



Mémoire de Master

Présenté par :

- BENNACER Lila
- BELLOUL Bahia

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Modélisation et optimisation des procédés d'adsorption du phénol et de cuivre par les plans des expériences

Soutenu le : 25/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
AIT BRAHEM Lila	Chimie	Présidente
ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
BOUROUINA Mustapha	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Notre remerciement s'adresse en premier lieu à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donnée Durant toutes ces longues années.

Ainsi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciement à notre promoteur Mr BOURUJNA.M qui nous a apporté une aide précieuses nous lui exprimons notre gratitude pour sa grande disponibilité ainsi pour sa compréhension et l'encouragement qu'il nous nous a apportés...

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues pour le soutien moral et matériels...

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :

*À ma très chère mère qui est ma source éternelle, de force,
de courage et de motivation et qui n'a jamais cessé d'inonder
ma soif de tendresse, d'amour et de compréhension.*

*À mon père qui a tout fait pour que je trouve le chemin de
ma vie.*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la
reconnaissance que je vous porte.*

*À mes chers frères TOUFIK et ABDELHAK qui ont toujours été là
pour moi par leur encouragement, je vous souhaite un avenir brillant et
une vie heureuse*

A mon cher ami NASSIM

A ma chère amie et binôme BAHIA

*A Toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé et dont je n'ai pas
cité le nom.*

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :
À ma très chère mère qui est ma source éternelle, de force,
de courage et de motivation et qui n'a jamais cessé d'inonder
ma soif de tendresse, d'amour et de compréhension.*

*À mon père qui a tout fait pour que je trouve le chemin de
ma vie.*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la
reconnaissance que je vous porte.*

*À mes chères frères MATOUK, ATMANE et ma chère Soeur SARAH
qui ont toujours été là pour moi par leur encouragement, je vous souhaite
un avenir brillant et une vie heureuse*

A ma chère amie et binôme LILA

*Et mes chères amies TAREK, RAFIK, HANANE, YASMINE, SIHAME et
NANA ZAKIA*

*A Toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé et dont je n'ai pas
cité le nom.*

α : Niveau de signification ;

A: vecteur des coefficients ;

a_j : J^{ème} Coefficient de l'équation de régression ;

ANOVA : l'analyse de la variance ;

β : Constante liée à l'énergie d'adsorption ;

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption ;

C_e: Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

C_i: la concentration initiale ;

C₀ : La concentration initiale du soluté dans la masse (mg/L) ;

CAS :Chemical abstracts service ;

C_t : la concentration en adsorbat ;

dp: diamètre des particules d'adsorbant ;

ε : Le potentiel d'adsorption ;

F : test de Fisher snedecor ;

K_d: coefficient de distribution ;

K_f: coefficient de transfert externe (en m/min) ;

K^o : La constante d'équilibre d'adsorption ;

K_F : constante de Freundlich ;

K_{FS}: La constante du modèle de Fritz-Schlunder (L / mg) ;

K_{int}: constante de vitesse ;

K_{Lg} : constante de Langmuir (L.mg⁻¹) ;

K_L: Constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption

K_{RP} : La constante d'équilibre de Radke-Prausnitz ;

K_{Tk} : constante empirique de Temkin (L.mg¹) ;

K_T: La constante d'équilibre de Toth ;

K_I: Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹) ;

Liste des abréviations et symboles

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/mol.min) ;

m : Le nombre de répétition ;

m_{ads} : la masse d'adsorbant (g) ;

m_{RP} : L'exposant du modèle de Radke-Prausnitz ;

m_s = concentration en adsorbant (mg/L) ;

m_T : L'exposant du modèle Toth ;

n : la constante de Freundlich ;

N : Le nombre d'essais ;

p : Le nombre de coefficients significatifs ;

pH : potentiel Hydrogène ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/l) ;

q_{max} : La capacité maximale d'adsorption, en mg/g ;

q_{mT} : La capacité d'adsorption maximale de Toth (mg/g) ;

q_{mRP} : La capacité maximale d'adsorption de Radke-Prausnitz (mg/g) ;

q_t : quantité adsorbée à l'instant t ;

R : la constante des gaz parfaits ($8.31J mol^{-1}K^{-1}$) ;

R_L : facteur de séparation ;

R^2 : Coefficient de corrélation ;

R^2_{aju} : Coefficient de corrélation ajusté ;

S_{a_j} : L'écart type moyen qui est défini dans le cas d'un modèle de premier degré ;

S_i : la variance de sondage ;

S_S : aire spécifique de l'adsorbant (en m^2 /m^3) ;

S_{rep} : la variance de reproductibilité ;

SST : sommes des carrés des écarts totaux ;

SSR : sommes des carrés dus à la régression ;

SSE : sommes des carrés des résidus ;

Liste des abréviations et symboles

t : temps de contact (min) ;

t_j : Suit la loi de student ;

T : La température en Kelvin ;

V : volume de solution ;

x_j : Variable codée ;

X : matrice des effets, ou matrice du modèle ;

y_i : Réponse expérimentale ;

\hat{y}_i : Réponse calculée à partir du modèle ;

\bar{y}_0 : La moyenne sur les mesures au centre ;

Y : vecteur des réponses ;

z_{jmax}, z_{jmin} : Valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement ;

z_j^0 : Variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

v : Nombre de degré de liberté ;

ΔH° : l'enthalpie standard ;

ΔS° : l'entropie standard ;

Δz_j : Intervalle de variation ;

Liste des figures

Figure I. 1: les étapes de transfert d'une molécule vers un adsorbant	6
Figure I. 2 : Les quatre types d'isothermes d'adsorption.....	9
Figure I. 3: Représentation schématique de la structure de charbon actif	20
Figure II. 1: Domaine de variation du facteur	25
Figure II. 2: Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.....	26
Figure III. 1: Pareto et le tracé normal des effets standardisés.....	36
Figure III. 2: distribution des résidus.....	38
Figure III. 3: Effet des facteurs principaux	39
Figure III. 4: L'effet des interactions.....	39
Figure III. 5: la surface de réponse.....	40
Figure III. 6: diagramme de Pareto et graphe de probabilité normale	43
Figure III. 7: distribution des résidus.....	44
Figure III. 8: Effet des facteurs principaux	45
Figure III. 9: effet d'interaction.....	56

Liste de tableaux

Tableau I. 1: comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [8]	5
Tableau II. 1: Matrice d'expérience	27
Tableau III. 1: propriétés physicochimique du phénol.....	33
Tableau III. 2: domaine d'étude.....	34
Tableau III. 3: matrice d'expérience	35
Tableau III. 4: signification des coefficients.	36
Tableau III. 5: ANOVA.....	37
Tableau III. 6: propriétés de cuivre.....	41
Tableau III. 7: domaine d'étude.....	42
Tableau III. 8: Matrice d'expériences	42
Tableau III. 9: signification des coefficients	43
Tableau III. 10: ANOVA.....	44

Sommaire

Liste des abréviations

Listes des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Chapitre I Synthèse bibliographique	
Introduction :.....	3
I.1 Les Pollutants:.....	3
I.1.1 Technique de traitement des eaux usées polluées :.....	3
I.2 Généralité sur l'adsorption :.....	4
I.2.1 Définition de l'adsorption :	4
I.2.2 Les types d'adsorption :	4
I.2.3 Application :	5
I.2.4 Mécanisme d'adsorption :	6
I.2.5 Facteurs influençant l'adsorption :.....	7
I.2.6 Le concept des isothermes d'adsorptions :.....	8
I.2.7 Classification des isothermes d'adsorption :.....	9
I.2.8 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :	10
I.2.9 Cinétique d'adsorption :.....	15
I.2.10 Etude thermodynamique :.....	17
I.3 Les adsorbants :.....	18
I.3.1 La surface spécifique :	18
I.3.2 Structure et Caractéristique des adsorbants :.....	19
I.3.3 Types d'adsorbants :	19
I.3.4 Charbon actif :	19
I.3.5 Adsorbants alternatifs :	21
Chapitre II Les plans experiences	
II.1 Introduction:	25
II.2 Définition des plans d'expériences :	25
II.3 Terminologie :.....	25
II.4 Surface de réponse :	26
II.5 Modélisation mathématique :	26
II.6 Les types de plans d'expériences :.....	27

Sommaire

II.6.1 Plan factoriel complet à deux niveaux :	27
II.6.2 Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux :	28
II.7 Détermination de l'équation du modèle :	28
II.8 Analyse statistique :	28
II.8.1 Vérification de signification des coefficients (test de Student) :	28
II.8.2 Validation de l'équation de régression :	30
II.9 Analyse des résidus :	32
II.10 L'optimisation :	32
Chapitre III Partie expérimentale	
III.1 Modélisation du processus de l'adsorption :	33
III.1.1 Plan factoriel complet :	33
III.1.2 Plan factoriel fractionnaire :	41
Conclusion générale	48
Références	
Resumé	

Introduction générale

La contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave avec le développement rapide de l'industrie moderne et l'augmentation des activités agricoles. Des quantités plus importantes d'eaux usées sont rejetées dans les écosystèmes aquatiques du monde entier. Ces eaux véhiculent des polluants dangereux peu ou non biodégradables de nature chimique (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) ou microbiologique (bactéries, parasites) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques.... etc.

De nombreuses méthodes et techniques (physique, chimique, biologique et techniques couplées) sont utilisées pour le traitement des eaux polluées. Parmi ces techniques, nous citons les procédés d'oxydation chimique, filtration, bioremédiation, séparation membranaire, osmose inverse...etc. Mais, ces techniques présentent certains inconvénients comme : l'élimination incomplète, la consommation élevée d'énergie, la génération de sous-produits toxiques, en plus, elles sont onéreuses et pas vraiment efficaces. L'adsorption est la technique la plus employée en raison de son coût relativement faible, de sa facilité d'utilisation, et de la possibilité de réutilisation de l'adsorbant.

Le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité, mais son utilisation reste limitée à cause des difficultés de sa régénération et de son coût élevé. Les recherches sont alors orientées vers l'exploitation de matériaux naturels, de sous-produits et de déchets agricoles et certains déchets industriels en raison de leurs abondances et de leurs faibles coûts.

L'objectif de notre travail est l'optimisation des procédés d'adsorption sur charbon actif de synthèse, à base de grignons d'olives activé par voie chimique ($ZnCl_2$), pour l'élimination de phénol et de cuivre et d'étudier les paramètres influents. Pour cela, nous avons fait appel à la méthode de planification des expériences qui a pour avantage de trouver les conditions optimales qui permettent une meilleure élimination du polluant.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Les deux premiers sont dédiés à la recherche bibliographique et le troisième est consacré à la partie expérimentale. Cette dernière comporte deux parties. Dans la première, nous avons modélisé le procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif par un plan factoriel complet. Suivie d'une deuxième partie consacrée à la modélisation du procédé d'adsorption du Cu^{2+} par un plan factoriel fractionnaire.

Introduction générale

Enfin, on termine par une conclusion dans laquelle on récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I Synthèse bibliographique

Introduction :

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus précieuses de notre planète. Elle représente plus de deux tiers de la surface de la terre, c'est pourquoi sa pollution par les produits chimiques organiques et inorganiques est une grave préoccupation environnementale. L'activité humaine, qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine des différents types de pollution qui peuvent être permanentes, périodiques ou encore accidentelles ou aigues.

I.1 Les Polluants:

- **Polluants organiques :**

Les contaminants organiques sont des molécules chimiques issues des activités humaines et qui ont un effet nocif sur l'environnement. Parmi les plus connues, on peut citer les hydrocarbures, les pesticides, les dioxines, les médicaments, les solvants chlorés, les dérivés du benzène, etc. Le phénol est un composé organique aromatique composé d'un noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (–OH). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool.

- **Polluants minéraux :**

Ils se retrouvent à l'état naturel dans l'environnement principalement sous forme d'éléments de traces comme les métaux lourds à cause de leurs présences en faibles concentrations ; ils sont considérés comme des composés chimiques de faible densité et fortement toxiques.

I.1.1 Technique de traitement des eaux usées polluées :

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé.

- **Traitements chimiques :**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques. Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [1].

- **Traitement biologique :**

Le Traitement biologique permet d'éliminer tous les polluants dissous en utilisant des micro-organismes qui vont les dégrader. La dégradation peut se réaliser par voie aérobie ou anaérobie [2].

- **Traitements physiques :**

Dans le domaine de traitement des eaux ou d'élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces procédés sont basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre phase. Ces procédés incluent : l'adsorption [3].

I.2 Généralité sur l'adsorption :

L'adsorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation et est une méthode efficace pour des applications de la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée meilleure que des autres techniques de traitement pour sa flexibilité, sa simplicité de conception, facilité de mise en œuvre et son coût.

I.2.1 Définition de l'adsorption :

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une adsorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration [4]. C'est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux (adsorbat) se fixent à la surface d'un solide (adsorbant). L'adsorption dépend à la fois de l'interface de l'adsorbant (surface, groupes fonctionnels, surface spécifique, structure poreuse) et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [5].

I.2.2 Les types d'adsorption :

Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant permettent de définir deux types d'adsorption, à savoir l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) qui se distinguent par la chaleur et la vitesse d'adsorption, la réversibilité et la spécificité du processus.

- **L'adsorption chimique :**

La chimisorption est l'adsorption qui se traduit par la formation de liaisons covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées ; ces interactions ont lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. La chaleur d'adsorption chimique relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [5]. Il y a formation d'une seule couche (monocouche) car seules les molécules directement liées au solide sont concernées par ce type d'adsorption qui est généralement irréversible.

- **L'adsorption physique :**

L'adsorption physique se fait par des forces d'interactions faibles non spécifiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle se produit sans aucune altération chimique des molécules adsorbées et est parfaitement réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, elle se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième) [6]. Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. Ces derniers sont regroupés dans le tableau (I.1) :

Tableau I. 1: comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [8]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaisons de Van Der Waals	Liaison chimique
Temperature du processus	Basse	Elevée
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, Indépendante de la Température	Très lente
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
La chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mol	Supérieure à 10 kcal/mol
Type de formation	monocouche et multicouches	monocouche

I.2.3 Application :

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de

l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [8].

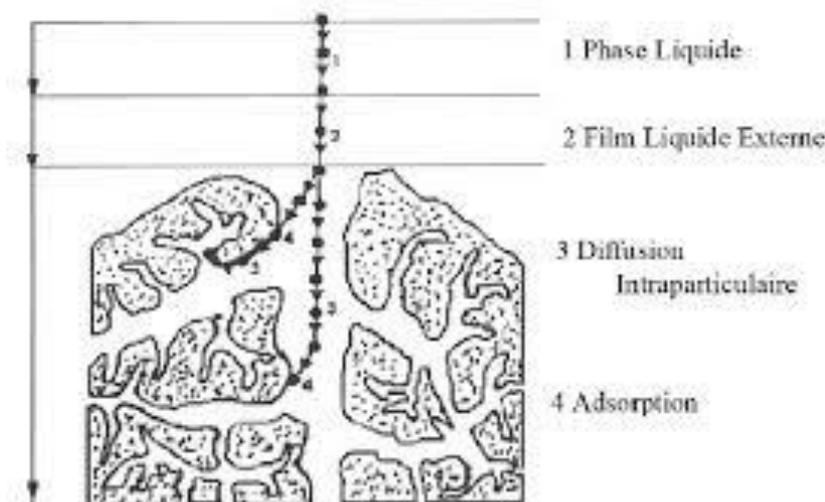
I.2.4 Mécanisme d'adsorption :

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes nous pouvons citer [9] :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Figure I. 1: les étapes de transfert d'une molécule vers un adsorbant



Avant son adsorption, le matériau va passer par plusieurs étapes :

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

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

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

4- l'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.5 Facteurs influençant l'adsorption :

Les paramètres influençant l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat sont [5] :

I.2.5.1 Les conditions opératoires :

- **Le pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (neutre ou ionisée), sa variance influence sur la fixation de l'adsorbat. Dans la pluparts des cas, les meilleurs résultats sont obtenus à des pH acides, cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption des substances acides [10].

- **La température :**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

- **La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire.

- **Le temps de contact :**

La capacité d'adsorption augmente avec le temps de contact, cette augmentation est due à la disponibilité des sites d'adsorption libres à la surface de l'adsorbant dès le premier contact [11].

- **La masse de l'adsorbant :**

Le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

I.2.5.2 La nature de l'adsorbant :

- **La surface spécifique de l'adsorbant :**

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface de l'adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible.

- **La porosité :**

L'adsorption dépend également de la distribution et de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant dépend aussi des caractéristiques du polluant à adsorber comme les groupements fonctionnels, la masse moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores des adsorbants, le pKa qui contrôle la dissociation de la molécule (s'il s'agit d'un électrolyte) et qui va définir les interactions électrostatiques [6].

I.2.5.3 La nature de l'adsorbat :

L'adsorption sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique, d'après La Règle de Lundelius : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

L'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue d'après Freundlich et Traube [7]. La structure moléculaire des particules à fixer, plus elle est importante, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre de site libres pour les autres molécules.

I.2.6 Le concept des isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) [12]. Souvent elles sont sous formes d'équations mathématiques obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique.

Elles permettent particulièrement :

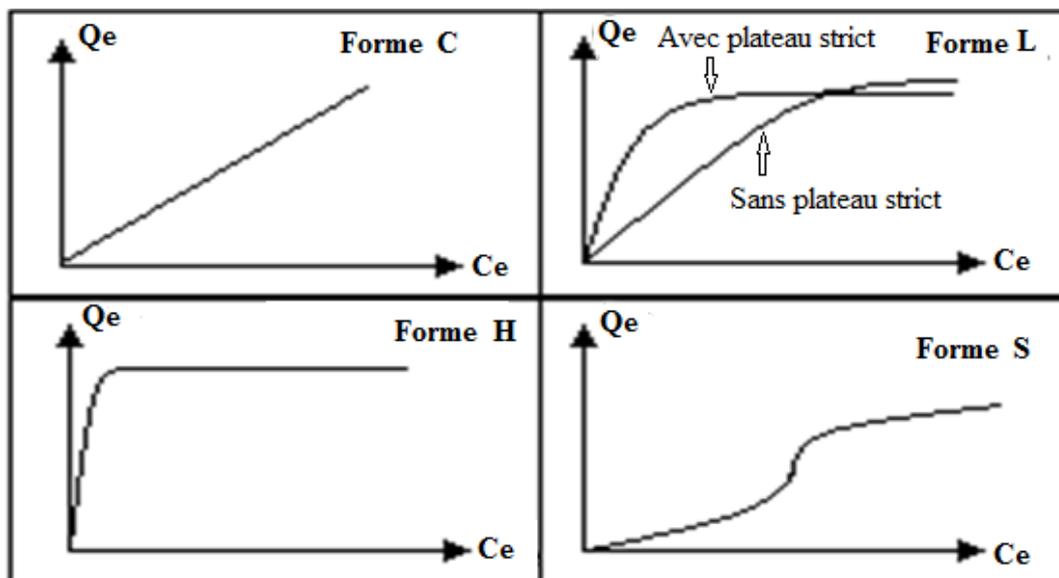
- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- de choisir l'adsorbant adéquat à la rétention de l'adsorbat.

Les isothermes d'adsorption conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux, mais n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption [12].

I.2.7 Classification des isothermes d'adsorption :

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. On distingue les quatre formes les isothermes suivantes figure (I.2) [13].

Figure I. 2 : Les quatre types d'isothermes d'adsorption



- **Les isothermes de type L :**

(Dites de Langmuir) présentent aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [14].

- **Les isothermes de type H :**

(Dites de haute affinité) est un cas particulier de la forme L où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide [15].

- **Les isothermes de type C :**

La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles

pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat [15].

- **Les isothermes de type S :**

(Dite sigmoïdales) sont généralement obtenues lorsque le solvant est fortement adsorbé, et lorsqu'il y a une forte interaction à l'intérieur de la couche adsorbante. L'adsorption devient plus aisée au fur et à mesure que la concentration en solution augmente et la saturation est atteinte lorsque tous les sites récepteurs de l'adsorbant sont occupés formant une seule couche d'adsorbat. Ce type d'isotherme contient un point d'inflexion, ce qui indique l'existence d'au moins deux mécanismes s'effectuant d'abord par l'adsorption d'une première couche, qui favorise ensuite l'adsorption d'une ou plusieurs autres couches de soluté [16].

I.2.8 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :

La recherche actuelle présente une méthode de comparaison directe de l'ajustement isotherme de plusieurs modèles pour permettre le meilleur ajustement et les meilleurs paramètres isothermes à obtenir, ces modèles sont :

I.2.8.1 Modèle de Langmuir :

Le modèle le plus connu est celui dû à Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Ce modèle suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. Les interactions entre particules adsorbées sont négligeables, ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante [17].

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation de l'équation (I.2) :

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I. 1})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/l) ;

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption, en mg/g ;

K_L : Constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption ;

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

A partir de la linéarisation de l'équation de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_{Lg} q_{max}} \quad (\text{I. 2})$$

On détermine la valeur de la capacité maximale d'adsorption de la monocouche q_{max} et la constante de Langmuir K_{Lg} en traçant la droite $C_e/q_e = f(C_e)$.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre R_L . Certains auteurs définissent le rapport R_L équation (I.3) comme une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [17].

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

I.2.8.2 Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations [18].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.4) :

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

Où :

q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus (modèle de Langmuir), K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de la capacité d'adsorption et de l'intensité, il faut les évaluer pour chaque solution et pour chaque température [19].

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I. 5})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

Selon Halsey [20] :

$$K_F = \frac{q_{max}}{C_o^{1/2}} \quad (\text{I. 6})$$

Avec :

C_o : La concentration initiale du soluté dans la masse (mg/L)

q_m : Capacité maximal d'adsorption (mg/g).

I.2.8.3 Modèle de Dubnin-Radushkevich :

Le modèle d'isotherme D – R a été développé pour tenir compte de l'effet de la structure poreuse des adsorbants. Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption et suppose que le processus d'adsorption soit lié au remplissage volumique des micropores par opposition à l'adsorption couche par couche sur les parois des pores. Le modèle D – R ne tient pas compte d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant [21]. Ça peut être exprimé en :

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I. 7})$$

Où :

q_e : La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en (mg.g⁻¹) ;

q_{max} : La capacité maximale d'adsorption en (mg.g⁻¹) ;

β : Constante liée à l'énergie d'adsorption ;

ε : Le potentiel d'adsorption.

La détermination précise du potentiel d'adsorption ε est une condition préalable essentielle à l'utilisation du modèle isotherme D – R. Le potentiel est calculé par l'équation (I.8) :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{I. 8})$$

I.2.8.4 Modèle de Temkin :

Le modèle de Temkin propose de prendre en compte les effets de l'interaction de l'adsorbat et des espèces adsorbantes. En ignorant les valeurs de concentration extrêmement faibles et élevées, le

modèle suppose que la chaleur d'adsorption (en fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de façon linéaire plutôt que logarithmique avec la couverture due aux interactions adsorbat – adsorbant [22]. L'équation est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I. 9})$$

Sa forme linéaire :

$$q_e = B_T \ln K_{Tk} + B_T \ln C_e \quad (\text{I. 10})$$

Avec :

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{I. 11})$$

Où :

R : la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T : la température absolue (K).

K_{Tk} : constante empirique de Tempkin ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.

I.2.8.5 Modèle de Fritz-Schlunder :

Le modèle F – S est une isotherme empirique à trois paramètres combinant les isothermes de Langmuir et de Freundlich [22]. Il est basé sur l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_{FS} q_{max} C_e}{1 + q_{max} C_e^n} \quad (\text{I. 12})$$

Où :

K_{FS} : La constante du modèle de Fritz-Schlunder (L / mg) ;

q_{max} : Capacité maximal d'adsorption (mg/g) ;

n : la constante de Freundlich ;

I.2.8.6 Modèle de Radke-Prausnitz :

Le modèle isotherme de Radke-Prausnitz possède plusieurs propriétés importantes qui le rendent préféré dans la plupart des systèmes d'adsorption à faible concentration d'adsorbat [21].

$$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{mRP}} \quad (\text{I. 13})$$

Où :

q_{mRP} : La capacité maximale d'adsorption de Radke-Prausnitz (mg/g),

K_{RP} : La constante d'équilibre de Radke-Prausnitz,

mRP : L'exposant du modèle de Radke-Prausnitz.

À faible concentration d'adsorbat, ce modèle se réduit à une isotherme linéaire, tandis qu'à une concentration élevée d'adsorbat, il devient l'isotherme de Freundlich et lorsque $mRP = 0$, il devient l'isotherme de Langmuir. Une autre caractéristique importante de cette isotherme est qu'elle donne un bon ajustement sur une large gamme de concentration d'adsorbat [21].

I.2.8.7 Modèle de Toth :

Le modèle de Toth est un autre modèle empirique qui modifie l'équation de Langmuir dans le but de réduire l'erreur entre les données expérimentales et les prévisions des valeurs des données d'équilibre. Ce modèle est très utile décrivant des systèmes d'adsorption hétérogènes qui satisfont la limite inférieure et supérieure de la concentration d'adsorbat [21]. Le modèle d'isotherme de Toth s'exprime comme suit [23] :

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT}\right)^{1/mT}} \quad (\text{I. 14})$$

Avec :

q_{mT} : La capacité d'adsorption maximale de Toth (mg/g),

K_T : La constante d'équilibre de Toth,

m_T : L'exposant du modèle Toth.

I.2.9 Cinétique d'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'étude de la cinétique d'adsorption est importante car le taux d'adsorption (qui est l'un des critères d'efficacité de l'adsorbant) et aussi le mécanisme d'adsorption peut être conclu des études cinétiques [22]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption :

I.2.9.1 Modèles basées sur la réaction :

I.2.9.1.1 Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre :

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [24]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I. 15})$$

Avec :

t : Temps de contact (min)

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

L'intégration de l'équation (I.15) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I. 16})$$

I.2.9.1.2 Cinétique d'adsorption du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo-deuxième ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [24]. L'équation du modèle cinétique du pseudo second ordre est sous la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 17})$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I. 18})$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/mol min).

q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

I.2.9.2 Modèle basé sur la diffusion :

I.2.9.2.1 Modèle de diffusion externe :

L'expression cinétique de l'équation (I.19) ou toute expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide :

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \left(\frac{a}{V} \right) \cdot (C_t - C_e) \quad (\text{I. 19})$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution

a : Aire de l'interface solide/liquide

V : volume de solution

La forme intégrée est :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = K \left(\frac{a}{V} \right) \cdot t = K' \cdot t \quad (\text{I. 20})$$

Un simple tracé de $\ln [C_0 - C_e] / [C_t - C_e]$ en fonction du temps de réaction devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

D'après FURUSAWA et SMITH (1973), puis McKAY (1983), une expression similaire exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation suivante [25] :

$$\frac{C_t}{C_e} = \frac{1}{(1 + m_s K_L)} + \left[\frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \right] \cdot \exp \left[- \frac{(1 + m_s K_L) \cdot K_f S_s \cdot t}{m_s K_L} \right] \quad (\text{I. 21})$$

Avec :

$m_s = m/V =$ concentration en adsorbant (mg/L) ;

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹) ;

S_s : Aire spécifique de l'adsorbant (en m²/m³) ;

K_f : Coefficient de transfert externe (en m/min) ;

C_t : Concentration en adsorbant

I.2.9.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particules basé sur la théorie proposée par Weber et Morris a été utilisé pour identifier le mécanisme de diffusion [22]. La concentration en adsorbant C_t est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact $t^{1/2}$ dont la pente est assimilée à la constante de vitesse K_{int} [25].

$$q_t = K_{int}\sqrt{t} + c_t \quad (\text{I. 22})$$

La représentation de qt en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.2.10 Etude thermodynamique :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [26]. Dans l'étude thermodynamique, les paramètres thermodynamiques, c'est-à-dire les changements d'énergie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et le changement d'entropie standard (ΔS°), ont été calculés à partir des isothermes d'adsorption dépendant de la température. Le changement d'énergie libre standard (ΔG°) peut être calculé à partir de la relation [27] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (\text{I. 23})$$

Où :

R : La constante de gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹),

T : La température en Kelvin.

Le coefficient d'adsorption de distribution K_d , est calculé à partir de l'équation suivante :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m_{ads}} \quad (\text{I. 24})$$

Où :

C_0 : est la concentration initiale (mmol / L) ;

C_e : La concentration d'équilibrage après centrifugation (mmol / L) ;

V : Le volume (L) de la suspension,

m_{ads} : La masse d'adsorbant (g).

La constante d'équilibre d'adsorption K° , peut être calculée en traçant $\ln K_d$ contre C_e et extrapoler C_e à zéro. La valeur de l'interception est celle de $\ln K^\circ$. L'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) sont calculées selon l'équation :

$$\ln K^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I. 25})$$

I.3 Les adsorbants :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés ou de poudre. Généralement, ils permettent de séparer des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange.

I.3.1 La surface spécifique :

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500 m² .g⁻¹. Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante [28].

I.3.2 Structure et Caractéristique des adsorbants :

Les attributs les plus importants de tout adsorbant sont : la capacité, la sélectivité, la régénérabilité, la cinétique, la compatibilité et le coût. Les adsorbants peuvent être à base de matériaux inorganiques tels que les zéolites ou ils peuvent être basés sur des sources de matières organiques telles que le charbon actif [29].

Les bons adsorbants doivent avoir les caractéristiques importantes suivantes :

- une haute capacité d'adsorption ;
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations ;
- une sélectivité élevée ;
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- une grande inertie chimique ;
- un prix peu élevé.

Les adsorbants sont nécessairement macroporeux avec un diamètre excédant 50 nm ; microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [30].

I.3.3 Types d'adsorbants :

- **Adsorbants naturels :**

Ces types d'adsorbants sont produits naturellement tels que les zéolites, les minéraux argileux, le charbon de bois, la boue rouge, les sédiments et le sol, les minerais, etc. Ils sont peu coûteux en acquisition et abondants en approvisionnement. Ils peuvent être facilement modifiés et augmenter leurs capacités d'adsorption

- **Adsorbants synthétiques :**

Ces adsorbants sont préparés à partir de matières premières telles que les ordures ménagères, les déchets industriels, les déchets agricoles, les boues d'épuration, les adsorbants polymères, etc. Ils sont chers par rapport aux adsorbants naturels [29].

I.3.4 Charbon actif :

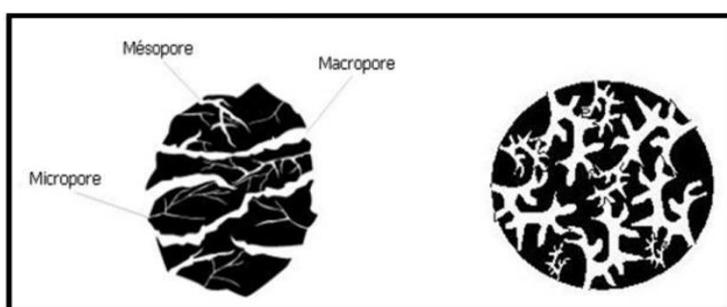
Le charbon actif est un type de carbone amorphe préparé par la distillation destructive de matériaux comme le bois, les légumes, les coquilles de noix de coco et les matériaux qui ont des superficies beaucoup plus élevées que le charbon de bois lui-même. L'importante surface du charbon

actif lui confère une grande capacité d'adsorption, le rendant très utiles dans de nombreuses industries. Le charbon actif est disponible sous plusieurs formes : poudre, granulé, extrudé, etc. [31]

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des charbons que l'on a activé afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [31].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores, figure (I.3).

Figure I. 3: Représentation schématique de la structure de charbon actif



I.3.4.1 Carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [32]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [33].

I.3.4.2 Activation:

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants par voie physique ou chimique.

- **L'activation physique :**

C'est la combustion avec un choc thermique (900 - 1000°C) réalisée en présence d'un courant d'air et de la vapeur d'eau, injectée sous pression, ce qui va créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, et augmenter sa surface de façon très importante et donc son pouvoir d'adsorption va aussi augmenter. Ce procédé génère un charbon à pores étroits [34]

- **L'activation chimique :**

Elle se fait en deux étapes. Durant la première le précurseur est imprégné dans une solution contenant un oxydant ou un mélange (les acides, les bases, sels, etc.) suivie d'une carbonisation à une température allant de 400 °C et 700 °C. Ce qui conduit à la création de pores larges sur la surface et dans le volume du grain de [35].

I.3.5 Adsorbants alternatifs :

I.3.5.1 Les Adsorbants Alternatifs bon marché :

Typiquement, un adsorbant peut être supposé être à faible coût s'il est généralement disponible en grandes quantités, comme indiqué par Pollard (1992). Par conséquent, les efforts sont actuellement orientés vers le développement d'adsorbants alternatifs à faible coût et une grande variété de matériaux sont étudiés à cet effet [29].

- **Déchets agricoles solides :**

Les déchets agricoles bruts tels que les feuilles, les fibres, les fruits, les grains, les pelures et les déchets des industries forestières comme la sciure, l'écorce, etc... ont été utilisés comme adsorbants. Ces matériaux sont disponibles en grandes quantités et peuvent être de potentiels adsorbants en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur faible coût.

- **Déchets ou sous-produits industriels**

Les déchets solides industriels tels que les boues de stations d'épuration, les cendres volantes et les boues rouges sont classés comme matériaux adsorbants en raison de leur coût et de leur disponibilité locale [36].

I.3.5.2 Matériaux naturels :

Ce sont des matériaux présents dans la nature, utilisés tels quels ou avec un traitement mineur.

Ils peuvent être :

- **Biologiques:**

La chitine et le chitosane :

La chitine est un bio-polymère naturel assez abondant ; il se trouve généralement dans les carapaces de crabes et autres arthropodes et aussi dans les parois cellulaires de certains champignons, tandis que le chitosane ou la glucosamine est un dérivé désacétylé de la chitine ; ils peuvent être synthétisés chimiquement. La chitine et le chitosane sont utilisés comme précurseurs d'adsorbants intéressants, notamment pour l'élimination de métaux. Figueiredo et coll ont utilisé la chitine de calamar, de sépia, etc.... pour le traitement des eaux usées de textiles polluées par des colorants [37].

La tourbe :

La tourbe est une matière organique fossile formée par accumulation sur de longues périodes de temps de matière organique morte, essentiellement des végétaux, dans un milieu saturé en eau. La tourbe est l'un des matériaux naturels les plus largement étudiés comme adsorbant alternatif par un bon nombre de chercheurs. Poots et coll l'ont utilisé sans aucun prétraitement pour l'adsorption du bleu Telon. Ils ont constaté que la performance de la tourbe était significativement meilleure que celle de la sciure de bois. La tourbe peut être éliminée par le feu après utilisation, et la chaleur produite peut être utilisée pour la production de la vapeur et le chauffage domestique [38].

- **Minéraux :**

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux naturels et sont également préparés par synthèse. Elles montrent des propriétés d'adsorption sélectives, d'échange d'ions et d'adsorption moléculaire. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de SiO_4 et AlO_4) cristallins capables de subir des réactions d'échange réversibles. Les zéolites naturelles ont de faibles surfaces, cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [39]

Gel de silice :

Il est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallins de différentes tailles. Sa surface varie de 250 à $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [40].

Argiles :

Les argiles désignent un domaine granulométrie comprenant des particules minérales dans le diamètre des grains est inférieur à 2 μm . Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels activés pour avoir de meilleures propriétés absorbantes [41].

Alumine et Bauxite :

L'alumine est un gel cristallin poreux synthétique, disponible sous forme de granulés de différentes tailles, sa surface peut aller de 200 à 300 m^2g^{-1} . La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle contenant des oxydes de fer et de la kaolinite en proportions variables, selon son origine. Sa surface spécifique varie de 25 à 250 m^2g^{-1} [41].

Chapitre II Les plans experiences

II.1 Introduction:

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et le développement industriel. Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction de facteurs de variabilité, selon un modèle présumé.

II.2 Définition des plans d'expériences :

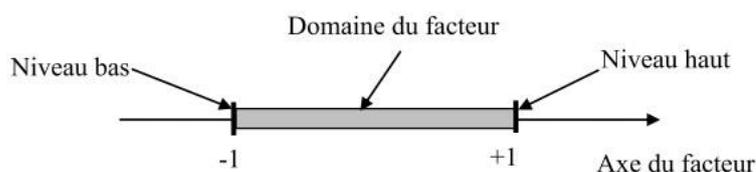
Un plan d'expériences est une suite d'essais organisée à l'avance de manière à déterminer en un minimum d'essais et avec un maximum de précision l'influence de multiples paramètres sur une ou plusieurs réponses. Il constitue une stratégie permettant d'obtenir des solutions adéquates, efficaces et économiques au procédé étudié. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats [42].

II.3 Terminologie :

La grandeur observée en sortie du système est appelée réponse, elle dépend d'un nombre important de variables, appelées facteurs, qui peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, contrôlables ou incontrôlables, continus ou discontinus. La fonctionnelle f qui lie la réponse y aux facteurs explicatifs X_i , prend le nom de modèle.

Les niveaux désignent les différentes valeurs testées pour un facteur qui varie entre deux bornes ; la borne inférieure (niveau bas) et la borne supérieure (niveau haut) figure (II-1). L'effet ou influence d'un facteur correspond à la variation de la réponse y lors d'un changement de niveau. Une modalité représente une combinaison de facteurs fixés à un niveau donné. La matrice des expériences est un tableau représentant l'ensemble des expériences à réaliser comme une liste de modalités. Un plan où toutes les combinaisons possibles des facteurs et niveaux ne sont pas présentes est dit incomplet ou fractionnaire. Le domaine expérimental présente l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine [43].

Figure II. 1: Domaine de variation du facteur

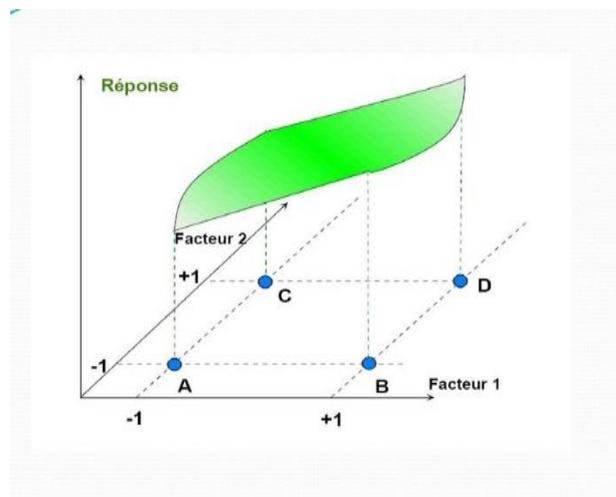


II.4 Surface de réponse :

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse figure (II-2). Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [44].

Figure II. 2: Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse



II.5 Modélisation mathématique :

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que :

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n) \quad (\text{II. 1})$$

La fonction de réponse correspondante est un polynôme (développement de Taylor) :

$$y = A_0 + \sum A_i X_i + \sum A_{ij} X_i X_j + \sum A_{ii} X_i^2 \dots \quad (\text{II. 2})$$

II.6 Les types de plans d'expériences :

II.6.1 Plan factoriel complet à deux niveaux :

Ces plans possèdent un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [45]. Ainsi, le nombre N de combinaisons possible (nombre d'essais), pour k facteurs, sur les deux niveaux est : $N = 2^k$. Le Tableau (II.1) présente une matrice d'expériences pour deux facteurs à deux niveaux.

Tableau II. 1: Matrice d'expérience

n°essai	X1	X2	Y
1	-1	-1	Y1
2	+1	-1	Y2
3	-1	+1	Y3
4	+1	+1	Y4

L'établissement de la matrice d'expérience (Tableau II.1), et par la suite, du modèle exprimant la réponse en fonction des facteurs étudiés, nécessite la transformation des valeurs d'origine/réelles (z_1, z_2, \dots, z_k) de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites (x_1, x_2, \dots, x_k). La formule permettant ce passage est donnée par l'équation suivante :

$$x_j = \left(\frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \right), j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II. 3})$$

Où :

$$\Delta z_j = \frac{z_{jmax} - z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad z_j^0 = \frac{z_{jmax} + z_{jmin}}{2}$$

Avec :

x_j : Variable codée ;

z_j^0 : variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

Δz_j : Intervalle de variation ;

z_{jmax}, z_{jmin} : Valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement ;

II.6.2 Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux :

Les plans fractionnaires permettent de réduire la charge expérimentale en focalisant l'attention sur les effets les plus intéressants dans beaucoup de domaines les interactions d'ordre 2 et plus sont bien souvent négligeables. Les plans fractionnaires sont alors indispensables pour réduire le nombre d'essais.

II.7 Détermination de l'équation du modèle :

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme de premier degré dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle équation (II.4)[46] :

$$Y = A.X \quad (\text{II. 4})$$

Avec :

Y : vecteur des réponses ;

X : Matrice des effets, ou matrice du modèle ;

A : Vecteur des coefficients.

II.8 Analyse statistique:

Une fois l'équation de régression est obtenue, nous procédons à l'analyse statistique des résultats [58].

II.8.1 Vérification de signification des coefficients (test de Student) :

a. Cas où chaque essai est répété m fois :

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad (\text{II. 5})$$

Où :

$$i = 1, 2, 3 \dots N$$

Puis les variances de sondages :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{(m-1)} \quad (\text{II. 6})$$

Où :

$$i = 1, 2, 3 \dots N$$

m : Le nombre de répétition

N : Le nombre d'essais

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m S_i^2}{N} \quad (\text{II. 7})$$

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

La variance des mesures (reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimentale équation (II.8) :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II. 8})$$

Où :

$v = n_0 - 1$: Nombre de degré de liberté

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II. 9})$$

Avec :

\bar{y}_0 : La moyenne sur les mesures au centre

Dans les deux cas la variance de la reproductibilité est indispensable pour estimer la signification de l'équation de régression par le test de student. Un coefficient est dit significatif s'il est pour un risque donné significativement égale pas à zéro.

Pour le test de Student on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|a_j|}{S a_j} \quad (\text{II. 10})$$

Et on testera l'hypothèse : $H_0 = a_j = 0$

Où :

t_j : Le nombre de Student ;

a_j : J^{ème} coefficient de l'équation de régression ;

$S a_j$: L'écart type moyen qui est défini dans le cas d'un modèle de premier degré ;

$$S a_j = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II. 11})$$

Où :

N : nombre d'essais

La table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur $t_{tab}(\alpha, \nu)$

Avec :

α : Niveau de signification

ν : Nombre de degré de liberté

Si : $t_j > t_{tab}(\alpha, \nu)$ on rejette H_0 au risque accepté

Si : $t_j < t_{tab}(\alpha, \nu)$ on accepte H_0 au risque accepté

Si l'hypothèse H_0 est acceptée cela veut dire que les coefficients $a_j = 0$ au risque α donc la variable qui lui associée n'as pas d'influence sur la réponse.

II.8.2 Validation de l'équation de régression :

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

II.8.2.1 Recherche de biais :**a- test de Fisher-Snedecor :**

Consiste à comparer les variations résiduelles et de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{II. 12})$$

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - P} \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$(N - p)$: Degré de liberté

p : Le nombre de coefficients significatifs

y_i : Réponse expérimentale

\hat{y}_i : Réponse calculée à partir du modèle

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=0}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II. 14})$$

Ensuite, il faut tester l'hypothèse H_0 contre l'hypothèse H_1

Pour un risque α choisi :

$F_{cal} < F_{tab}(0,95, N - p, n_0 - 1)$ On accepte l'hypothèse H_0 (biais nul)

$F_{cal} > F_{tab}(0,95, N - p, n_0 - 1)$ On accepte l'hypothèse H_1 (biais non nul)

b- Test de signification de la régression :

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante :

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{p-1}}{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-p}} \quad (\text{II. 15})$$

$SSR = (\hat{y}_i - \bar{y})^2$: sommes des carrés dus à la régression

$SSE = (y_i - \hat{y}_i)^2$: sommes des carrés des résidus

$SST = (y_i - \bar{y})^2 = SSR + SSE$: sommes des carrés des écarts totaux

Si $F_{cal} > F_{tab}(\alpha, v_1, v_2)$ les variables retenues par la modélisation ont un effet significatif sur la réponse y et l'équation est adéquate.

c- Coefficient de corrélation :

$$R^2 = \frac{\text{dispersion expliquée par le modèle}}{\text{dispersion totale}} \quad (\text{II. 16})$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II. 17})$$

d- Coefficient de corrélation ajusté :

$$R_{aju}^2 = \bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{(N - 1)}{(N - p)} \quad (\text{II. 18})$$

Plus R^2 (\bar{R}^2) tend vers 1 plus le modèle est représentatif (meilleur)

II.9 Analyse des résidus :

Lorsque nous utilisons le modèle pour estimer la réponse, nous mesurons généralement un écart appelé résidu entre la valeur calculée et la valeur réelle. L'analyse de cet écart consiste à comparer ces derniers en fonctions des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs.

$$\varepsilon = \hat{y} - y \quad (\text{II. 19})$$

II.10 L'optimisation :

Consiste à atteindre les spécifications imposées et ce, de façon optimale, en suivant les variables qui correspondent aux paramètres opératoires du système étudié. Quand un modèle mathématique est construit pour décrire un phénomène, il peut être utilisé pour prédire les réponses dans le domaine d'étude ou pour trouver les conditions expérimentales qui conduisent à la réponse optimale [58].

Chapitre III Partie expérimentale

III.1 Modélisation du processus de l'adsorption :

III.1.1 Plan factoriel complet :

Dans cette partie on va discuter nos résultats de l'adsorption du phénol sur un charbon actif synthétisé à partir de grignons d'olive en appliquant le plan factoriel complet qui est destiné à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences.

- **Description des expériences :**

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III. La majorité des phénols et de leurs dérivés sont des substances toxiques. Le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/L), il l'est en toute proportion à partir de 65 °C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle [48]. Quelques propriétés physicochimiques du phénol sont présentées dans le tableau (III.1).

Tableau III. 1: propriétés physicochimique du phénol.

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g.mol/l)	94,11
Etat Physique	Solide à la température ambiante
pKa à 25°C	9,92
Polarité	polaire
Densité	1,07
point de fusion (°C)	40,9
point d'ébullition (°C)	181,8
Solubilité	A, soluble dans l'eau a80 g.L ⁻¹ a25 °C) soluble dans l'acétone, l'éthanol, l'éther
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.06
Numéro de CAS	108-95-2
Structure chimique	

- **Choix des paramètres du modèle :**

L'adsorption du phénol sur le charbon actif dépend des plusieurs paramètres :

- La concentration initiale de la solution en phénol,
- Le diamètre des particules de charbon en suspension,
- Le temps de séjour dans le réacteur,
- La température de la solution,
- Le pH de la solution,
- La vitesse de l'agitation.

- **Elaboration du modèle :**

Pour obtenir le modèle, nous avons choisi l'étude des paramètres suivants :

- ✓ La concentration initiale de la solution phénolique [$10\text{mg/l} \leq C_i \leq 200\text{mg/l}$] ;
- ✓ La masse de l'adsorbant [$1\text{g/l} \leq m_{\text{ads}} \leq 3\text{g/l}$] ;
- ✓ Le diamètre des particules du charbon actif [$0,0475\text{mm} \leq d_p \leq 0,625\text{mm}$] ;

Le plan qu'on a étudié est un plan factoriel complet 3 facteur à 2 niveaux (2^3)=8 essais où chaque essai répété 4 fois soit au total 32 essais. Une brève description des principaux paramètres de l'adsorption va être présentée.

Des expériences d'adsorption ont été réalisées en agitant le charbon actif dans 250ml de la solution de phénol à la concentration et au pH souhaités sous agitation magnétiques (250rpm). Les expériences ont été réalisées en variant la masse d'adsorbants, la concentration initiale en phénol et le diamètre de la particule. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps déterminés. Après séparation par centrifugation à 400rpm. Le surnageant est analysé pour sa teneur en phénol par spectroscopie d'adsorption UV $\lambda=269\text{nm}$.

Le tableau (III.2) nous informe sur le domaine d'étude des paramètres influents :

Tableau III. 2: domaine d'étude

paramètre	notation	Valeur minimale	Valeur moyenne	Valeur maximale
Concentration initiale de phénol mg/l	C_i	10	105	200
La masse de l'adsorbant g/l	m_{ads}	1	2	3
Diamètre des particules de charbon actif mm	d_p	0,0475	0,335	0,625

Les résultats des expériences du plan factoriel complet représentés par la matrice d'expériences définissant des variables étudiés avec les réponses sont affichés dans le tableau(III.3) :

Tableau III. 3: matrice d'expérience

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	C _i	m _{ads}	dp	Y%
1	1	1	1	-1	-1	-1	81,1652
2	2	1	1	1	-1	-1	51,8181
3	3	1	1	-1	1	-1	95,8677
4	4	1	1	1	1	-1	95,0413
5	5	1	1	-1	-1	1	90,0826
6	6	1	1	1	-1	1	49,3801
7	7	1	1	-1	1	1	87,6033
8	8	1	1	1	1	1	92,1487
9	9	1	1	-1	-1	-1	81,8181
10	10	1	1	1	-1	-1	53,8016
11	11	1	1	-1	1	-1	94,2148
12	12	1	1	1	1	-1	94,876
13	13	1	1	-1	-1	1	92,5619
14	14	1	1	1	-1	1	49,4214
15	15	1	1	-1	1	1	86,7768
16	16	1	1	1	1	1	92,314
17	17	1	1	-1	-1	-1	80,1652
18	18	1	1	1	-1	-1	52,2727
19	19	1	1	-1	1	-1	92,5619
20	20	1	1	1	1	-1	94,8343
21	21	1	1	-1	-1	1	90,9091
22	22	1	1	1	-1	1	49,4214
23	23	1	1	-1	1	1	89,2562
24	24	1	1	1	1	1	92,3553
25	25	1	1	-1	-1	-1	80,1652
26	26	1	1	1	-1	-1	52,4793
27	27	1	1	-1	1	-1	93,3884
28	28	1	1	1	1	-1	94,9173
29	29	1	1	-1	-1	1	91,7355
30	30	1	1	1	-1	1	49,4214
31	31	1	1	-1	1	1	88,4297
32	32	1	1	1	1	1	92,5206

Analyse et discussion des résultats :

Afin de déterminer l'influence des variables principales et leurs interactions, les données ont été statiquement traitées en employant le logiciel Minitab 17.

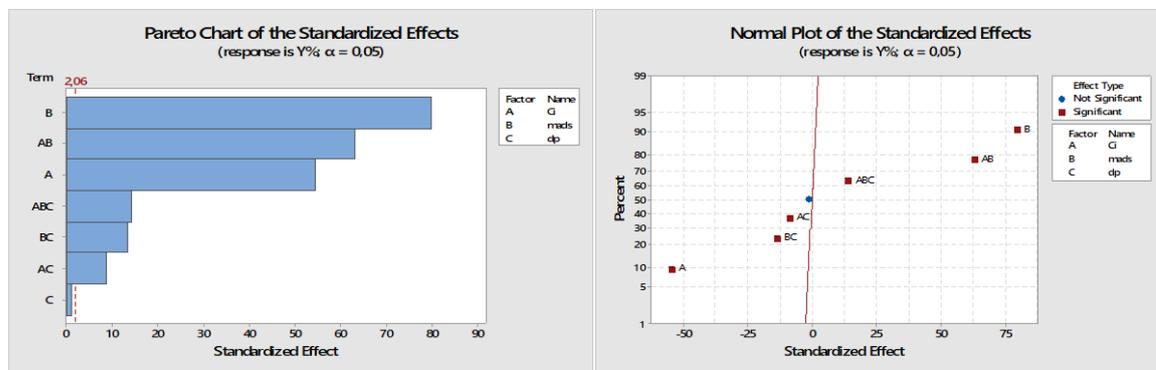
Le modèle qu'on a choisi c'est un modèle linéaire avec interaction, le tableau (III.4) nous donne les valeurs de coefficients et leurs significations.

Tableau III. 4: signification des coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		80,429	0,149	539,78	0,000	
C _i	-16,230	-8,115	0,149	-54,46	0,000	1,00
m _{ads}	23,780	11,890	0,149	79,80	0,000	1,00
dp	-0,316	-0,158	0,149	-1,06	0,300	1,00
C _i *m _{ads}	18,843	9,422	0,149	63,23	0,000	1,00
C _i *dp	-2,567	-1,283	0,149	-8,61	0,000	1,00
m _{ads} *dp	-3,972	-1,986	0,149	-13,33	0,000	1,00
C _i *m _{ads} *dp	4,271	2,136	0,149	14,33	0,000	1,00

On remarque dans le tableau (III.4), la signification des coefficients de régression a été déterminée en appliquant un test t de Student. Les résultats ont montré que les effets des facteurs C_i et m_{ads} et leurs interactions sont significatifs avec un degré confiance de 95%, à l'exception de l'effet de dp dont la p-valeur > 0,005. Ces résultats sont confirmés par la figure (III.1).

Figure III. 1: Pareto et le tracé normal des effets standardisés



Les graphes de la figure(III.1) indiquent les coefficients à rejeter et à retenir. Pour le pareto, toutes les barres qui dépassent le nombre de student 2,06 (ligne verticale rouge) pour un degré de confiance de 95% sont significatives. Pour tracé normal des effets standardisés les points rouges correspondent aux coefficients significatifs au contraire le point bleu ne l'est pas.

Le tableau(III.5) résume les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) :

Tableau III. 5: ANOVA

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	9797,60	1399,66	1970,07	0,000
Linear	3	6632,15	2210,72	3111,67	0,000
C _i	1	2107,27	2107,27	2966,07	0,000
m _{ads}	1	4524,09	4524,09	6367,82	0,000
dp	1	0,80	0,80	1,12	0,300
2-Way Interactions	3	3019,50	1006,50	1416,69	0,000
C _i *m _{ads}	1	2840,61	2840,61	3998,27	0,000
C _i *dp	1	52,70	52,70	74,18	0,000
m _{ads} *dp	1	126,19	126,19	177,61	0,000
3-Way Interactions	1	145,95	145,95	205,42	0,000
C _i *m _{ads} *dp	1	145,95	145,95	205,42	0,000
Error	24	17,05	0,71		
Total	31	9814,65			

Les résultats du tableau (III.5) montre que la p-valeur de dp est > 0,05, c'est-à-dire, non significatif et les autres facteurs et interactions sont significatifs (p-valeur<0,05).L'équation du modèle générale (avant d'exclure les termes non significatifs), s'écrit comme suit :

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{ads} - 0,158 dp + 9,422 C_i * m_{ads} - 1,283 C_i * dp - 1,986 m_{ads} * dp + 2,136 C_i * m_{ads} * dp$$

On a calculé l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée à la troisième position :

$$\varepsilon = \frac{|Y_{exp} - Y_{cal}|}{Y_{exp}} \times 100$$

$$\varepsilon = \frac{|(95,868 - 94,008)|}{95,868} \times 100$$

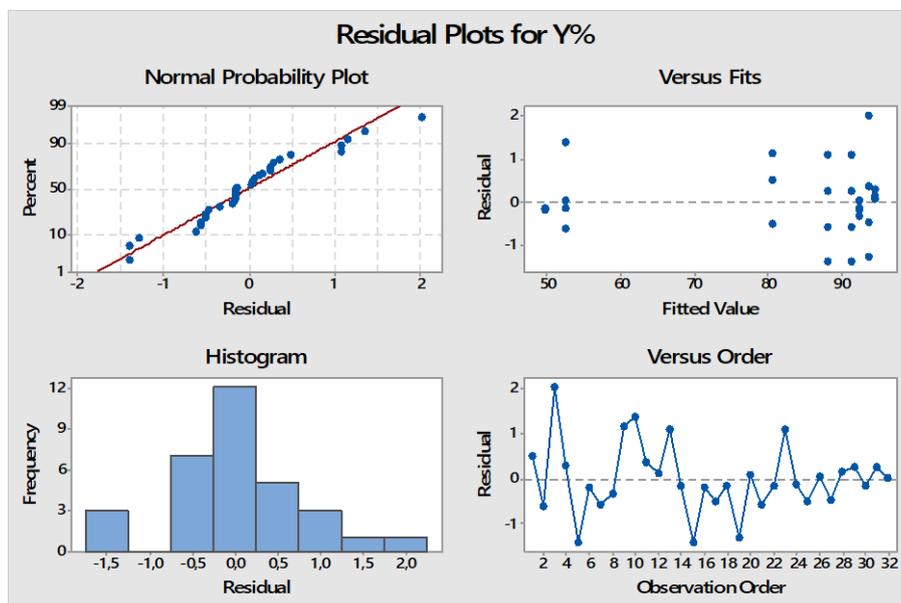
$$\varepsilon = 0,019 \approx 0,02\%$$

On a trouvé un écart faible de 0,02%.

La figure(III.2) montre la distribution aléatoire des résidus. L'histogramme prend une allure d'une courbe en cloche Gaussienne indiquant en effet une distribution aléatoire. Le tracé normal de

la probabilité en fonction des résidus confirme cette observation, les résidus sont distribués autour de la droite rouge.

Figure III. 2: distribution des résidus



Après avoir corrigé le modèle, p-valeur du modèle est inférieure à $<0,05$ avec un manque d'ajustement (lack of fit) de p-valeur $0,300 > 0,05$. Les coefficients de corrélations $R^2 = 99,82\%$ et $R^2_{\text{ajusté}} = 99,77\%$ indiquent que le modèle explique bien les observations expérimentales. L'équation du modèle corrigé :

- **Avec les variables codées :**

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{\text{ads}} + 9,422 C_i * m_{\text{ads}} - 1,283 C_i * dp - 1,986 m_{\text{ads}} * dp + 2,136 C_i * m_{\text{ads}} * dp + \varepsilon$$

- **Avec variables réelles :**

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{\text{ads}} + 9,422 C_i * m_{\text{ads}} - 1,283 C_i * dp - 1,986 m_{\text{ads}} * dp + 2,136 C_i * m_{\text{ads}} * dp + \varepsilon$$

Etudes des effets :

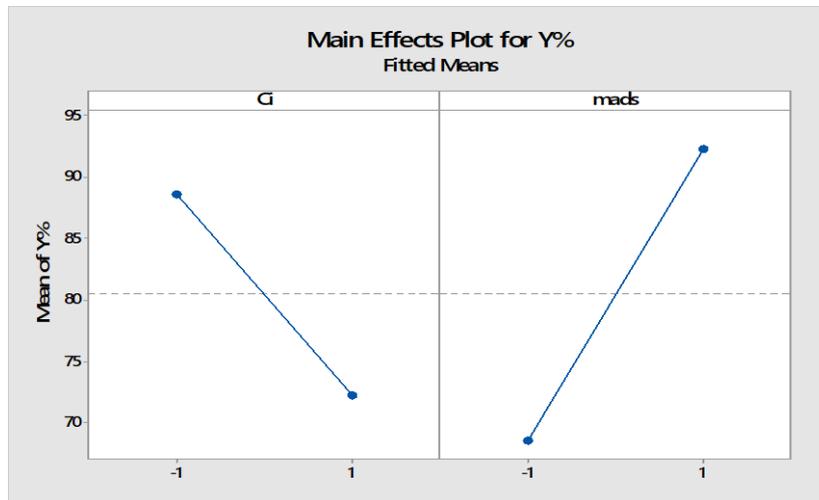
- **Les effets principaux :**

Le graphique de la figure (III.3) nous renseigne sur l'influence des effets principaux sur la réponse. L'effet de la masse de l'adsorbant est importante avec un apport positif sur la réponse quant à la concentration initiale du phénol, son effet est fort mais avec un apport négatif.

On peut conclure que le taux d'adsorption est d'autant important que la masse de l'adsorbant est importante. Aussi, on remarque que plus la concentration initiale de l'adsorbat augmente le taux de

rétenion du phénol diminue. En effet, plus on augmente la concentration du phénol le nombre de sites actifs libres de l'adsorbant diminue et le taux d'adsorption diminue par conséquent.

Figure III. 3: Effet des facteurs principaux

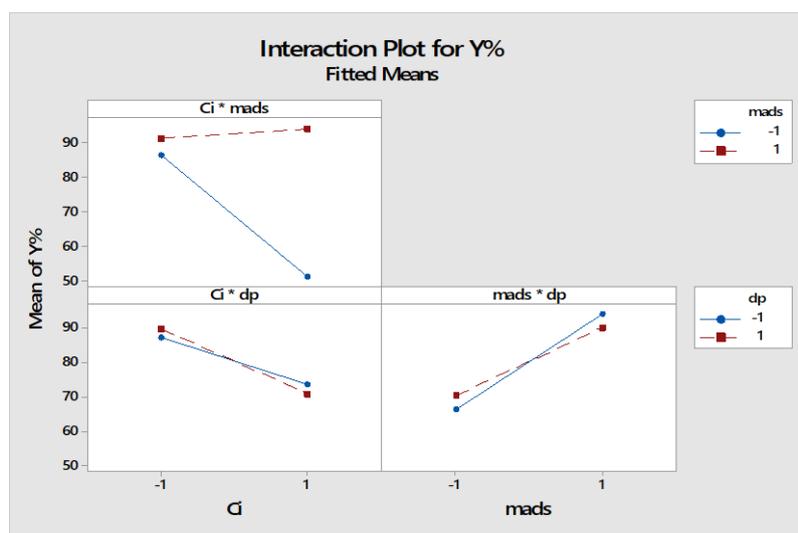


• **Les interactions :**

La figure (III.4) montre des interactions des effets sur la réponse. On constate que les effets d'interaction entre $C_i * m_{ads}$, $C_i * dp$ et $m_{ads} * dp$ sont forts.

On observe que les effets des interactions de $C_i * m_{ads}$ et $C_i * dp$ sont négatifs. La concentration initiale à un forte influence sur le diamètre par contre une faible influence sur la masse d'adsorbant. L'effet de l'interaction de $m_{ads} * dp$ est positif, la masse d'adsorbant a une forte influence sur le diamètre.

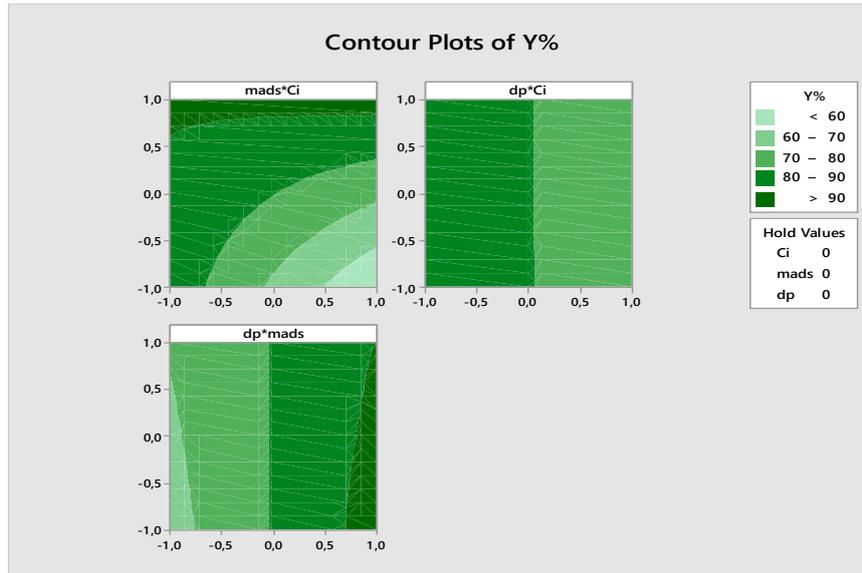
Figure III. 4: L'effet des interactions



La figure(III.5) montre les surfaces de réponse des effets des interactions des paramètres. L'interaction $m_{ads} * C_i$ quel que soit la valeur de la concentration quand on augmente la masse le

rendement d'adsorption augmente, L'interaction $dp*m_{ads}$ montre que lorsque la masse augmente le diamètre de la particule diminue le rendement d'adsorption augmente. Pour l'interaction $dp*C_i$, pour des concentrations inférieures à 105 mg/l (valeur au centre) quel que soit la valeur du diamètre de la particule le rendement >90 .

Figure III. 5: la surface de réponse



L'optimisation :

En utilisant la fonction de la désirabilité, on trouve que pour les conditions opératoires suivantes : $C_i = 200$ mg /l; $m_{ads} = 3$ g/l; $dp = 0,0475$ mm le rendement d'adsorption atteint 94,76% avec une désirabilité de 0,9762.

Conclusion :

Dans cette partie de travail, On a réalisé un plan factoriel complet où on a déterminé l'influence de conditions opératoires (C_i , m_{ads} et dp) et leurs interactions sur l'adsorption de phénol sur un charbon actif synthétisé à partir des grignons d'olives. L'analyse des variances (ANOVA) a montré que les variables testées (C_i , m_{ads}) ainsi leurs interactions étaient statistiquement significatives alors que la granulométrie (dp) ne l'est pas. A l'aide de la fonction de désirabilité, nous avons déterminé les conditions opératoires optimales permettant un rendement maximal de 94,7594%, lorsqu'on fixe C_i (phénol) à 200 mg /l, m_{ads} à 3 g/l et dp à 0,0475mm.

Le modèle postulé s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{ads} + 9,422 C_i*m_{ads} - 1,283 C_i*dp - 1,986 m_{ads}*dp + 2,136 C_i*m_{ads}*dp + \epsilon$$

Ce modèle est adéquat et explique bien les observations expérimentales de procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif à base de grignons d'olives. Les coefficients de corrélation et de corrélation ajustée tendent vers l'unité.

III.1.2 Plan factoriel fractionnaire :

Dans cette seconde partie, on s'est proposé d'étudier le procédé d'adsorption de cuivre (II) sur charbon actif synthétisé à partir de grignons d'olives par voie chimique ($ZnCl_2-H_2SO_4$) afin de mieux comprendre les effets et les interactions ayant une influence sur le taux d'élimination. A cet effet, nous avons jugé utile de réaliser ce présent travail en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Nous avons développé un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} afin de réduire le nombre d'essais expérimentaux et économiser le temps d'étude.

- **Description des expériences :**

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. La réduction de taux de cuivre dans les eaux naturelles constitue une préoccupation majeure, afin de se conformer aux normes de potabilité et d'éviter tout risque sanitaire lié à la toxicité de ce polluant. Le tableau (III.6) montre quelques propriétés de cuivre [49].

Tableau III. 6: propriétés de cuivre

Nom	cuivre
Symbole	Cu
Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 u
Point de fusion	1 085 °C
Numéro de cas	7440-50-8

Des expériences d'adsorption ont été réalisées en mélangeant le charbon actif dans 50 ml de la solution d'ions Cu^{2+} et au pH souhaité, sous agitation magnétique de 250 rpm. Ces expériences ont été réalisées en variant la masse d'adsorbant, la concentration initiale en Cu^{2+} , le temps de contact et le pH. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps déterminés. Après séparation par centrifugation à 400 rpm, le surnageant est analysé pour sa teneur en Cu^{2+} par spectroscopie d'absorption atomique (S.S.A). L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH dans la solution de cuivre par ajout de solution de HCl ou de soude.

Sur la base des essais préliminaire, l'adsorption de Cu(II) dépend de diverses conditions opératoires. Les facteurs choisis, dans ce cas, sont ceux qui ont à priori une influence importante sur l'adsorption du cuivre. Le domaine d'étude et l'identification des variables indépendantes sont résumés au tableau (III.7).

Tableau III. 7: domaine d'étude

Paramètre	notation	Valeur minimale	Valeur moyenne	Valeur maximale
pH	pH	3	6	9
La masse de l'adsorbant g/50ml	m_{ads}	0,1	0,35	0,6
Concentration des ions Cu^{2+} ppm	C_i	1	5,5	10
temps de contact min	t	1	60,5	120

Rappelant que le plan factoriel étudié est un plan fractionnaire à 4 facteurs et 2 niveaux. Il est noté 2^{4-1} et constitué de 12 essais dont 4 au centre. Les résultats des expériences de ce plan sont résumés par la matrice d'expériences du tableau (III.8) définissant les combinaisons statistiques des variables étudiés.

Tableau III. 8: Matrice d'expériences

N°	pH	m_{ads}	C_i	t	%Y
1	-1	-1	-1	-1	18,43
2	1	-1	-1	1	92,22
3	-1	1	-1	1	87,03
4	1	1	-1	-1	88,98
5	-1	-1	1	1	10,20
6	1	-1	1	-1	99,61
7	-1	1	1	-1	71,15
8	1	1	1	1	99,16
9	0	0	0	0	93,00
10	0	0	0	0	85,93
11	0	0	0	0	85,12
12	0	0	0	0	80,59

Analyse et discussion des résultats :

Afin de déterminer l'influence des variables principales et leurs interactions, les données ont été statistiquement traitées à l'aide du logiciel Minitab 17.

Le tableau (III.9) présente l'effet des principaux facteurs, l'effet d'interaction des facteurs, les coefficients du modèle, l'écart type de chaque coefficient et la probabilité ainsi que les valeurs du test t de Student pour chaque effet pour le plan factoriel fractionnaire. La signification des coefficients de régression a été déterminée en appliquant un test t de Student. Les résultats ont montré que les effets des facteurs pH, m_{ads} et l'interaction pH* m_{ads} sont significatifs (la valeur-t >3,18) avec un niveau de

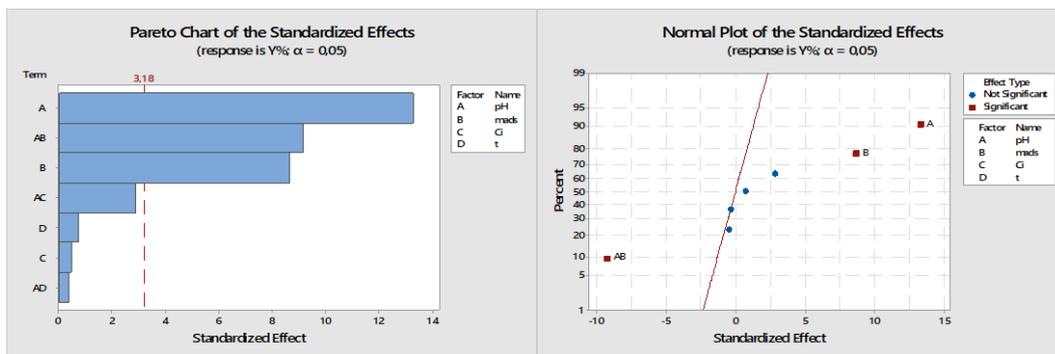
confiance de 95%. Par contre, les effets de (C_i , t , $pH \cdot C_i$, $pH \cdot t$) ne sont pas significatifs car la valeur- $t < 3,18$.

Tableau III. 9: signification des coefficients

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		70,85	1,81	39,06	0,000	
pH	48,29	24,15	1,81	13,31	0,001	1,00
m_{ads}	31,46	15,73	1,81	8,67	0,003	1,00
C_i	-1,63	-0,82	1,81	-0,45	0,683	1,00
t	2,61	1,30	1,81	0,72	0,524	1,00
$pH \cdot m_{ads}$	-33,31	-16,66	1,81	-9,18	0,003	1,00
$pH \cdot C_i$	10,42	5,21	1,81	2,87	0,064	1,00
$pH \cdot t$	-1,22	-0,61	1,81	-0,33	0,760	1,00
$C_i \cdot t$		15,31	3,14	4,87	0,017	1,00

Les résultats peuvent être confirmés par les diagrammes de la figure (III.6) :

Figure III. 6: diagramme de Pareto et graphe de probabilité normale

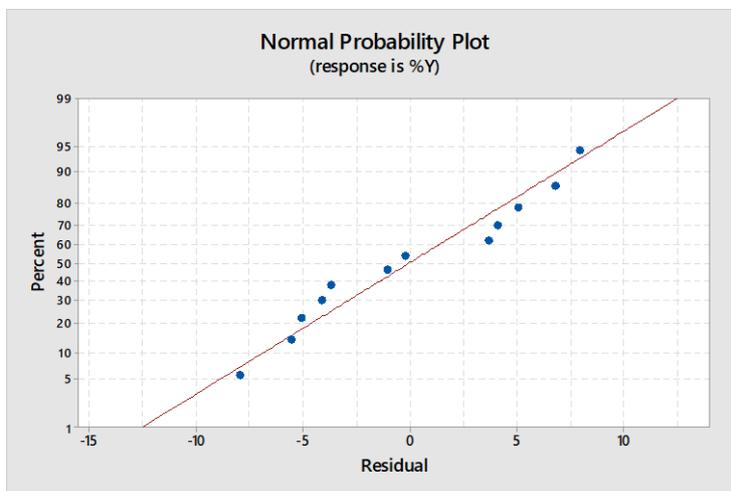


L'importance relative des effets principaux et de leurs interactions est présentée graphiquement par le diagramme de Pareto de la figure (III.6). La ligne verticale indique l'amplitude minimale de l'effet statistiquement significatif pour un niveau de confiance de 95% ; la valeur t est égale à 3,18. Toutes les valeurs présentant une valeur absolue supérieure à 3,18 sont significatives. En analysant le diagramme de Pareto, on peut voir que le pH, m_{ads} et l'interaction entre pH et m_{ads} ont un grand effet sur le pourcentage d'élimination de cuivre.

La figure (III.6) présente aussi un diagramme de probabilité normale est utilisé pour identifier les effets réels de ceux obtenus par hasard. Selon les graphiques de probabilité normaux, les points qui sont proches d'une ligne ajustée au groupe de points du milieu représentent les facteurs estimés qui ne démontrent aucun effet significatif sur les variables de réponse. Les points éloignés de la ligne représentent probablement les effets des facteurs réels. On constate également que les principaux facteurs (pH et m_{ads}) ainsi que leurs interactions ($pH \cdot m_{ads}$) sont éloignés de la droite et sont donc considérés comme réels.

La figure(III.7) montre la distribution aléatoire des résidus, le graphe de la probabilité normale en fonction des résidus montre que les résidus sont proches de la droite de distribution normale ajustée indiquant une distribution aléatoire des erreurs.

Figure III. 7: distribution des résidus



Au tableau (III.10), sont résumés les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) qui permettent le test de la solidité du modèle et pour examiner son adéquation :

Tableau III. 10: ANOVA

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	9727,39	1215,92	46,21	0,005
Linear	4	6662,91	1665,73	63,30	0,003
pH	1	4663,85	4663,85	177,23	0,001
m _{ads}	1	1980,09	1980,09	75,25	0,003
C _i	1	5,35	5,35	0,20	0,683
t	1	13,62	13,62	0,52	0,524
2-Way Interactions	3	2439,22	813,07	30,90	0,009
pH*m _{ads}	1	2219,11	2219,11	84,33	0,003
pH*C _i	1	217,15	217,15	8,25	0,064
pH*t	1	2,95	2,95	0,11	0,760
Curvature	1	625,26	625,26	23,76	0,017
Error	3	78,94	26,31		
Total	11	9806,33			

Nous avons utilisé comme indicateur statistique les valeurs de p pour évaluer quels sont les termes du modèle qui sont importants. D’après l’ANOVA tableau (III.10), la valeur p=0,005 indique que le modèle est significatif. D’autre part l’ensemble des variables indépendantes du modèle linéaire, à savoir le pH, la m_{ads}, l’interaction pH*m_{ads} ont un effet très significatif sur le rendement (p inférieure à 0,05). En outre, les valeurs de (t, C_i), les interactions (pH*C_i, pH*t) ne sont pas significantes car p est supérieur à 0.05. Pour un seuil de signification de 95%, l’équation du modèle générale (avant d’exclure les termes non significatifs), s’écrit comme suit :

$$Y = 70,85 + 24,15 \text{ pH} + 15,73 m_{\text{ads}} - 0,82 C_i + 1,30 t - 16,66 \text{ pH} * m_{\text{ads}} + 5,21 \text{ pH} * C_i - 0,61 \text{ pH} * t + 15,31 C_t \text{ Pt}$$

Après l'exclusion des termes et interactions non significatifs (C_i , t , $\text{pH} * C_i$, $\text{pH} * t$), on trouve la valeur de probabilité pour tous les facteurs et interactions sont inférieures à 0,05, ce qui confirme que le modèle élaboré explique bien les observations expérimentales. Par ailleurs, la valeur du coefficient de détermination $R^2 = 96,76\%$ est proche de 1 ce qui signifie que la qualité descriptive du modèle est satisfaisante. La valeur de $R^2_{\text{ajusté}} = 94,90\%$ consolide le résultat précédent et confirme que le modèle représentatif jugé conforme. La nouvelle équation du modèle s'écrit :

Equation en variables codées :

$$Y = 70,85 + 24,15 \text{ pH} + 15,73 m_{\text{ads}} - 16,66 \text{ pH} * m_{\text{ads}} + 15,31 C_t \text{ Pt} + \varepsilon$$

Equation en variables non codées :

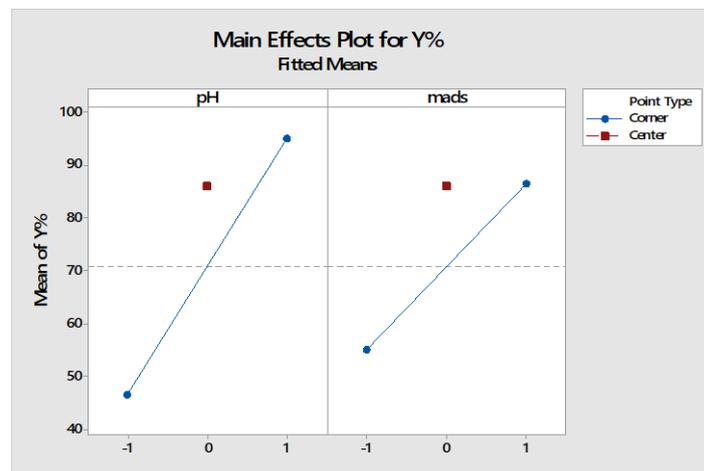
$$Y = -46,10 + 15,2 \text{ pH} + 196,2 m_{\text{ads}} - 22,21 \text{ pH} * m_{\text{ads}} + 15,31 C_t \text{ Pt} + \varepsilon$$

Etudes des effets :

- **Les effets principaux :**

Le graphique de la figure (III.8) nous renseigne sur l'influence des effets principaux sur la réponse. L'effet de pH et celui de la masse (m_{ads}) ont une influence importante positive sur la réponse.

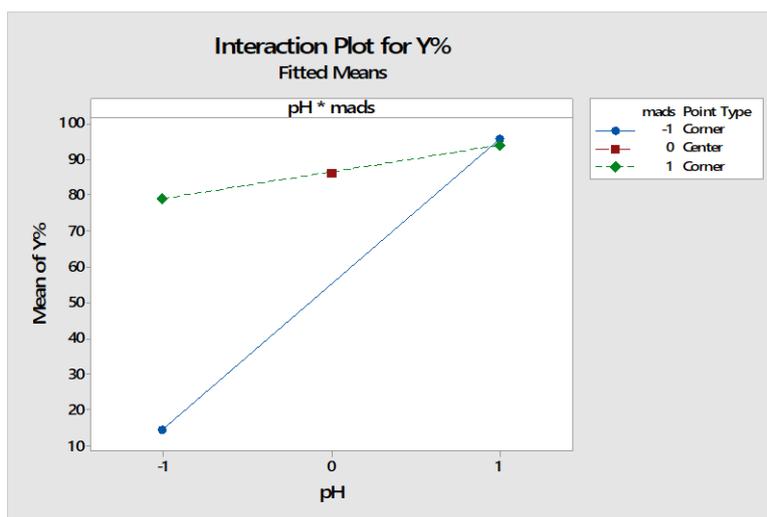
Figure III. 8: Effet des facteurs principaux



- **Les interactions :**

Les diagrammes des interactions sont généralement utilisés pour visualiser les interactions pendant une ANOVA, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur. Les lignes croisées sur le graphique (III.9) suggèrent qu'il existe un effet d'interaction positif, ce qui confirme la valeur p significative du terme $pH * m_{ads}$.

Figure III. 9: effet d'interaction



L'optimisation :

La fonction de désirabilité a été utilisée pour optimiser le procédé étudié. L'objectif est de maximiser le taux d'élimination de Cu(II). En considérant uniquement les variables du modèle, le taux d'adsorption maximal obtenu est de 95,92 % avec une valeur de désirabilité de $d = 0,9586$ lorsqu'on fixe les conditions opératoires à leurs valeurs optimales : $pH=9$ et $m_{ads}=0,1$ g/50 ml.

Notons que si le pH de la solution est basique ($pH=9$), on assiste à la formation d'hydroxyde de cuivre ($Cu(OH)_2$). Ce qui gênera bien sûr l'adsorption des ions Cu(II) par l'adsorbant. D'un autre côté, à pH faible, le milieu étant riche en protons H^+ s'adsorbent et occupent des sites actifs sur l'adsorbant. Par conséquent, le taux d'adsorption de Cu(II) diminue. En effet, il y a compétition entre les protons et les ions Cu^{2+} . Mais il faut noter dans ce cas, que les protons seront favorisés vu leur petite taille. Par conséquent, le pH optimal choisi pour cette étude est de 6. Dans ce cas, on obtient un rendement $y=94,41\%$ lorsqu'on travaille avec quantité d'adsorbant de 0,6 g/50ml.

Conclusion :

Dans cette partie de travail, un plan factoriel fractionnaire a été réalisé afin d'étudier le procédé d'adsorption des ions cu^{2+} sur un charbon actif de synthèse.

Nous pouvons conclure que :

Le modèle obtenu explique bien les observations expérimentales, il est statistiquement significatif ($P = 0,005$).

Il existe une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $R^2 = 96,76\%$
 $R^2_{\text{ajusté}} = 94,90\%$.

La fonction de désirabilité nous donne les valeurs optimales, $\text{pH} = 9$ et $m_{\text{ads}} = 0,1 \text{ g}/50 \text{ ml}$, mais puisque à ce pH il se forme des hydroxydes, le cuivre ne va pas s'adsorber sur le charbon actif, pour cela, il est préférable de choisir un pH neutre au lieu de travailler à pH acide. Donc, pour avoir un meilleur rendement, il faut travailler à $\text{pH} = 6$ et $m_{\text{ads}} = \text{g}/50 \text{ ml}$ quel que soit la valeur de la concentration initiale et le temps de contact.

L'équation de modèle :

$$Y = -46,10 + 15,82 \text{ pH} + 196,2 m_{\text{ads}} - 22,21 \text{ pH} * m_{\text{ads}} + 15,31 \text{ Ct Pt} + \varepsilon$$

Conclusion générale

Le gain de temps, de coût et de main d'œuvre fait de la méthodologie des plans d'expériences un outil incontestablement efficace pour mettre en œuvre des expériences. Ce travail avait pour objectif principal de modéliser et d'optimiser les procédés d'adsorption de deux polluants, le phénol et le cuivre (II), par les plans d'expériences.

Pour la première partie, on a réalisé un plan factoriel complet de l'adsorption du phénol dont les paramètres les plus influents sont : la concentration initiale de phénol, la masse d'adsorbant et la granulométrie. D'après les résultats obtenus, on a conclu que la concentration initiale de phénol et la masse d'adsorbant ont une forte influence sur le rendement d'adsorption. Le modèle proposé explique bien les observations expérimentales comme l'indiquent le $R^2=99,82\%$ et le $R^2_{\text{ajusté}} = 99,77\%$. Les conditions opératoires optimales $C_i= 200 \text{ mg /l}$, $m_{\text{ads}}= 3 \text{ g/l}$ et $dp= 0,0475\text{mm}$ permettent de maximiser le taux d'adsorption.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé un plan factoriel fractionnaire afin de modéliser le procédé d'adsorption des ions $\text{Cu}^{(II)}$. D'après les résultats obtenus, on a observé un rendement élevé qui dépend de divers facteurs déterminants tels que le pH et la masse de l'adsorbant tandis que la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contact ont une influence plus faible sur l'adsorption. Le rendement obtenu est de $y=94,41\%$ lorsqu'on fixe les conditions opératoires à leurs valeurs optimales $\text{pH}=6$ et $m_{\text{ads}}= 0,6 \text{ g/50 ml}$ quel que soit la valeur de la concentration initiale et le temps de contact. Par ailleurs, la valeur du $R^2 = 96,76\%$ et $R^2_{\text{ajusté}} = 94,90\%$ signifie que la qualité descriptive du modèle est satisfaisante.

Références bibliographiques

- [1] S.Adnanen; K.Bentayeb ; étude cinétique et équilibre d'adsorption du noir eriochrome T, colorant anionique, sur un charbon actif commercial ; mémoire master ; université A. MIRA – Bejaïa ; chap II ; 2015.
- [2] N. Noureddine ; contribution à la réduction du Cr(VI) par voie biologique. Effet de l'azote et du carbone ; thèse doctorat ; université d'Oran Mohamed Boudiaf ; chap I ; 2017.
- [3] S. Dalhatou ; Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries ; thèse doctorat ; université de Grenoble ; Chap I ; 2006
- [4] TAN; Xiaofei; LIU; Yunguo; ZENG; Guangming, *et al*; Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions; *Chemosphere*, 2015, V 125, p 70-85.
- [5] F.OUADJENIA ; cinétique et modélisation de la capture du dioxyde de carbone et adsorption de métaux lourds et de colorants par la vase de chorfa ; thèse de doctorat ; université Djillali Liabes de Sidi bel Abbes ; chap I ; 2015.
- [6] A.Reffas ; étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café ; thèse de doctorat ; université mentouri-constatine ; chap I ; 2010.
- [7] J.REUNGOAT ; Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone ; Application au traitement d'effluents aqueux industriels ; thèse doctorat ; l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement ; chap I ; 2007.
- [8] M. Flayou ; étude de l'élimination de polluants organiques par adsorption sur des matériaux naturels : interaction pesticides - phosphate naturel ou schiste bitumineux ; thèse doctorat ; université mohammed v ; chap II ; 2016.
- [9] A. Hamouche ; étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ; thèse doctorat ; université Boumerdes ; chapIII ; 2013.
- [10] A.OUAKOUAK ; L. YOUCEF ; S. Achour ; Influence du pH sur l'adsorption de la cytosine et de la caféine par le CAP ; Algérie ; Proceeding du Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement SIHE ; Ouargla ; Université de Biskra ; 2013 ; p 566-567.
- [11] K. Milebudi KIFUANI ; Anatole KIFUANI KIA MAYEKO ; P. NOKI VESITULUTA ; B. ILINGA LOPAKA ; G. EKOKO BAKAMBO ; B. MBALA MAVINGA ; J. MUSWEMA LUNGUYA ; Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin ; 2018 ; p 570.
- [12] Low; M.J. D; Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids; p 277; (1960).

Références bibliographiques

- [13] G.LIMOUSIN; GAUDET; J.P; L.CHARLET et al; Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement; applied geochemistry; 2007; p 255.
- [14] Giles; H.CHARLES; D. Smith; a General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Colloid; Journal of Colloid and Interface Science; Vol. 47; No.3 ; 1974; p 756-758.
- [15] L. M. SUN et F. meunier ; Adsorption-aspects théoriques ; technique de l'ingénieur ; J2730 (2003).
- [16] M. Khalfaoui; S. Knani; M.A. Hachicha; A. Ben Lamine; New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment; Journal of Colloid and Interface Science 263; 2003; p 355.
- [17] B. MEROUFEL ; Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles, Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dates ; thèse doctorat ; université de Lorraine ; chap III ; 2015.
- [18] J. REUNGOAT ; Application au traitement d'effluents aqueux industriels ; l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse ; chap I ; 2007.
- [19] J. Avom ; J. Ketcha Mbadcam ; M.R.L. Matip ; P. Germain L ; adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale ; African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series ; V 2, No. 2 ; 2001 ; p 3.
- [20] O.HAMDAOUI ; E.NAFFRECHOUX ; Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters ; Journal of Hazardous materials 147 ; 2007; p 383.
- [21] N. AYAWEI; A.N. EBELEGI; D.WANKASI; Modelling and interpretation of adsorption isotherms; Journal of Chemistry; 2017; p 2-5.
- [22] Aseel M. ALJEBOREE; A. N. ALSHIRIFI; A. F. ALKAIM; Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon; Arabian journal of chemistry; 2014; p. S3389.
- [23] N. BARKA ; A. ASSABBANE ; A. NOUNAH ; al ; Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent; Desalination 235; 2009 ; p 267.
- [24] J. Fu, Z. Chen, M.Wang, et al; Adsorption of methylene blue by a highefficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis; Chemical Engineering Journal 259; 2015 ; p 57.

Références bibliographiques

- [30] Allen, S.J. McKay; G. Khandar; K. Y. H. J; *Chemical Technology and Biotechnol.* 45 (1989) 291.
- [25] F. AL MARDINI ; Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; chap A ; thèse doctorat ; université de Poitiers, 2006.
- [26] A.AARFANE ; A.SALHI ; M.EL KRATI ; et al ; Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers ; *Journal of Materials and Environmental Science* ; V 5 (6) ; 2014 ; p 1936.
- [27] Z.Guixia ; L.Jiaying ; W. Xiangke ; Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets; *Chemical Engineering Journal* 173 ; 2011 ; p. 189-190.
- [28] N.SEDIRA ; Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dates ; mémoire MAGISTER ; Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras ; chap III ; 2013.
- [29] A. M. Salih; The purification of industrial wastewater to remove heavy metals and investigation into the use of zeolite as a remediation tool 201; doctoral Thesis, universite of Wolverhampton; ; chap II; 2017.
- [30] M.A. Benazzouz; étude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études ; these doctorat ; université 8 Mai 1945 Guelma ;chap III ; 2019.
- [31] H. Fritz STOECKLI; Microporous carbons and their characterization: the present state of the art; V 28; 1990; p. 1-2.
- [32] S. Zeggai ; L. Kherchouche ; étude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif ; mémoire master ; université Djilali Bounaama khemis miliana ; chap III ; 2018.
- [33] O. Joseph; Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués ; Thèse doctorat chimie de Lyon ; chap I ; (2009).
- [34] A.E.Ogungbenro; D.V Quang; K.A Al-Ali; L.F.Vega ; M.R.M .Abu-Zahra; Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture; *Environmental Chemical Engineering*; 2018; Pages 8.

Références bibliographiques

- [35] S.M.Yakout; G.Sharaf Al-Deen; Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones; Arabian journal of chemistry; 2016; Pages 1-2.
- [36] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I.Garcia, A.Moran; Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges; Biochemical Engineering Journal 15; 2003; p 59–68.
- [37] S.A .Figueiredo, J.M. Loureiro, and R.A. Boaventura; Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies; Water Res 39; (2005); p 4142-4145.
- [38] V.J.P. Poots; G .McKay and J.J Healy; THE REMOVAL OF ACID DYE FROM EFFLUENT USING NATURAL ADSORBENTS--I PEAT; Water Research V 10 ; 1976; p 1061-1066.
- [39] D.Caputo; F. Pepe ; Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review; Microporous Mesoporous Mater; V 105(3) ;2007; p 222-231.
- [40] V.K. Gupta; Suhas; Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review; Journal of Environmental Management; V 90 ; 2009; p 2318-2319.
- [41] N.Jozja ; P.Baillif ; J.S.Touray; C.H.Pons; F.Muller; C.Burgevin; Impacts multiéchelle d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience 335 ; 2003 ; p 731 -733.
- [51] S. Saoudi ; O .Hamouma ; Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié ; mémoire de master ; université A. MIRA – Bejaïa ; chap III ; 2013.
- [42] : S. KARAM ; Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt ; thèse doctorat ; université de Bejaïa ; chap I ; 2004 ; p 8-9.
- [43] : S.TREUILLET ; D.DRIOUCHI ; P.RIBEREAU ; Ajustement des paramètres d'une chaîne de traitements d'images par un plan d'expériences factoriel fractionnaire 2k-p ; traitement du signal V 21 ; 2004 ; p 144.
- [44] : J. GOUPY ; LES PLANS D'EXPERIENCES ; Revue MODULAD ; numéro 34 ; 2006 ; p 77-78.
- [45] F. Turgis, Amélioration de la fiabilité d'un système complexe Application ferroviaire : Accès voyageurs ; Thèse de Doctorat ; Université de Valenciennes France ; 2013.
- [46] F. Rabier ; Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire ; Thèse de Doctorat ; Université de Toulouse ; chap III ; 2007.

Références bibliographiques

[47] I.Yahiaoui ; Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels ; université de Bejaïa ; 2015 ; p 45.

[48] N'guessan Joachim KROU ; Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ; université de Toulouse ; chap I ; 2010.

[49] AK. OUKOUAK; L. YUCEF; Adsorption of Cu²⁺ ions on powder activated carbon and a sodique bentonite; *LARHYSS Journal P-ISSN*; no 27 ; 2016; p. 39-61.

ملخص:

استخدمنا في هذا العمل تخطيط التجارب التي هي طريقة إحصائية تُستعمل لتطوير عمليات الامتزاز وتحسينها، هذه المنهجية تتضمن ثلاث مراحل، اجراء التجارب، نمذجة الإجابة عن طريق الانحدار الرياضي والتحسين. الميزة الرئيسية لتخطيط التجارب هي تقليل عدد الاختبارات التجريبية المطلوبة لتقييم العديد من المعاملات وتفاعلاتها في الواقع، لقد درسنا نوعين من الخطط، الأول هو تصميم عاملي كامل والثاني هو تصميم عاملي كسري.

في الجزء الأول، قمنا بتطبيق تصميم عاملي كامل لنمذجة عملية امتزاز الفينول. تمت دراسة ثلاث معاملات: التركيز الأولي للفينول، كتلة الكربون المنشط، وحجم جزيئات الكربون التي تؤثر على الامتزاز. تم اختبار أهمية العوامل وتفاعلاتها باستخدام تحليل التباين (ANOVA)، حيث تم التحقق من أهمية التأثيرات وتفاعلاتها على النسبة المئوية للتخلص من الفينول.

المعادلة النموذجية:

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{ads} + 9,422 C_i * m_{ads} - 1,283 C_i * dp - 1,986 m_{ads} * dp + 2,136 C_i * m_{ads} * dp.$$

تم الحصول على القيم المثلى للمعاملات المدروسة من خلال حل نموذج الانحدار الخطي وهي: التركيز الأولي للفينول 200 مجم / لتر، وكتلة الكربون المنشط 3 جم / لتر وحجم جزيئات الكربون 0.0475 مم، والحد الأقصى لإزالة الفينول 94.7594%. في الجزء الثاني، تم تطبيق تصميم عاملي كسري لنمذجة عملية امتزاز النحاس (II). تمت دراسة أربعة معاملات: كتلة مادة الامتصاص، درجة الحموضة في المحلول، تركيز أيونات النحاس و زمن التلامس.

تم اختبار أهمية العوامل وتفاعلاتها باستخدام تحليل التباين (ANOVA). معادلة النموذج الناتجة تكتب على النحو التالي:

$$Y = -46,10 + 15,2 pH + 196,2 m_{ads} - 22,21 pH * m_{ads} + 15,31 Ct Pt.$$

القيم المثلى للمعاملات المدروسة هي: pH = 6 / 50ml mads = 0.6 g / 50ml pH = 6 مهمما تكون قيمة تركيز أيونات النحاس وزمن التلامس، فإن معدل التخلص من النحاس هو 94.41%.

الكلمات المفتاحية: تخطيط التجارب، (ANOVA)، التحسين، الامتزاز، الكربون المنشط، الملوثات.

Résumé

Dans ce travail on a utilisé la planification des expériences, qu'est une méthode statistique utilisée pour développer, améliorer et optimiser les procédés d'adsorption. Cette méthodologie comporte trois étapes, la réalisation des expériences, la modélisation de la réponse par régression mathématique et l'optimisation. L'avantage de la (PE) est de réduire le nombre d'essais pour l'évaluation de plusieurs paramètres et leurs interactions. Il existe plusieurs types des plans d'expériences, parmi ces plans, on a utilisé un plan factoriel complet et un plan factoriel fractionnaire.

Dans la première partie, on a appliqué un plan factoriel complet pour modéliser le procédé d'adsorption de phénol. Les trois paramètres étudiés sont : la concentration initiale de phénol, la masse de charbon actif et la granulométrie de charbon qui influent sur l'adsorption. La signification des facteurs et leurs interactions ont été évaluées à l'aide de l'analyse des variances (ANOVA), comme a été vérifié l'importance des effets et de leurs interactions sur le pourcentage d'élimination du phénol. L'équation du modèle est :

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{ads} + 9,422 C_i * m_{ads} - 1,283 C_i * dp - 1,986 m_{ads} * dp + 2,136 C_i * m_{ads} * dp.$$

Les valeurs optimales des facteurs étudiés sont : la concentration initiale de phénol 200 mg /l, la masse de charbon actif 3 g/l et le diamètre de la granulométrie 0,0475 mm le taux d'élimination maximal de phénol est 94,7594%.

Dans la deuxième partie, on a appliqué un plan factoriel fractionnaire pour modéliser le procédé d'adsorption de cuivre (II). Quatre variables ont été étudiés ; la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration des ions de cuivre et le temps de contact.

La signification des facteurs et leurs interactions ont été évaluées à l'aide de l'analyse des variances (ANOVA). L'équation du modèle obtenu s'écrit comme suit :

$$Y = -46,10 + 15,2 \text{ pH} + 196,2 m_{ads} - 22,21 \text{ pH} * m_{ads} + 15,31 \text{ Ct Pt.}$$

Les valeurs optimales des paramètres étudiés sont : pH=6, m_{ads} =0,6 g/50ml quel que soit la valeur de la concentration initiale et le temps de contact le taux d'élimination de cuivre est de 94,41%.

Mots clés : plan d'expériences, ANOVA, optimisation, adsorption, charbon actif, polluant.

Abstract

In this work we used design of experiments, which is a statistical method used to develop, improve and optimize adsorption processes. This methodology has three stages, carrying out the experiments, modeling the response by mathematical regression and optimization. The advantage of (DOE) is to reduce the number of tests for the evaluation of several parameters and their interactions. There are several types of experimental designs; among them, a full factorial design and a fractional factorial design were used.

In the first part, we applied a full factorial design to model the phenol adsorption process. The three parameters studied are: the initial concentration of phenol, the mass of activated carbon and the particle size of the carbon which influence the adsorption. The significance of the factors and their interactions were evaluated using analysis of variances (ANOVA), as the significance of the effects and their interactions on the percentage of phenol elimination was verified. The model equation is:

$$Y = 80,429 - 8,115 C_i + 11,890 m_{ads} + 9,422 C_i * m_{ads} - 1,283 C_i * dp - 1,986 m_{ads} * dp + 2,136 C_i * m_{ads} * dp$$

The optimal values of the factors studied are: the initial concentration of phenol 200 mg / l, the mass of activated carbon 3 g / l and the diameter of the grains 0.0475 mm. The maximum phenol removal rate is 94.7594%.

In the second part, we applied a fractional factorial design to model the copper (II) adsorption process. Four variables were studied; the mass of the adsorbent, the pH of the solution, the concentration of copper ions and the contact time.

The significance of the factors and their interactions were assessed using analysis of variance (ANOVA). The resulting model equation is written as follows:

$$Y = -46,10 + 15,2 \text{ pH} + 196,2 m_{ads} - 22,21 \text{ pH} * m_{ads} + 15,31 \text{ Ct Pt.}$$

The optimal values of the parameters studied are: pH = 6, m_{ads} = 0.6 g / 50ml whatever the value of the initial concentration and contact time the rate of copper removal is 94.41%.

Keywords: design of experiments, ANOVA, optimization, adsorption, activated carbon, pollutants.