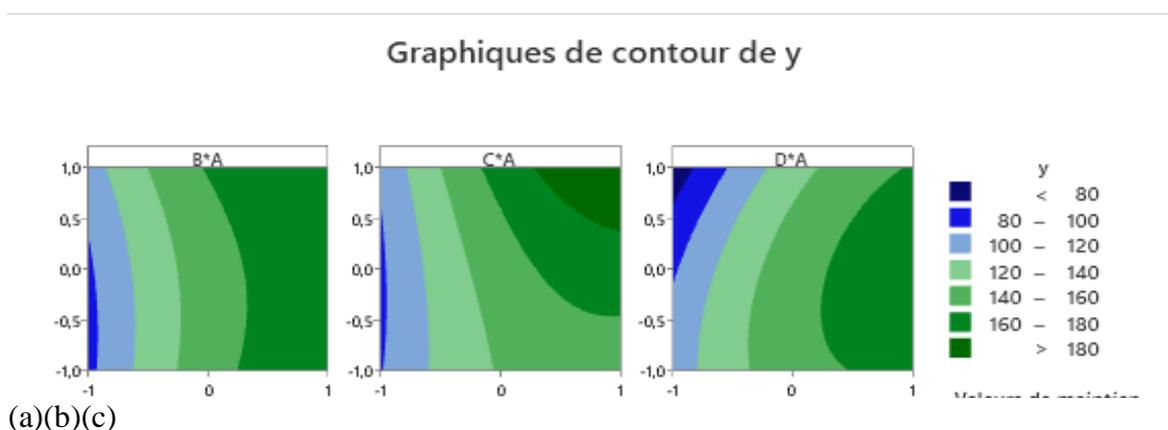


Figure II. 6 : *Graphiques de contour.*

La courbe de contour (figure II-6-(a)) montre l'interaction entre la concentration et le pH. On peut voir que rendement d'élimination augmente lorsque la concentration et le pH augmentent. Le diagramme de contour de (la figure II-6-(b)) représente l'effet de l'interaction de la concentration initiale de l'antibiotique et de la température sur le rendement. On remarque que plus la concentration initiale et la température augmentent, le rendement d'élimination du bactrim augmente. Les meilleurs taux peuvent être obtenus pour : $T > 30$ °C et $C_{init} > 120$ mg/L. Le diagramme de contour représentant l'interaction entre la concentration initiale et la masse de charbon actif (figure II-6-(c)) montre que le rendement d'élimination de l'antibiotique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Tandis que, lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant le rendement passe par une valeur optimale.

II.3.9. Optimisation

L'optimisation des conditions opératoires du procédé d'adsorption du bactrim sur le charbon actif a été réalisée grâce à la fonction '*Désirabilité*' du logiciel Minitab 20 [14].

Les valeurs optimales sont :

- Concentration initiale de bactrim : 150 mg/L A=1
- pH = 10 B=1
- Température = 50°C C=1
- Masse de charbon actif = 0,1 g D= -0.27

Le rendement d'élimination est maximal lorsqu'on fixe les conditions opératoires à leurs valeurs optimales avec une désirabilité de 100%.

Conclusion

Dans cette étude, un charbon actif préparé a été testée en qualité d'adsorbant alternatif au charbon actif commercial très onéreux pour l'élimination du Bactrim en solution aqueuse par adsorption dans un réacteur en mode batch. Les études ont été réalisées en fonction de la concentration initiale, de la masse d'adsorbant, du pH et de la température. Le modèle élaboré simule bien les observations expérimentales en se basant sur les valeurs de $R^2 = 98,35\%$ et $R^2_{aj} = 96,43\%$. Dans les conditions optimales (concentration initiale de bactrim =150 mg/L, Ph=10, température =50°C, masse de charbon actif =0,1g), le taux d'élimination du bactrim en solution aqueuse est de 98,35%.

Enfin, les résultats rapportés dans cette étude démontrent la faisabilité du modèle Box-Behnken pour optimiser les essais d'adsorption du bactrim sur un charbon actif alternatif préparé à partir d'un déchet agricole.

Références Bibliographiques

- [1] V. Acuña, D. von Schiller, M.J. García-Galán, S. Rodríguez-Mozaz, Corominas, L., Petrovic, M., Poch, M., Barceló, D., Sabater, S., Occurrence and in-stream attenuation of wastewater-derived pharmaceuticals in Iberian rivers. *Sci. Total Environ.* p. 503–504, 2015.
- [2] D.M. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons. 1984.
- [3] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. p. 310–317, 2012.
- [4] T. Brodin, S. Piovano, J. Fick, J. Klaminder, M. Heynen, M. Jonsson, Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioral alterations. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* P.369, 2014.
- [5] T. A. Ternes, Residues of pharmaceuticals, diagnostics and antiseptics in wastewater, rivers and ground water—A new challenge for the water technology. Habilitation at Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany, 2000.
- [6] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, . Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* pp. 211–212, 310–317, 2012.
- [7] M. Fralick, EM. Mandonald, T. Gomes et al. « Co-trimoxazole and sudden death in patients receiving inhibitors of renin-angiotensin system: population based study » [archive] *BMJ* ;p.349, 2014.
- [8] R. Alppan, GK. Bulle, MA. Perazella, “Trimethoprim-sulfamotaxazole and sudden death in outpatients: is hyperkalemia a significant problem?” *Am J Nephrol*, p. 389, 1999.
- [9] S. Altunaiji, R. Kukuruzovic, N. Curtis, J. Massie "Antibiotics for whooping cough (pertussis)". *The Cochrane Database of Systematic Reviews* (3), 2007.
- [10] J.J. Drosbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences : applications à l'entreprise. Editions TECHNIP, 1997.

[11] M. Abramowitz, I. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, M. Abramowitz and I.A. Stegun, 1970.

[12] F.LOUVE,L.Delplanque,Les Plans d'expérience par la méthode de Taguchi,Expérimentique,2005.

[13] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, 2003.

[14] G. Derringer, « A balancing act : Optimizing a product's properties », Quality Progress, pp. 51–58, 1994.

Chapitre III

Plan composite centré

Introduction

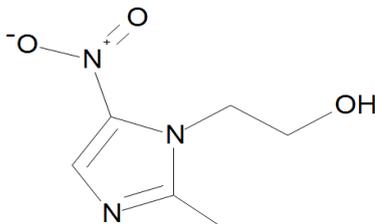
La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique, est devenue un sérieux problème écologique, en effet ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement. Alors, le développement des méthodes efficace pour le traitement des eaux contaminées par ces polluants est nécessaire. Entre autres, l'adsorption est une technique économique et simple est largement étudiée [1]. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité d'élimination d'un antibiotique en l'occurrence le Flagyl (métronizadol) par adsorption sur un charbon actif de synthèse. Le procédé d'adsorption dépend des conditions de fonctionnement comme le temps de contact adsorbant-adsorbat, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et la température.

Afin de modéliser et d'optimiser le procédé d'adsorption du Flagyl, nous avons exploité la technique de planification des expériences. Cette dernière permet d'économiser le temps et le cout de l'opération puisqu'elle se base sur un nombre restreint d'expériences. Dans cette optique, nous avons utilisé la méthodologie de surface de réponse (MSR) en utilisant un plan composite centré (CCD : central composite design) pour optimiser les paramètres de fonctionnement permettant une élimination maximale de l'antibiotique de la solution à l'échelle de laboratoire [2].

III.1. Le Flagyl (le métronidazole)

Le métronidazole 2-(2-méthyl-5-nitroimidazol-1-yl éthanol), fait partie de la classe des imidazoles substitués en C₁, C₂ et C₅ par des groupes 2-hydroxyéthyle, nitro et méthyle respectivement. Il a une activité contre les bactéries anaérobies et les protozoaires, et a un effet radiosensibilisant sur les cellules tumorales hypoxiques. Il a la capacité de réduire de manière intracellulaire le groupe nitro du métronidazole pour donner des intermédiaires du nitroso en anaérobie.

Tableau III. 1 : Nomenclature et structure de l'antibiotique Flagyl (le métronidazole)

Formule brute	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Nom IUPAC	2-(2-méthyl-5-nitroimidazol-1-yl éthanol)
Masse moléculaire	171.16 g/mol
N° Cas	443-48-1
Structure	
Solubilité	11 000 mg/L dans l'eau à 25°C
pKa	2,38
Température de fusion	158 à 160 °C
DL ₅₀	Valeur de 3 000 mg/Kg voie d'exposition oral

III.2. Modélisation du processus d'adsorption de Flagyl sur charbon actif

III.2.1. Description

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur agité fermé (batch), on ajoute le charbon actif de synthèse dans un volume bien déterminé de solution contenant le Flagyl à une concentration choisie. On varie le pH de la solution, la masse d'adsorbant, la concentration initiale de Flagyl et le temps de contact adsorbat-adsorbant. Après séparation par centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-Visible ($\lambda_{\max} = 318$ nm) pour déterminer la teneur de Flagyl restante en solution.

La réponse choisie était le taux d'élimination de l'antibiotique (y%), calculé selon l'équation :

$$y\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Où : C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale de l'antibiotique.

III.2.2. Choix de plan d'expérience

Dans cette étude, un plan PCC a été utilisé pour concevoir des expériences. Les variables étudiées sont le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration

initiale de l'antibiotique, le temps de contact adsorbant-adsorbat [3]. Donc, quatre (4) variables indépendantes ont été choisies pour déterminer leurs effets sur la réponse, le taux d'élimination du Flagyl (% d'adsorption), et optimiser les paramètres. Au total, 30 expériences ont été conçues pour évaluer l'effet de différentes variables ; du pH (A= 4 – 8), de la dose d'adsorbant (B= 5 – 10 g/L), de la concentration initiale de Flagyl (C= 30– 70 mg/l, et du temps de contact (D= 60 – 150 mn).

Pour l'étude de la régression et l'analyse graphique des données obtenues, nous avons utilisé le logiciel Minitab version.20.

Tableau III. 2 : Domaine d'étude de plan PCC

Symbole	Niveau				
	-2	-1	0	+1	+2
A	2	4	6	8	10
B	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
C	10	30	50	70	90
D	15	60	105	150	195

Le plan étudié est basé sur 30 expériences ; 16 points factoriels, 6 points au centre du domaine d'étude et 8 points en étoiles. La matrice des essais est donnée dans le tableau (n° III.3). Elle rassemble les essais donnés dans l'ordre, les valeurs des taux d'adsorption expérimentale et calculé de chaque essai et les résidus des taux expérimentale et calculé.

Tableau III. 3 : La matrice d'expérience avec des facteurs codés et la réponse

N°	A	B	C	D	Y _{exp} (%)	Y _{cal} (%)	Y _{exp} - Y _{cal}
1	-1	-1	-1	-1	92,98	92,2621	0,7179
2	1	-1	-1	-1	91,94	92,7976	-0,8576
3	-1	1	-1	-1	89,70	89,7656	-0,0656
4	1	1	-1	-1	88,67	88,896	-0,226
5	-1	-1	1	-1	96,12	96,3732	-0,2532
6	1	-1	1	-1	95,69	95,5002	-0,1898
7	-1	1	1	-1	94,86	94,7462	0,1138
8	1	1	1	-1	93,67	93,8774	-0,2074
9	-1	-1	-1	1	92,42	92,0512	0,3688
10	1	-1	-1	1	91,30	92,2357	-0,9357
11	-1	1	-1	1	90,21	89,3302	0,8798
12	1	1	-1	1	88,47	88,4584	0,0116
13	-1	-1	1	1	95,14	95,1762	-0,0362
14	1	-1	1	1	94,66	94,3039	0,3561
15	-1	1	1	1	93,73	93,5486	0,1814

16	1	1	1	1	92,87	93,6768	-0,8068
17	0	0	0	0	92,21	92,208	0,002
18	0	0	0	0	92,08	92,208	-0,128
19	0	0	0	0	94,60	92,208	2,392
20	0	0	0	0	93,31	92,208	1,102
21	-2	0	0	0	94,87	93,0804	1,7896
22	2	0	0	0	93,31	91,3356	1,9744
23	0	-2	0	0	94,87	94,4738	0,3962
24	0	2	0	0	90,31	89,9422	0,3678
25	0	0	-2	0	85,64	88,2472	-2,6072
26	0	0	2	0	93,88	96,1688	-2,2888
27	0	0	0	-2	95,47	93,0238	2,4462
28	0	0	0	2	92,99	91,3922	1,5978
29	0	0	0	0	92,13	92,208	-0,078
30	0	0	0	0	92,26	92,208	0,052

III.2.3. Elaboration du modèle

La réponse prédite Y est obtenue à partir de l'équation du modèle, dont l'équation est la suivante ;

$$Y = a_0 + a_1 A + a_2 B + a_3 C + a_4 D + a_{11} A * A + a_{22} B * B + a_{33} C * C + a_{44} D * D + a_{12} A * B + a_{13} A * C + a_{14} A * D + a_{23} B * C + a_{24} B * D + a_{34} C * D + e \quad (\text{Eq.III.1})$$

Où : Y est la réponse mesurée,

a_0 est la constante du modèle,

a_i sont des coefficients linéaires,

$a_{ii}(i=1,4)$ sont les coefficients quadratiques,

$a_{ij}(ij=1,4)$ sont des coefficients quadratiques,

A, B, C et D sont les variables codées

e est l'erreur.

III.2.4. Résultats et discussion

Dans cette étude, un plan PCC a été réalisé. Les résultats obtenus ont été soumis à une analyse statistique ; analyse des variances (ANOVA) et analyse graphique à l'aide du logiciel Minitab (version 20 de Minitab Inc) [4].

III.2.5. Signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. 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-valeur $< 0,05$, dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse et sera supprimé de l'équation de régression [5].

La signification des coefficients est déterminée suivant le tableau ci-après :

Tableau III. 4 : Estimation des coefficients de réponse Y par régression

Terme	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante	92,739	0,268	345,89	0,000	
Blocs					
1	0,079	0,126	0,63	0,538	1,00
A	-0,459	0,132	-3,46	0,004	1,00
B	-1,133	0,132	-8,56	0,000	1,00
C	1,980	0,132	14,96	0,000	1,00
D	-0,408	0,132	-3,08	0,008	1,00
A*A	0,329	0,124	2,65	0,019	1,05
B*B	-0,046	0,124	-0,37	0,714	1,05
C*C	-0,754	0,124	-6,09	0,000	1,05
D*D	0,364	0,124	2,94	0,011	1,05
A*B	-0,109	0,162	-0,67	0,511	1,00
A*C	0,123	0,162	0,76	0,460	1,00
A*D	-0,032	0,162	-0,20	0,847	1,00
B*C	0,319	0,162	1,97	0,069	1,00
B*D	0,099	0,162	0,61	0,550	1,00
C*D	-0,191	0,162	-1,18	0,259	1,00

Ces résultats montrent que l'effet des facteurs ;pH, masse de charbon actif, concentration initiale d'antibiotique, les effets des interactions quadratiques pH*pH, Ci*Ci, t*t sont fortement significatifs (valeur de p $< 0,05$). Le reste des coefficients ne sont pas significatifs, (valeur de p $> 0,05$ et n'ont pas d'influence sur le rendement d'adsorption. Dans le but d'affiner le modèle et d'obtenir l'équation polynomiale optimale, les termes non significatifs ont été éliminés [6]. Alors le modèle quadratique postulé s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = 92,739 - 0,459A - 1,133B - 0,408D + 0,329A * A - 0,754C * C + 0,364D * D \quad (\text{Eq.III.2})$$

L'adéquation du modèle corrigé a été évaluée graphiquement à l'aide de la droite de Henry et le diagramme de distribution des résidus (figure III-1 et III-2). Le résidu est défini comme la différence entre la valeur prédite par le modèle de régression et la valeur expérimentale obtenue à partir des essais réels. Si les résidus pour chaque réponse satisfont la normalité et la variation égale, il peut être jugé comme un modèle approprié.

D'après la (figure III-1) de résidus montre que les points sont dispersés de façon aléatoire autour de zéro, indique que les erreurs commises sur les mesures sont de type aléatoire et suivent la loi distribution normale.

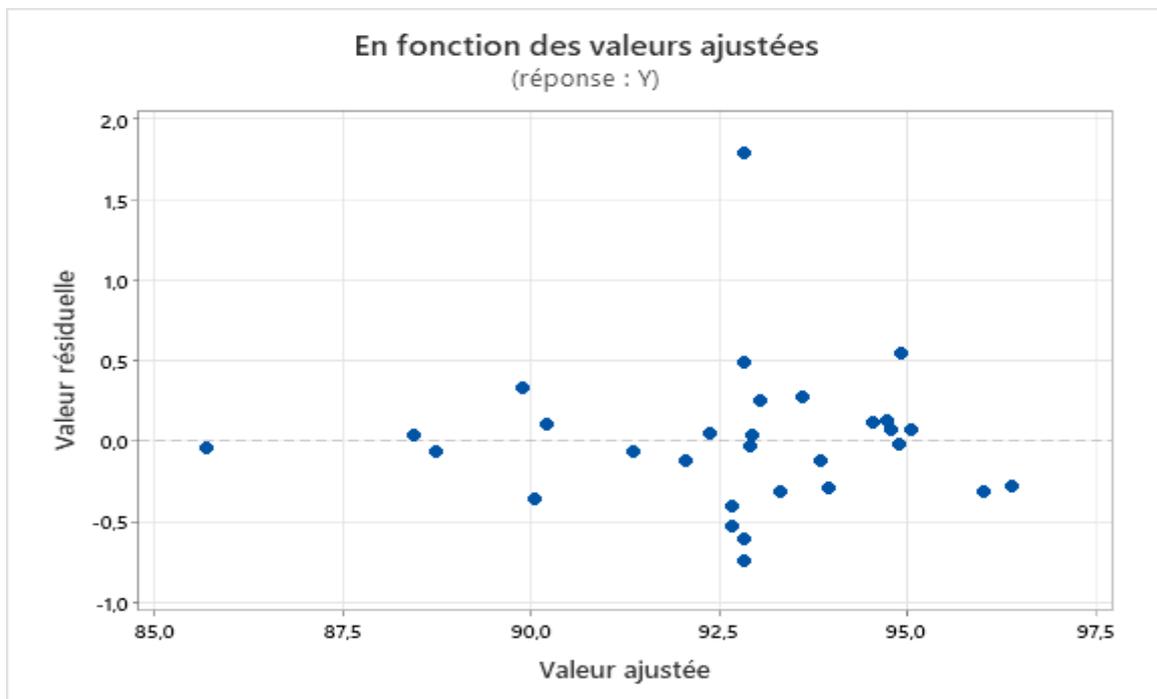


Figure III. 1 : noyage de point

La droite de Henry (figure III.1.b) montre la corrélation entre les valeurs expérimentales réelles et les valeurs prédites par le modèle. Comme on peut le voir les points sont distribués linéairement, ce qui montre une distribution normale indiquant la normalité des résidus. Ce qui est en accord avec les résidus calculés, différence entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits (voir le tableau III-3. Matrice des expériences).

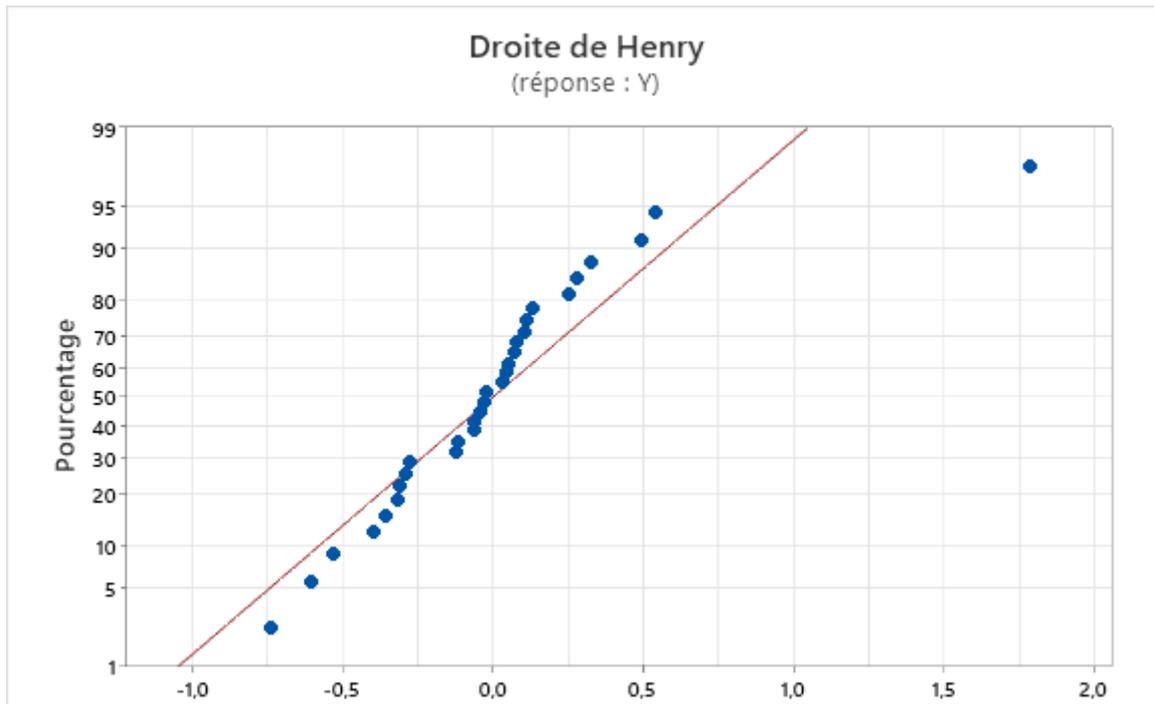


Figure III. 2 : Droite de Henry

Pour vérifier l'adéquation du modèle, nous avons utilisé le coefficient de détermination (R^2) et le coefficient de détermination ajusté (R^2_{aj}). Plus la valeur est proche de 1, meilleure est l'explication des observations expérimentales par le modèle [7]. En effet, les valeurs de ($R^2=96,51\%$) et de ($R^2_{aj}=92,77\%$) indiquent une bonne adéquation et une signification élevée pour le modèle élaboré

III.2.6. Analyse des variances

L'analyse des variances (ANOVA) permet de valider ou de rejeter le modèle élaboré par le test de Fischer permettant de tester la régression de l'équation et d'évaluer le biais. Egalement, elle permet d'évaluer l'influence des facteurs et de l'amplitude des effets sur la réponse.

L'ANOVA du modèle élaboré est donnée par le tableau n° III.4

Tableau III. 5 : Analyse de variance

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	15	162,872	10,8581	25,80	0,000
Blocs	1	0,167	0,1675	0,40	0,538
Linéaires	4	133,978	33,4944	79,60	0,000
A	1	5,051	5,0508	12,00	0,004
B	1	30,804	30,8040	73,20	0,000
C	1	94,129	94,1292	223,69	0,000
D	1	3,994	3,9935	9,49	0,008

Carré	4	25,905	6,4762	15,39	0,000
A*A	1	2,963	2,9625	7,04	0,019
B*B	1	0,059	0,0589	0,14	0,714
C*C	1	15,588	15,5876	37,04	0,000
D*D	1	3,627	3,6271	8,62	0,011
Interaction à 2 facteurs	6	2,822	0,4703	1,12	0,401
A*B	1	0,191	0,1914	0,45	0,511
A*C	1	0,243	0,2426	0,58	0,460
A*D	1	0,016	0,0163	0,04	0,847
B*C	1	1,632	1,6320	3,88	0,069
B*D	1	0,158	0,1580	0,38	0,550
C*D	1	0,581	0,5814	1,38	0,259
Erreur	14	5,891	0,4208		
Inadéquation de l'ajustement	10	1,766	0,1766	0,17	0,989
Erreur pure	4	4,125	1,0313		
Total	29	168,763			

Les résultats de l'ANOVA du modèle élaboré permettent de conclure ce qui suit :

- A un degré de confiance de 95% les termes de modèle ayant une p-valeur $<0,05$ sont significatifs, alors que les termes ayant une p-valeur $>0,05$ n'auront aucune influence sur la réponse (Y).
- La valeur zéro de p-valeur du modèle linéaire, en générale, indique une signification élevée la p-valeur $<0,05$ des effets principaux et des interactions à deux facteurs indiquant qu'ils sont significatifs.
- Pour le modèle quadratique dont la valeur de p-valeur=0 prouve que le modèle est significatif et adéquat.
- Le manque d'ajustement présente une p-valeur =0,989

Au finale, on peut conclure que le modèle quadratique postulé est approprié pour décrire la relation qui existe entre les facteurs expérimentaux et le rendement d'adsorption.

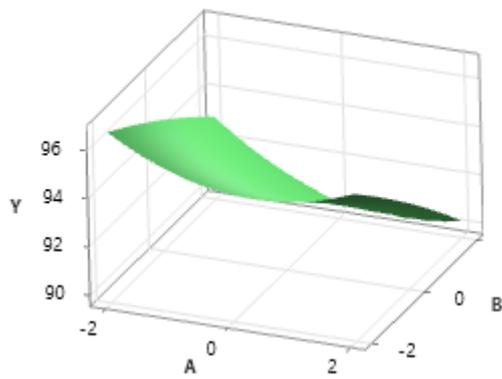
III.2.7. Surface de réponse

Les tracés de surface de réponse 3D trouvés à partir du modèle RSM/PCC pour le rendement d'élimination de Flagyl % avec différents paramètres opératoires, c'est-à-dire pH, m_{ads} (g/L), C_{init} (mg/L), t (min) sont présentés à la Figure III-3. Ces graphiques illustrent les variations au sein de différents paramètres dépendants et indépendants qui facilitent l'analyse de l'influence unique et simultanée des paramètres sur la réponse étudiée [8].

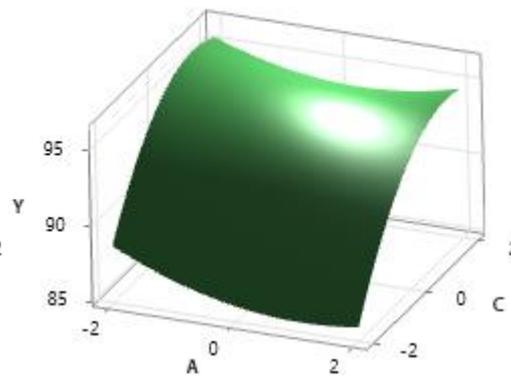
La figure (III-3-a) représenté l'influence interactive de t (temps) et du pH sur la réponse Y. on remarque que l'adsorption augmente lorsque le pH de la solution diminue pour des temps de contact adsorbant-adsorbat inférieurs à 96 minutes (valeur centrale du

temps). D'après la figure (III-3-b), on peut voir que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale avec des quantités réduites de charbon actif. On peut voir aussi que l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une diminution du taux d'adsorption au fur et mesure que le temps de contact augmente figure (III-3-c). La figure (III-3-d) montre que le taux d'élimination augmente à des concentrations élevées en Flagyl et passe par un optimum quel que soit le temps de contact adsorbant-adsorbat. Par ailleurs, on obtient des taux d'adsorption élevés lorsqu'on travaille à des concentrations élevées quel que soit le pH de la solution comme le montre la figure (III-3-e). On note aussi que le meilleur rendement est obtenu au milieu fortement acide. On voit aussi sur la figure (III-3-f) que l'adsorption du Flagyl est favorisée en milieu acide et à des masses d'adsorbant faibles.

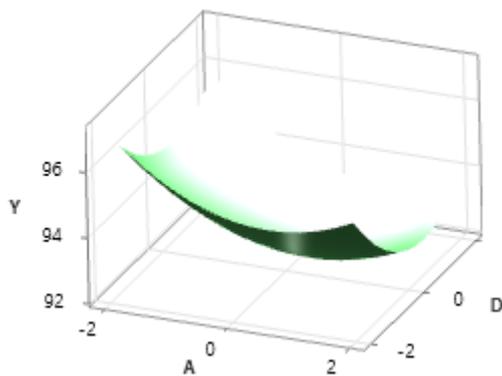
Il ressort des figures III-3- (a, b, c, d, e et f) que l'adsorption du Flagyl est favorisée lorsque le milieu est acide, la concentration initiale est élevée, la masse de l'adsorbant et le temps de contact sont faibles.



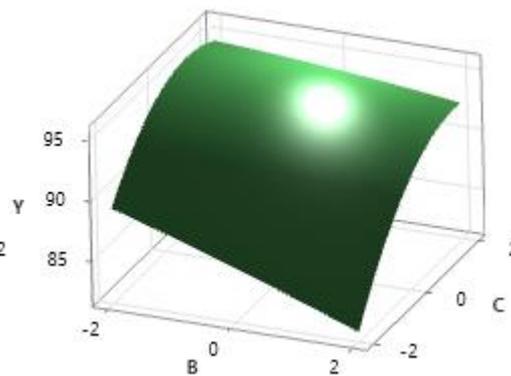
(a) (C=0 ;D=0)



(b) (B=0 ;D=0)



(c)(B=0 ;C=0)



(d)(A=0 ;D=0)

Conclusion

Cette étude a été réalisée pour corréler l'influence combinée de différentes variables, comme la concentration initiale de flagyl, le pH de la solution aqueuse, le temps de contact et la masse du charbon actif à l'aide de la méthodologie de surfaces de réponse basée sur un plan composite centré. En effet, cette méthodologie s'avère économique et applicable pour optimiser les paramètres de fonctionnement du procédé d'adsorption sur du charbon actif. L'ANOVA a montré à travers le coefficient de régression élevé ($R^2 = 96,51\%$), que les données expérimentales sont bien expliquées par le modèle proposé. Par ailleurs, ce modèle pourrait prédire efficacement la réponse. Un taux d'adsorption maximal de 96,51% est atteint lorsqu'on travaille dans les conditions opératoires suivantes : la masse de l'adsorbant 2,5 g/L, une concentration initiale de flagyl de 69,899 mg/L, un temps de contact de 15 min, et un pH = 2.

Références Bibliographiques

- [1] B. Li, T. Zang, Biodégradation and Adsorption of antibiotics in the activated Sludge Process. Environ. Sci. Technol. 44 (9), p3468-3713, 2010.
- [2] E. P. BOX George, G. HUNTER William, J. HUNTER Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. p. 633, 2005.
- [3] A. Khuri, J. Cornell, Response Surface, Designs and Analyses, Marcel Dekker, second edition, 1996.
- [4] M. Pillet, Les Plans d'Expériences : une approche pragmatique et illustrée, Editions d'Organisation, 1997.
- [5] Y. Dodge et V. Rousson, Analyse de régression appliquée, Dunod, 2004.
- [6] M. Pillet, Les Plans d'Expériences : une approche pragmatique et illustrée, Editions d'Organisation, 1997.
- [7] M. Pillet, Les Plans d'Expériences : une approche pragmatique et illustrée, Editions d'Organisation, 1997.
- [8] A. Khuri, J. Cornell, Response Surface, Designs and Analyses, Marcel Dekker, second edition, 1996.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Bien que la quantité rejetée de ces produits dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes vivants à long terme. La présence de ces molécules dans l'écosystème aquatique est un problème écologique sérieux. Par conséquent, il est impératif de réduire voire éliminer ces polluants.

Notre contribution à travers cette étude rentre dans ce cadre. Elle s'articule autour de la modélisation et de l'optimisation, d'une part, des conditions opératoires de préparation d'un charbon actif, et d'une autre, de celles de l'élimination d'un taux maximale de deux antibiotiques en solution aqueuse.

En effet, un PFC a été élaboré pour préparer un charbon actif doué de bonnes caractéristiques adsorptives. Les conditions optimales qui permettent d'avoir un CA macroporeux sont : une température de carbonisation de 400°C ; une température d'activation de 80 °C, un taux d'imprégnation massique de 2:1 (ZnCl₂: précurseur). Alors que pour développer une microporosité élevée, les conditions suivantes sont conseillées : une température de carbonisation de 400°C, une température d'activation de 140 °C et un taux d'imprégnation de 2 :1.

Par ailleurs, un plan de Box-Behnken (BBD) est utilisé optimiser le rendement d'élimination du bactrim sur un CA. Les conditions optimales calculées sont : une concentration initiale de Bactrim de 150 mg/L, un pH de 10, une température de 50°C et une masse de charbon actif de 0,1 g. Egalement, composite centré (PCC) est utilisé pour optimiser le rendement d'élimination de flagyl. Les optimums sont : un pH de solution de 2, une masse d'adsorbant de 2,5 g/L, une concentration initiale d'adsorbat de 69,899 mg/L et un temps de contact de 15 minutes.

Annexes

Annexe A

Tableau I-3 : Estimation des coefficients de la réponse pour Y_1

Terme	Effet	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante		2438,64	5,19	469,43	0,000	
A	-32,08	-16,04	5,19	-3,09	0,011	1,00
B	137,50	68,75	5,19	13,23	0,000	1,00
D	51,00	25,50	5,19	4,91	0,001	1,00
A*B	22,55	11,28	5,19	2,17	0,055	1,00
B*D	-19,47	-9,74	5,19	-1,87	0,090	1,00

Tableau I-4 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse Y_2

Terme	Effet	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante		389,785	0,386	1009,67	0,000	
A	-3,055	-1,528	0,386	-3,96	0,003	1,00
B	6,319	3,159	0,386	8,18	0,000	1,00
C	3,169	1,585	0,386	4,10	0,002	1,00
A*C	1,130	0,565	0,386	1,46	0,174	1,00
B*C	-1,645	-0,822	0,386	-2,13	0,059	1,00

Annexe B

Tableau I-5 : Les résultats de l'ANOVA du modèle Y_1

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	5	93695	18739,1	43,40	0,000
Linéaires	3	90144	30048,1	69,59	0,000
A	1	4115	4115,2	9,53	0,011
B	1	75625	75625,0	175,15	0,000
D	1	10404	10404,0	24,10	0,001
Interactions à 2 facteur(s)	2	3551	1775,6	4,11	0,050
A*B	1	2034	2034,0	4,71	0,055
B*D	1	1517	1517,1	3,51	0,090
Erreur	10	4318	431,8		
Total	15	98013			

Tableau I-6 : Analyse des variances de modèle Y_2

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	5	253,152	50,630	21,23	0,000
Linéaires	3	237,221	79,074	33,16	0,000
A	1	37,341	37,341	15,66	0,003
B	1	159,700	159,700	66,97	0,000
C	1	40,180	40,180	16,85	0,002
Interactions à 2 facteur(s)	2	15,931	7,966	3,34	0,077
A*C	1	5,109	5,109	2,14	0,174
B*C	1	10,822	10,822	4,54	0,059
Erreur	10	23,846	2,385		
Total	15	276,998			

Résumé

Dans cette étude, nous avons exploité la méthodologie de la planification des expériences, une méthode statistique, pour développer, améliorer et optimiser, d'une part, les conditions opératoires de préparation d'un charbon actif à base de noyaux de nèfles. D'une autre part, optimiser les conditions opérationnelles du procédé d'adsorption de deux antibiotiques largement utilisés que ce soit dans la médecine humaine ou vétérinaire.

L'avantage de la PE est de réduire le nombre d'essais pour l'évaluation de plusieurs paramètres et leurs interactions. Dans ce contexte, nous avons utilisé un plan factoriel complet pour préparer un charbon actif. Il s'avère que lorsqu'on fixe la température de carbonisation et la température d'activation à leur niveau bas et le taux d'imprégnation à son niveau haut le charbon actif développe une microporosité élevée. Alors que, lorsqu'on fixe la température de carbonisation, la température d'activation et le taux d'imprégnation à leur niveau haut le charbon actif préparé est macroporeux.

Comme nous avons exploité la méthodologie de surfaces de réponse pour optimiser le procédé d'adsorption du bactrim à l'aide d'un plan de Box-Behnken et celui de l'élimination du flagyl par le biais d'un plan composite centré. Les valeurs optimales des paramètres opératoires qui permettent une élimination maximale du bactrim sont : la concentration initiale 130mg/L, la température 40C°, le pH égale a 7 et la masse de charbon actif est de 0,1g et celles qui permettent une élimination maximale du flagyl sont : le pH de solution 10, la masse d'adsorbant 2,5g/L, la concentration initiale d'adsorbant 69,899mg/L et le temps est de 15min .

Mot clés: plan d'expériences, adsorption, charbon actif, antibiotique.

Abstract

In this study, we exploited the methodology of design of experiments, a statistic method, to develop, improve and optimize, on the one hand, the operating conditions for the preparation of an activated carbon based on loquat kernels. On the other hand, to optimize the operational conditions of the adsorption process of two widely used antibiotics whether in human or veterinary medicine.

The advantage of the DOE is to reduce the number of tests for the evaluation of several parameters and their interactions. In this context, we used a full factorial design to prepare an activated carbon with high adsorptive properties. It turns out that when the carbonization temperature and the activation temperature are set at their low level and the impregnation rate at its high level, the activated carbon develops a high microporosity. Whereas, when the carbonization temperature, the activation temperature and the impregnation rate are set at their high level, the activated carbon prepared is macroporous.

As we exploited the response surface methodology to optimize the bactrim adsorption process using a Box-Behnken and the flagyl removal process using a centered composite design. The optimal values of the operating parameters which allow maximum elimination of bactrim are: the initial concentration 1301mg/L, the temperature 40C°, the pH equal to 7, and the mass of activated carbon is 0,1g and those which allow maximum elimination of flagyl are: the pH of solution 10, mass of adsorbent 2,5g/L, the initial concentration of adsorbant 69,899mg/L and the time is 15min.

Keywords: design of experiments, adsorption, activated carbon, antibiotic.

المخلص

في هذه الدراسة، قمنا باستغلال منهجية التخطيط للتجارب، وهي طريقة إحصائية، لتحسين ظروف تحضير الكربون المنشط على أساس نواة الاسكندنيا من جهة، لتحسين ظروف الامتزاز لمضادين حيويين على نطاق واسع سواء في الطب البشري او الطب البيطري، تتمثل ميزة التخطيط التجريبي (PE) في تقليل عدد التجارب لتقييم العديد من المعاملات والتفاعلات.

في هذا السياق استخدمنا تخطيطا عمليا كاملا لإعداد الكربون المنشط، اتضح انه عندما يتم تثبيت درجة حرارة الكرنبة ودرجة حرارة التنشيط عند مستواه المنخفض ومعدل التشريب عند مستواه الاعلى، فان الكربون المنشط يطور مسامات كبيرة جدا (Macropors)، في حين انه عندما يتم ضبط درجة حرارة الكرنبة ودرجة حرارة التنشيط ومعدل التشريب على مستواها العالي، تكون مسامات الكربون المنشط المحضرة صغيرة جدا (Misopors) .

كما استغلنا منهجية اسطح الاستجابة لتحسين عملية امتزاز باستخدام مخطط لإزالة جزيء ال (Bactrim) باستخدام مخطط (Box-Behnken) تمكنا من تحديد الظروف التجريبية التي تسمح بالإزالة القصوى على بقايا ال (Flagyl) باستخدام مخطط من نوع (CCD)

الكلمات المفتاحية: التخطيط التجريبي، الامتزاز، الكربون المنشط، المضاد الحيوي