

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire de Génie de l'Environnement

**Mémoire**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**Master**

**Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés**  
**Spécialité : Génie Chimique**

Présenté par

**MEDJBEUR Khadidja & ZAIDI Imene**

*Thème*

***Modélisation de la diffusivité du phénol sur le charbon  
actif par un plan fractionnaire***

Soutenu le 04/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Nature
Mr TIGHZERT Hamid	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Président
Mme BELAID Taous	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Examinatrice
Mme HAMAIDI- MAOUCHE Nassima	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Encadrante
Mme KECHROUD Nassima	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Co- Encadrante

**Année Universitaire : 2022-2023**

# *Remerciements*

*Avant tout, nous tenons à remercier ALLAH tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour achever ce mémoire de fin d'étude.*

*On souhaite adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*Tout d'abord, on souhaiterait adresser toute notre reconnaissance à notre promotrice madame **Nassima Hamaidi** et notre co-promotrice madame **Nassima Kechroud** qui nous a laissées une large part d'autonomie dans ce travail tout en nous aiguillant sur des pistes de réflexions riches et porteuses sans elles ce travail n'aurait pas vu le jour.*

*Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de l'université **Abderrahmane Mira Bejaïa**, tout particulièrement nos professeurs pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont prodigué au cours de ces deux années de master.*

*Nos sincères considérations et remerciements sont également exprimés aux membres de jury qui nous ont fait honneur par leur présence et pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Enfin, On remercie nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.*

*À tous ces intervenants nous présentons nos remerciements, notre respect et notre gratitude*



*M.Khadidja & Z.Imene -*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes parents ALI et LILA qui m'ont soutenu et encouragés  
durant ces années*

*D'études. Qu'ils trouvent ici mon témoignage de mon amour et  
ma profonde Reconnaissance.*

*A mes frères et sœurs Abdel-Wahab, Youcef, Doria, Sarah vous  
qui avez*

*Partagé avec moi tous les moments d'émotions lors de la  
réalisation de ce Travail.*

*A la mémoire de mon très cher grand-père Mohammed ainsi  
que de ma très*

*Chère grand-mère Fatíha j'espère que vous êtes fiers de moi la  
où vous êtes, reposez en paix.*

*A l'ensemble de ma famille : grands-parents, tantes, oncles,  
cousins et cousines.*

*A tous mes amis*

*Sarah, Mélissa, Manel, Farah, Leticia, Louiza Je vous remercie  
pour tous les moments de joie, galères, stress et de fou rires  
qu'on a passés ensemble.*

*Je tiens à remercier ma chère binome Imene pour son aide et  
son soutien morale,*

*Son éthique de travail ainsi que son implication sont vraiment  
admirables.*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont assisté, m'ont soulagé, ou  
m'ont donné de la force de persévérer*



*M.Khadidja-*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui ont contribué à ma réussite et plus spécialement à mes chers parents NOURDINE et LYNDIA qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études.*

*Ce travail représente donc l'aboutissement du soutien et d'encouragement qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma scolarité.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*A la mémoire de mon très cher grand père SAID MAMERI qui aurait bien voulu voir cet instant, qu'il repose en paix.*

*Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille tantes, oncle et cousins pour leurs soutiens au quotidien. Sans oublié mes chers grand mères KHOUKHA et RBIHA pour leurs prières et encouragements.*

*Je tiens à remercier spécialement ma très cher binôme Khadjidja pour son travail remarquable ainsi que son aide et son soutien durant tous ce modeste travail.*



*Z.Imene -*

# *Sommaire*

# Sommaire

---

Remerciements

**Dédicace**

**Sommaire**

Nomenclature

Liste des tableaux

Liste des figures

**Introduction Générale .....1**

## Chapitre I

### Notion sur le phénol et le charbon actif

I.1. Phénol.....3

I.1.1. Définition.....3

I.1.2. Historique .....3

I.1.3. Identification et caractérisation.....4

I.1.4. Principe de la production.....4

I.1.5. Paramètres Physico-chimiques .....4

I.1.6. Utilisation .....5

I.1.7. Sécurité.....5

I.2. Le charbon Actif .....6

I.2.1. Définition.....6

I.2.2. Historique .....6

I.2.3. Formes du charbon actif .....6

I.2.4. Utilisations.....7

I.2.5. Propriétés Physico-chimiques.....7

A. Microstructure des charbons actifs.....7

B. Porosité des charbons actifs .....8

C. Dureté .....8

D. La distribution de tailles de particule .....8

I.2.6. Les Avantages et les Inconvénients du CAP et CAG .....9

## Chapitre II

### Généralités sur l'adsorption

Introduction .....**Error! Bookmark not defined.**

II.1. Historique.....11

II.2. Définition de l'adsorption .....11

II.3. Types d'adsorption .....12

## *Sommaire*

---

II.3.1. Physisorption .....	12
II.3.2. Chimisorption .....	12
II.4. Mécanisme d'adsorption .....	14
II.5. Facteurs influençant l'adsorption .....	14
II.6. Isothermes d'adsorption .....	15
II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	15
II.6.2. Capacité d'adsorption .....	16
II.6.3. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	16
II.6.3.1. Modèle de Langmuir .....	16
II.6.3.2. Modèle de Freundlich .....	17
II.7. Cinétique d'adsorption .....	17
II.7.1. Modèle du pseudo premier ordre .....	18
II.7.2. Modèle du pseudo second ordre .....	18
II.7.3. Modèle de diffusion intra particulaire .....	18

### **Chapitre III**

#### **Transfert de masse dans les particules poreuses**

III.1. Analyse de transfert de masse .....	20
III.2. Modèles de transfert de matière au sein d'une particule poreuse .....	20
III.2.1. Modèle de Furusawa et Smith .....	20
A. Résistance interne négligeable .....	23
B. Résistance externe négligeable .....	25

### **Chapitre IV**

#### **Notions sur les plans d'expériences**

IV.1. Définition .....	31
IV.2. Présentation des plans d'expériences .....	31
IV.2.1. Aperçu historique .....	31
IV.2.2. Principe .....	32
IV.2.3. Terminologie .....	32
A. Variables naturelles (réelles) ou facteurs .....	33
B. Domaine d'étude ou de variation .....	33
C. Effet d'un facteur .....	33
D. Variables codées .....	34
E. Réponse et surface de réponse .....	35
F. Plan d'expérimentation .....	35

## *Sommaire*

---

G. Matrice d'expérience.....	35
H. Notion d'interaction .....	36
IV.3. Modélisation .....	36
IV.3.1. Principe de modélisation .....	36
IV.3.2. Modèles linéaires du premier degré .....	37
IV.3.3. Modèle du deuxième degré (Modèles quadratiques) .....	37
IV.4. Construction de plans d'expériences.....	38
IV.4.1. Plan factoriel complet a deux niveaux .....	38
IV.4.2. Plan fractionnaire à deux niveaux $2^n-1$ .....	38
IV.4.3. Plans composites centrés .....	39
IV.5. Analyse statistique des résultats .....	41
IV.5.1. Analyse de la variance.....	41
IV.5.2. Test de signification des coefficients .....	42
IV.5.3. Test de validation du modèle .....	43
IV.5.4. Test de signification globale de la régression.....	43
IV.5.5. Coefficient de détermination .....	45
IV.6. Optimisation .....	45
IV.6.1. Définition.....	45
IV.6.2. Tracé des isoreponses .....	46

### **Chapitre V**

#### **Mise en œuvre expérimentale**

Introduction .....	48
V.1. Caracteristiques du charbon actif utilise.....	48
V.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....	48
V.1.2. Mise en evidence des proprietes acides par la methode de boehm .....	50
V.2. Préparation des solutions .....	50
V.3. mode opératoire.....	50

### **Chapitre VI**

#### **Calcul du plan d'expériences et exploitation du modèle**

Introduction .....	53
VI.1. Programmation des essais .....	53
VI.2. Calcul du plan fractionnaire .....	55
VI.3. Analyse de la variance.....	56
VI.4. Etude des effets principaux et d'interactions.....	59

## *Sommaire*

---

VI.4.1. Effets principaux .....	59
VI.4.2. Effets des interactions .....	61
VI.5. Optimisation .....	62
VI.5.1. Courbes isoréponses et surfaces de réponses .....	62
VI.5.2. Calcul de la valeur optimale du coefficient De.....	66
VI.5.3. Comparaison avec d'autres travaux .....	66
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>68</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>70</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>75</b>

### **Nomenclature**

#### **Symboles latins**

$A$  : Surface externe ( $cm^2$ ).

$b_j$  : Coefficient de l'équation de régression.

$b_0$  : Terme constant de l'équation de régression.

$b_j$  : Effets linéaires.

$b_{jj}$  : Effets quadratiques.

$b_{uj}$  : Effets d'interaction.

$C$  : Concentration au sein du fluide au temps  $t$  ( $mol.cm^{-3}$ )

$C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $mg.g^{-1}$ )

$C_0$  : La concentration initiale ( $mg/L$ )

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

$C_t$  : La concentration à l'instant  $t$  ( $mg/L$ )

$C_S$  : Concentration à la surface des particules au temps  $t$  ( $mol.cm^{-3}$ )

$d_p$  : Diamètre moyen des particules ( $mm$ )

$D_e$  : La diffusivité dans les pores ( $m^2/s$ )

$E$  : Vecteur des erreurs

$f$  : Nombre de degrés de liberté de l'échantillon

$F$  : Valeur du test de Fisher

$I$  : Générateur d'alias

$k$  : Nombre de niveaux

$k_f$  : Coefficient de transfert de matière externe ( $cm.s^{-1}$ ).

$K_I$  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $mn^{-1}$ )

## *Nomenclature*

---

$K_2$ : Constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en ( $\text{g.g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$K_d$ : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ )

$K_F$ : Constantes de Freundlich, déterminées expérimentalement,  $C$  : concentration au sein du fluide au temps  $t$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

$K_f$ : Coefficient de transfert de matière externe ( $\text{cm.s}^{-1}$ )

$K_L$ : Constante de Langmuir ( $\text{L/mg}$ ).

$l$ : Nombre de coefficients significatifs

$m$ : Masse de l'adsorbant (g).

$m_S$ : La masse de l'adsorbant dans la solution par unité de volume ( $\text{g L}^{-1}$ )

$N$ : Nombre d'essais

$N_0$ : Nombre de points au centre du domaine

$N_f$ : Sommets d'un plan factoriel à deux niveaux

$N_\alpha$ : Points en étoile

$q_e$ : La quantité de soluté adsorbée par unité de poids à l'équilibre (min)

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption

$q_t$ : La quantité de soluté adsorbée par unité de poids à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ )

$R$ : Le rayon de la particule (m)

$R_a$ : Rayon des particules du charbon actif (m)

$R^2$ : Coefficient de corrélation

$R_{ajusté}^2$ : Coefficient de corrélation de correction

$S_A$ : Surface externe de la particule par unité de volume ( $\text{cm}^{-1}$ )

$S_{bj}$ : Ecart quadratique moyen

$S_{rep}$ : Variance de reproductibilité

## *Nomenclature*

---

$S_{res}^2$  : Variance résiduelle

$t$  : Temps (min, s)

$t_{0.5}$  : Temps de demi- adsorption (s)

$t_j$  : Valeur du test de Student pour le Jieme coefficient

$T$  : Température (°C)

$V$  : Volume de la solution (L)

$V(SCRM_m)$  : Variance des écarts à la moyenne

$W$  : Vitesse d'agitation (tours/min)

$x_j$  : Variable centrée réduite

$X$  : Matrice de régression

$X$  : Quantité d'adsorbant (g)

$X^{-1}$  : Inverse de la matrice

$X^t$  : Transposée de la matrice  $X$

$\hat{y}$  : Equation de régression

$\bar{y}_0$  : Moyenne des valeurs des essais au centre

$y_{0i}$  : Réponse ieme essai au centre du domaine

$\hat{Y}$  : Vecteur des réponses prédites par le modèle

$\hat{Y}^t$  : Transposé de la matrice  $X$ .

$Z$  : Valeur d'un paramètre dans l'intervalle choisi en unité courante

$Z_j^{max}$  : Valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur  $j$

$Z_j^{min}$  : Valeur en unité courante correspondant a la borne inférieure du facteur  $j$

$Z_j^0$  : Valeur centrale de l'intervalle exprimée en unité courante

## *Nomenclature*

---

### **Symboles grecs**

$\alpha$  : Critère de rotatabilité

$\alpha$  : Niveau de signification

$\beta$  : Constante d'Elovich (g.mg-1 )

$\varepsilon_p$  : La porosité.

$\tau$  : Le temps réduit

$\varphi$  : Méthode des moindres carrées

$\rho_p$  : Masse volumique (g .L<sup>-1</sup>)

$\lambda$  : Longueur d'onde maximale

$\Delta z_j$  : Appelé le pas.

### **Abréviations**

AC : Charbon actif

CAE : Charbon actif extrudé

CAP : Charbon actif en poudre

CAG: Charbon actif granulé

DRT : Densité de remplissage tassée

MEB : Microscope électronique à balayage

Ph : Phénol

SCE : Somme des carrés des erreurs

SCRC: Somme des carrés due à la régression

SCRM : Somme des carrés des réponses mesurées

UV : Ultraviolet

## *Nomenclature*

---

UICPA : Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée

[ph] : Concentration de la solution en phénol (mg.L-1 )

[ch] : Concentration de la solution en charbon actif (g.L-1 )

**Liste des tableaux**

<b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques du phénol. ....	4
<b>Tableau I.2</b> : Paramètres physico-chimiques du phénol. ....	5
<b>Tableau I.3</b> : Classification de la taille des différents pores des charbons actifs selon l'IUPAC .....	8
<b>Tableau I.4</b> : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre et granulé. ....	9
<b>Tableau II.1</b> : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....	13
<b>Tableau IV.1</b> : Matrice d'expériences. ....	36
<b>Tableau IV.2</b> : Valeurs de $\alpha$ et $N_0$ selon la propriété recherchée pour le plan composite centré. ....	41
<b>Tableau V.1</b> : Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé. ....	48
<b>Tableau V.2</b> : Concentration des groupes acides et basiques de surface sur le charbon actif ainsi que son pH. ....	50
<b>Tableau VI.1</b> : Domaine d'étude. ....	53
<b>Tableau VI.2</b> : Structure des alias .....	55
<b>Tableau VI.2</b> : Matrice des expériences. ....	55
<b>Tableau V.3</b> : Analyse de la variance .....	57
<b>Tableau VI.4</b> : Coefficients codés du modèle .....	58
<b>Tableau A.1</b> : Concentration des groupes acides et basiques de surface sur le charbon actif ainsi que son pH. ....	78

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Différentes formes de phénol.....	3
<b>Figure I.2</b> : Formes du charbon actif de gauche à droite : extrudé, en poudre et en grain....	7
<b>Figure I.3</b> : Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [6] .....	7
<b>Figure II.1</b> : Représentation schématique de l'adsorption. ....	12
<b>Figure II.2</b> : Schéma comparatif entre l'adsorption physique et chimique.....	13
<b>Figure II.3</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant (Manole Creanga, 2007).....	14
<b>Figure II.4</b> : classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith, 1974). ....	15
<b>Figure III.1</b> : Schéma de la particule et du film fluide qui l'entoure.....	24
<b>Figure IV.1</b> : Aperçu historique sur les plans d'expériences. ....	32
<b>Figure IV.2</b> : Domaine de variation du facteur. ....	33
<b>Figure IV.3</b> : Illustration de l'effet global et de l'effet moyen.....	34
<b>Figure IV.4</b> : Variables centrées réduites.....	35
<b>Figure IV.5</b> : courbes d'interactions. ....	36
<b>Figure IV.6</b> : Illustration d'un plan composite à 2 facteurs : les points des plans factoriels : les points en «étoile», les points au centre .....	39
<b>Figure IV.7</b> : Plan isovariant par rotation. ....	40
<b>Figure IV.8</b> : Plan de précision uniforme.....	40
<b>Figure V-1</b> : Observation au MEB du charbon actif : (a) $d_p=0.405\text{mm}$ , (b) $d_p=0.605\text{mm}$ ; (c) $d_p=0.805\text{mm}$ .....	49
<b>Figure V-2</b> : Dispositif expérimental .....	51
<b>Figure IV.3</b> : Courbe d'enlèvement du phénol à une longueur d'onde égale à 270 nm.....	51
<b>Figure VI.2</b> : Effet des effets principaux variables .....	60
<b>Figure VI.3</b> : Les tracés de l'influence de chaque variable sur la diffusivité $D_e$ montre que la température favorise la diffusivité du phénol et cela en diminuant sa viscosité ce qui favorise une meilleure mobilité de ses molécules. ....	60
<b>Figure VI.4</b> : Effets des interactions .....	61
<b>Figure VI.6(a)</b> : Lignes de réponses de $D_e$ en fonction de :T et $d_p$ .....	63
<b>Figure VI.6 (b)</b> : Surface de réponse $D_e$ en fonction de T $d_p$ .....	63
<b>Figure IV.7 (a)</b> : Lignes de réponses pour $D_e$ en fonction de AC et w .....	64

*Liste des figures*

---

<b>Figure VI.7(b) : Surface de répose <math>D_e</math> en fonction de <math>w_{AC}</math>.....</b>	<b>64</b>
<b>Figure VI.8 (a) : Courbes isoréponses <math>D_e</math> en fonction <math>pH</math> <math>d_p</math>.....</b>	<b>65</b>
<b>Figure VI.8 (b) : Surface de réponse pour <math>D_e</math> en fonction de <math>pH</math> et <math>d_p</math> .....</b>	<b>65</b>
<b>Figure A-1: Courbes de dosage des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.</b> .....	<b>77</b>
<b>Figure A-2 : Courbes de dosage des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.</b> .....	<b>78</b>

# *Introducción General*

## *Introduction Générale*

---

Le phénol est une substance chimique organique toxique qui peut avoir un impact négatif sur l'environnement. Son rejet dans l'environnement peut causer des problèmes écologiques et de santé.

Lorsque celui-ci est rejeté dans l'eau, il peut contaminer les sources d'eau potable et les écosystèmes aquatiques. Les concentrations élevées de phénol peuvent entraîner la mort des organismes aquatiques et perturber les chaînes alimentaires.

Pour prévenir les rejets de phénol dans l'environnement, il est essentiel de mettre en place des réglementations strictes sur son utilisation et sa gestion. Les industries doivent mettre en œuvre des mesures de prévention des pollutions, telles que le traitement adéquat des eaux usées.

Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux contenant du phénol : des traitements biologiques, électrochimiques et physico chimiques comme l'adsorption sur charbon actif qui est une méthode couramment utilisée vu sa mise en œuvre facile en plus elle est économique.

Dans ce présent travail, nous allons étudier l'influence de certains paramètres sur la variation de la diffusivité du phénol sur un charbon actif industriel lors du processus d'adsorption. Puis nous utiliserons la méthode de la planification des expériences pour la modélisation. Cette méthode permet aux chercheurs de recueillir rapidement des données considérables sur les effets des variables et les conditions d'expérience.

Notre mémoire est composé d'une partie théorique : regroupant des notions sur le phénol, sur le charbon actif ainsi que des généralités sur le processus d'adsorption et le transfert de masse et enfin sur les plans d'expériences.

La partie expérimentale commence par la présentation du mode opératoire, la mise en œuvre de la matrice des expériences, la validation de l'équation du modèle et l'exploitation des résultats obtenus.

Et nous terminons par une conclusion et des perspectives.

# *Chapitre I*

## *Notion sur le phénol et le charbon actif*

Le phénol et le charbon actif sont deux substances chimiques largement utilisées dans de nombreux domaines. Le phénol est un composé chimique aromatique qui se trouve naturellement dans certaines plantes et il est également produit par certaines bactéries. Le phénol est utilisé dans une variété d'industries, notamment l'industrie des plastiques, des peintures et des produits chimiques. Le charbon actif est un type de charbon modifié qui est utilisé pour l'adsorption et la filtration. Il est utilisé pour éliminer les impuretés des systèmes d'eau et d'air, ainsi que pour le traitement des produits chimiques. Le charbon actif est également utilisé dans l'industrie de l'alimentation et pharmaceutique pour la purification des produits. Ce chapitre présente les différentes informations (histoire, fabrication, caractéristiques, paramètres physico-chimique, utilisation) sur ces deux substances.

## **I.1. Phénol**

### **I.1.1. Définition**

Le phénol est un composé organique aromatique qui se présente sous forme de cristaux blancs ou jaunâtres et qui est soluble dans l'eau et dans l'éthanol. C'est un produit chimique qui est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, notamment comme antiseptique, désinfectant et conservateur. Le phénol est aussi utilisé dans l'industrie des produits cosmétiques, des matériaux de construction et des produits pharmaceutiques.



**Figure I.1 :** Différentes formes de phénol

### **I.1.2. Historique**

En 1650, Johann Rudolf Glauber découvrit le phénol sous sa forme impure à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme une "huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". En 1834, Friedrich Ferdinand Runge réussit à l'isoler et le nomma acide carbolique. Auguste Laurent donna le nom de "phène" à benzène

en 1836, ce qui fut la base des termes "phénol" et "phényl". En 1841, Auguste Laurent réussit à le purifier [1]. De 1865 jusqu'aux années 1880, Joseph Lister encouragea l'utilisation du phénol comme antiseptique, ce qui permit de réduire le taux de mortalité lors des opérations chirurgicales de 65% à 20%. En 1889, la firme BASF réussit à synthétiser et produire le phénol.

### I.1.3. Identification et caractérisation

Tableau I.1 : Caractéristiques du phénol.

Formule chimique	Appellations
	Acide carbolique. Acide phénique. Hydroxybenzène. Hydroxyde de phényle. Carbolic acid. Benzenol. Monohydroxybenzene. Phenyl alcohol. Phenilic acid. Phenyl hydrate.

### I.1.4. Principe de la production

Les méthodes de production du phénol les plus couramment mises en œuvre industriellement sont la méthode de Hock et la méthode « Dow ». La méthode de Hock consiste à alkyler le benzène avec de propène pour former l'isopropylbenzène (cumène), puis à oxydation du cumène afin de produire du tert-hydroperoxyde, qui est ensuite séparé en phénol et acétone. La méthode « Dow » consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque et à décarboxylation oxydante pour obtenir du phénol.

### I.1.5. Paramètres Physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques du phénol sont essentiels pour comprendre sa composition, sa structure et ses propriétés.

Tableau I.2 : Paramètres physico-chimiques du phénol.

Paramètre	valeur
Masse molaire (g/mol)	94,11
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	181,8
Solubilité dans l'eau (mg/L)	83 500 à 20 °C 85 700 à 25 °C
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	4,56.10 <sup>-2</sup> à 20 °C 4,02.10 <sup>-2</sup> à 25 °C
Coefficient de diffusion dans l'air (cm <sup>2</sup> /s)	8,2.10 <sup>-2</sup>
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> /s)	8,8.10 <sup>-6</sup>
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	8,2.10 <sup>-2</sup>
Densité (g/ml)	1,057 à 20 °C
Point de fusion	42,75° C
Ph	6,0 solution aqueuse saturée
Concentration à saturation	460 ppm
Limite de détection olfactive	0,1 ppm

### I.1.6. Utilisation

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique et est la matière première de plusieurs produits chimiques, notamment le bisphénol A, les la phénolphtaléine, les dissolvants pour peintures et vernis, les laques etc.

Il est également utilisé en médecine, comme antiseptique puissant, en dermatologie dans le traitement des ongles incarnés (phénolisation) [2].

Le phénol est utilisé comme matière première pour la fabrication du papier.

### I.1.7. Sécurité

Le phénol est une substance très toxique qui peut causer des irritations et des brûlures cutanées, des lésions oculaires et des problèmes respiratoires. Lors de la manipulation ou stockage des produits contenant du phénol, il faut prendre des précautions pour se protéger, en portant des vêtements et des lunettes de protection, des masques anti-poussière, et s'assurer que les produits sont bien étiquetés et entreposés dans des contenants étanches. En

cas de contact avec la peau ou les yeux, se laver immédiatement la zone touchée à l'eau courante et consulter un médecin si des symptômes apparaissent.

## **I.2. Le charbon Actif**

### **I.2.1. Définition**

Le charbon actif est un produit composé de matières carbonées, produit principalement de végétaux ligneux riches en fibres cellulosiques comme le bois et les coquilles de noix de coco du charbon de bois ou de noix de coco, qui a été chauffé à très haute température pour le rendre extrêmement poreux.

### **I.2.2. Historique**

Des documents attestant de l'utilisation de charbon actif est remontée jusqu'à l'Antiquité. Hippocrate l'utilisait pour des raisons médicales environ 400 ans avant J.-C. et les Égyptiens l'utilisaient pour la purification de l'eau vers 1 550 ans av. J.-C. Au XVIIIe siècle, le noir animal, produit à partir d'os, était employé pour filtrer et décolorer des liquides, notamment pour produire du sucre blanc. John Stenhouse, écossais, fut le premier à utiliser le charbon actif pour la carbonatation (filtration) des masques respiratoires en 1860 et 1867 [3,4].

Cependant, ce n'est qu'à la fin du XIXe siècle que le charbon actif, tel que nous le connaissons aujourd'hui, a été inventé par un Russe, Raphael Ostrejko, qui cherchait à améliorer les capacités adsorbants du charbon pour décolorer les sucres dans les années 1900[5].

### **I.2.3. Formes du charbon actif**

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- *Le charbon actif extrudé (CAE)* : caractérisé par des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm, et est idéal pour les applications en phase gazeuse. Cela est dû à sa faible perte de charge, sa résistance mécanique élevée et sa faible teneur en poussière
- *Charbon actif en poudre (CAP)* : il a une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100µm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Il possède une grande surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui offre une vitesse d'adsorption extrêmement rapide.
- *Charbon actif granulé (CAG)* : ses particules ont la taille supérieure à 1 millimètre (1 mm), des pores de faible diamètre, une grande surface interne et une surface externe limitée.

En conséquence, les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores sont très importants dans le processus d'adsorption



**Figure I.2** : Formes du charbon actif de gauche à droite : extrudé, en poudre et en grain

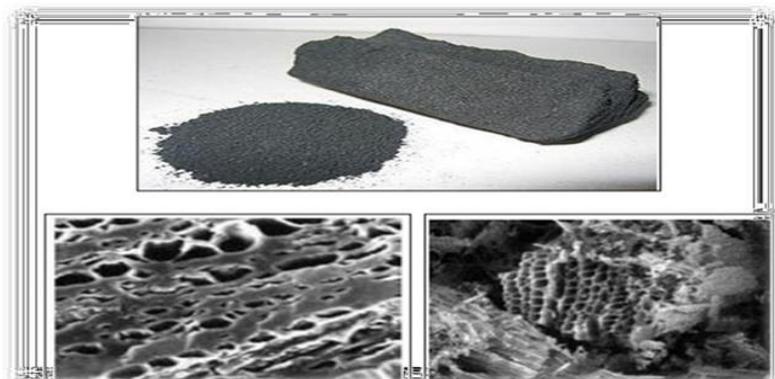
#### **I.2.4. Utilisations**

Le charbon actif est utilisé depuis des siècles dans les applications médicales et industrielles pour son action absorbante. Il est couramment utilisé pour purifier ou filtrer l'eau et l'air, ainsi que pour absorber les odeurs et les produits chimiques indésirables. Le charbon actif peut également être utilisé pour la préparation de produits cosmétiques et pharmaceutiques.

#### **I.2.5. Propriétés Physico-chimiques**

##### **A. Microstructure des charbons actifs**

Les charbons présentent une grande variété de pores de taille et une microstructure poreuse qui offre un grand potentiel d'activité. Ils ont une structure amorphe proche du graphite, qui est reliée à d'autres particules, et qui leur permet d'adsorber de nombreuses molécules simples ou complexes dans des phases gazeuses ou liquides.



**Figure I.3** : Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [6]

## B. Porosité des charbons actifs

La porosité des charbons actifs est caractérisée par la mesure de la surface spécifique exprimée en  $m^2/g$ , le volume des pores exprimé en  $cm^3/g$ , la forme géométrique et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique des charbons actifs correspond à l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par un atome ou une molécule sonde par unité de masse du solide. Cette surface spécifique peut aller au-delà de  $1500m^2/g$ . Le volume poreux correspond à l'espace intra-granulaire et le vide des pores au sein de la particule. Ce volume poreux est de  $1.2cm^3/g$  [7]. En fonction de la nature du précurseur et du mode de préparation, les charbons actifs ont une masse volumique qui peut varier de  $0.1g/cm^3$  jusqu'à  $0.6g/cm^3$  avec des pores intra-granulaires qui peuvent varier en taille et en forme. La connaissance du diamètre des pores et leur ont un intérêt particulier puisqu'ils interviennent dans les phénomènes de stockage de gaz et d'adsorption de polluants de diverses tailles moléculaires en phase liquide ou gazeuse [8].

Une classification des pores en fonction de leur diamètre moyen a été adaptée par l'Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée (IUPAC)

**Tableau I.3:** Classification de la taille des différents pores des charbons actifs selon l'IUPAC [9].

Taille des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux ( $cm^3/g$ )
Macropores	$dp > 500$	0.2- 0.5
Mésopores	$20 < dp < 500$	0.1- 0.4
Micropores	$dp < 20$	0.2 - 0.6

## C. Dureté

Il s'agit en fait de la solidité mécanique des grains. Les différences de dureté des charbons actifs vont dépendre de la matière première et de leur macroporosité [10]. La densité de remplissage tassée (DRT) détermine la masse de charbon actif pour un volume donné, ce qui est essentiel dans les extrapolations.

## D. La distribution de tailles de particule

La taille de la particule fixe la vitesse d'adsorption des liquides et des gaz, et donc la « capacité dynamique d'adsorption », dans la mesure où les étapes lentes ne relèvent pas de la vitesse d'adsorption sur les sites actifs mais de la diffusion interne ou externe. La vitesse est

inversement proportionnelle à la taille de la particule. Au contraire, elle fixe la perte de charge dans le lit de grains. Selon la loi d'Ergün, la perte de charge est inversement proportionnelle à la taille des particules et à la porosité de leur empilement [11].

### **I.2.6. Les Avantages et les Inconvénients du CAP et CAG**

Le charbon actif granulé est employé dans le système de traitement des eaux pour réduire les oxydants chlorés résiduels et éliminer de façon très limitée certains sous produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates. Il est également utile pour enlever la turbidité, dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants.

**Tableau I.4** : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre et granulé.

<b>Forme du charbon actif</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>CAP</b>	Moins coûteux que le CAG. Possède une grande surface spécifique.	Avoir des colmatages.
<b>CAG</b>	Il est très efficace pour adsorber les composés organiques. il est utile dans une large gamme de températures et d'humidité.	Possède une durée de vie limitée. Il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois.

*Chapitre II*  
*Généralités sur*  
*l'adsorption*

Le processus d'adsorption est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques [12].

### **II.1. Historique**

L'histoire de l'adsorption remonte au début du 19<sup>e</sup> siècle, lorsqu'il a été observé pour première fois que certaines substances avaient la capacité d'attirer et de retenir d'autres substances. Connu comme un phénomène de surface le terme « adsorption » fut utilisé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser [13].

Etudié pour la première fois en 1833 par Thomas Graham il a été décrit en 1835 par le chimiste français Jean-Baptiste Boussingault, notant que certaines substances pouvaient adsorber les gaz de l'air. À la fin du 19<sup>e</sup> siècle, le chimiste allemand Wilhelm Ostwald a développé une théorie de l'adsorption qui expliquait le phénomène en termes de surface. Depuis lors, l'étude de l'adsorption s'est développée pour englober un large éventail de matériaux et d'applications.

L'adsorption est maintenant utilisée dans divers d'industries, comme dans le traitement des eaux, la purification de l'air et les synthèses chimiques, et également utilisé dans la production d'aliments, boissons, produits pharmaceutiques, et les matériaux tels que le charbon actif et les zéolithes, le gel de silice et les adsorbants synthétiques [14].

### **II.2. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [15], d'une manière plus ou moins réversible entraînant la formation de liaisons entre la particule et une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible avec transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. A l'interface, les forces d'attraction intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il existe toujours des forces résiduelles vers l'extérieur qui représentent l'énergie de surface par unité de surface qui sont comparables à la tension de surface des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsqu'une particule en mouvement (soluté) se fixe sur une surface, appelée adsorption. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène plus souvent exothermique [16].

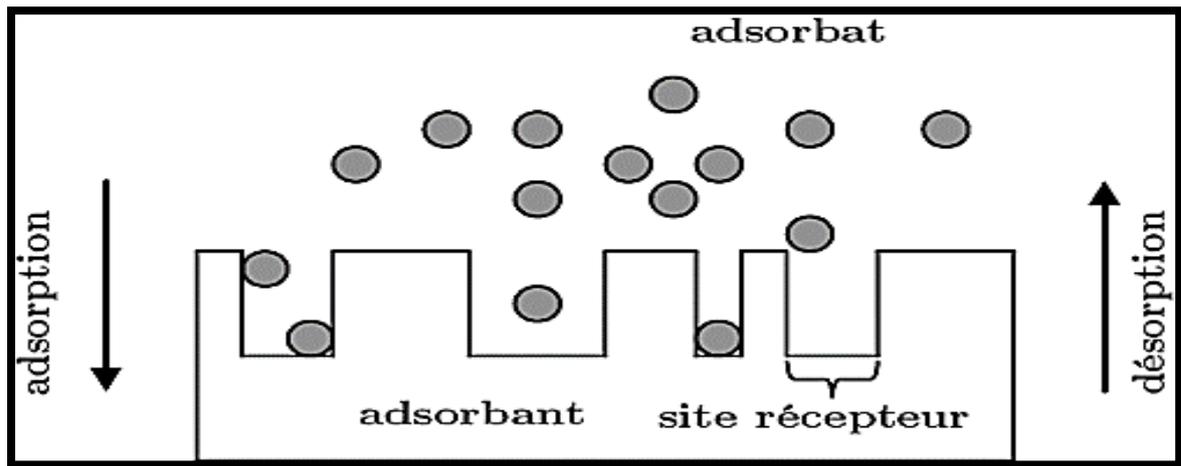


Figure II.1 : Représentation schématique de l'adsorption.

### II.3. Types d'adsorption

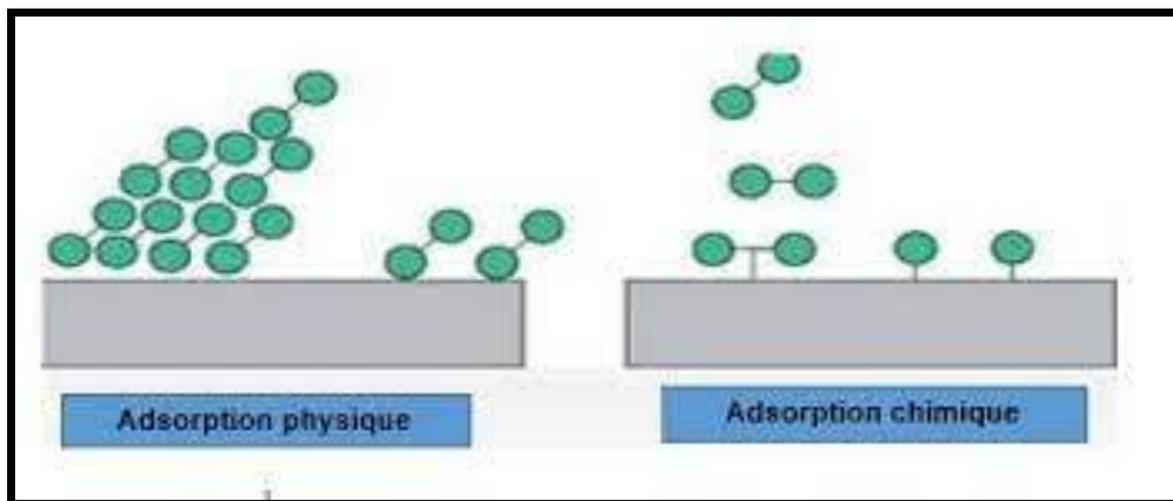
Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption [17].

#### II.3.1. Physisorption

L'adsorption physique ou la physisorption se produit lorsque les molécules attirées par les forces de van der Waals ou les forces polaires résultantes de la présence de champ électrique dans les micropores ou des liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine sont physiquement attachées à la surface d'un adsorbant. Ce processus est généralement réversible et favorisée par une baisse de la température. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales [18].

#### II.3.2. Chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption se produit lors de la formation des liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et l'adsorbant tel que les liaisons covalentes ou les liaisons ioniques qui s'accompagnent d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Processus irréversible il nécessite la formation d'interactions à haute énergie et à courte portée et met en jeu une enthalpie de transformation élevée ce qui engendre la formation de monocouches [19].



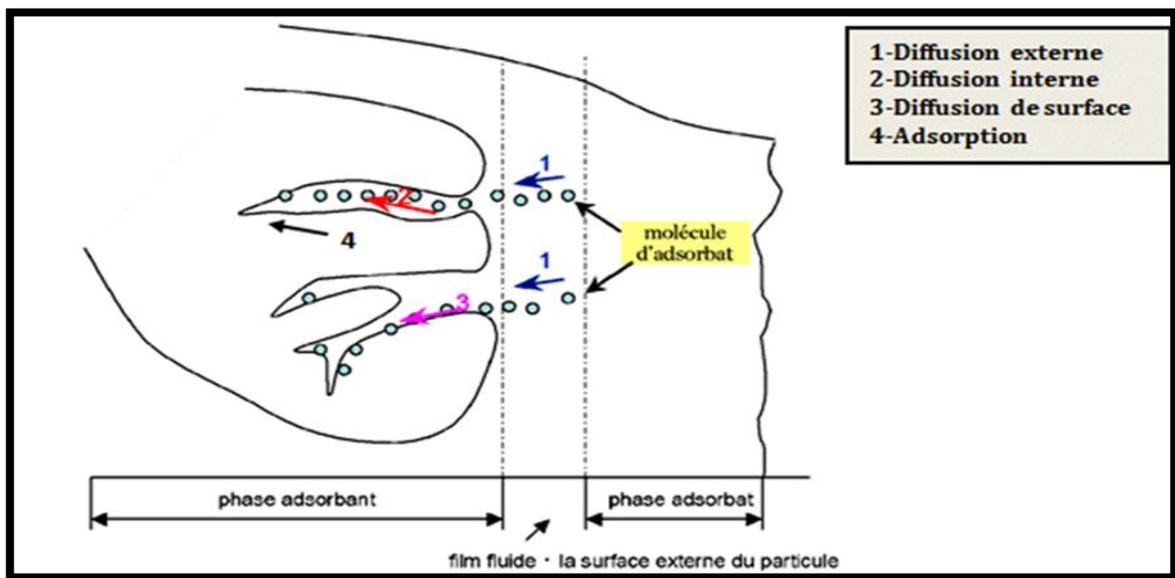
**Figure II.2** : Schéma comparatif entre l'adsorption physique et chimique

**Tableau II.1** : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [20].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
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
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	multicouches et monocouches	Formation en monocouche

## II.4. Mécanisme d'adsorption

Diffusion externe (dans le film) est la première étape du processus d'adsorption d'un fluide sur un solide elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules. Ensuite les particules du fluide pénètrent à l'intérieur des pores par la diffusion interne qui dépend du gradient de concentration du soluté. Certains adsorbants peuvent également adsorber par la diffusion de surface qui correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. L'étape finale est la fixation de l'adsorbat sur le site actif de l'adsorbant [21].



**Figure II.3 :** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant

## II.5. Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'adsorption. Ces facteurs sont variés et divers et peuvent avoir un impact significatif sur le taux et la capacité d'adsorption. Parmi ces paramètres nous citons :

- *Les caractéristiques de d'adsorbant* : La nature des matériaux adsorbants et leurs compositions chimiques tel que la porosité, la surface spécifique, la charge de surface.
- *Les caractéristiques de l'adsorbat* : solubilité, polarité et poids moléculaire.
- *La nature ainsi que les paramètres physico-chimiques du milieu*: La température, la concentration et le pH [21].

## II.6. Isothermes d'adsorption

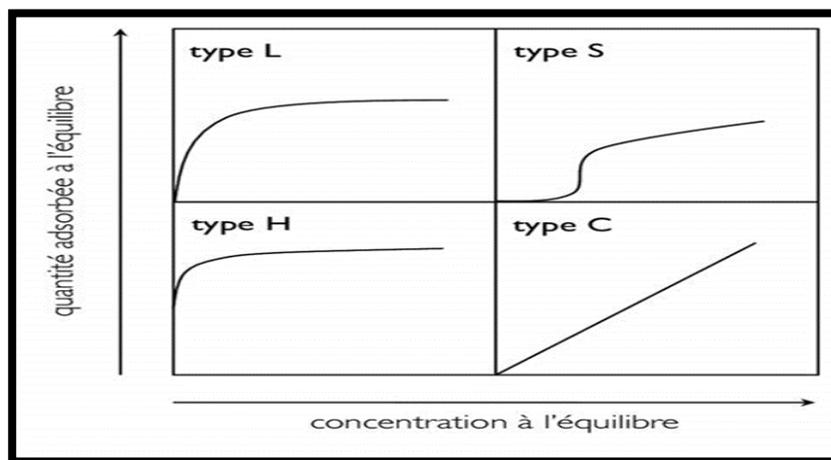
Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui représentent le rapport entre la quantité d'une substance absorbée par un adsorbant à une température donnée. Ils permettent de caractériser les systèmes adsorbants, d'étudier leur fonctionnement.

### II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en phase liquide sont souvent utilisées pour étudier la capacité d'un solide à adsorber des molécules dans un liquide et déterminer le comportement des systèmes adsorbants en fonction de la concentration et de la température.

Les formes caractéristiques isothermes ont été classifiées par Giles en quatre groupes principaux:

- *Type S* : (Sigmoide) correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat.
- *Type L* : (Langmuir) correspondant à l'isotherme de Langmuir ;
- *Type H* : (Haute affinité) correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- *Type C* : (partition constante) correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption [22].



**Figure II.4:** classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith, 1974).

### II.6.2. Capacité d'adsorption

Elle est définie comme étant la quantité retenue de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant, elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être exprimée à l'instant  $t$  ou à l'équilibre par les relations suivantes [23].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (II.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (II.2)$$

Avec  $q_t$ ,  $q_e$ : (mg/g) respectivement la quantité de soluté adsorbée par unité de poids à l'instant  $t$  et à l'équilibre (min).

$C_0$ ,  $C_t$  et  $C_e$  sont respectivement la concentration initiale (mg/L), la concentration à l'instant  $t$  et à l'équilibre de soluté (mg/l) dans la solution.

$V$  : volume de la solution (L).

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

### II.6.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux décrire les isothermes. Plusieurs modèles sous forme d'équation peuvent être utilisés, mais le modèle de Langmuir et Freundlich restent les plus appropriés pour l'étude de l'adsorption.

#### II.6.3.1. Modèle de Langmuir

Développé en 1916 par Irving Langmuir ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'état d'adsorption est considéré comme complet lorsque tous les sites disponibles ont été entièrement recouverts par une monocouche de la substance adsorbée ;
- La surface est lisse et uniforme, chaque emplacement étant identique et capable d'héberger une seule molécule ;
- L'occupation des sites environnants n'a pas d'impact sur l'adsorption d'une molécule sur un site spécifique.

La formule de Langmuir s'agit d'une équation qui relie la concentration des molécules adsorbées à la pression de surface et à la constante de dissociation. La constante de

dissociation est une constante qui décrit la force avec laquelle une molécule est adsorbée à la surface, selon ce modèle l'adsorption n'est pas limitée par la concentration de molécules gazeuses mais par la disponibilité des sites : [13]

$$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (II.3)$$

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption.

$K_L$ : Constante de Langmuir (L/mg).

### II.6.3.2. Modèle de Freundlich

Généralement adaptée à une très faible adsorption l'isotherme de Freundlich développé en 1926 repose sur les hypothèses suivantes :

- Les niveaux d'énergie varient entre les sites actifs ;
- Plusieurs molécules peuvent être liées par chaque site actif;
- La quantité d'emplacements opérationnels reste indéterminée.

Ce modèle est un modèle empirique qui prend en compte les interactions possibles entre les molécules adsorbées, compte tenu de l'inhomogénéité (n) de la surface et exprimée par la relation [15] :

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

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich, déterminées expérimentalement, avec  $n$  généralement supérieur à 1.

## II.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption se définit comme étant une vitesse d'adsorption ; elle permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre d'adsorbat et l'adsorbant et d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases solide - liquide. Il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption, parmi les plus utilisés nous avons :

### II.7.1. Modèle du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a décrit la cinétique d'adsorption d'une espèce dans une particule adsorbant par l'équation intégrée suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (II.5)$$

$K_1$  : constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{mn}^{-1}$ ) dont la valeur est estimée en traçant  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ .

### II.7.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle pseudo second ordre exprimé par l'équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (II.6)$$

$K_2$  : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en ( $\text{g.g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps devrait donner une droite de pente égale à  $1/q_e$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ . [23]

### II.7.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Weber et Morris 1962, ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra donné par l'équation :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (II.7)$$

$K_d$  : constante de vitesse de diffusion intra particulaire ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ ) ;

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Les valeurs de  $K_d$  et la constante  $C$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  [23].

## *Chapitre III*

# *Transfert de masse dans les particules poreuses*

### III.1. Analyse de transfert de masse

Le transfert de masse du soluté ou son adsorption sur et dans la particule poreuse est directement concerné par la vitesse d'adsorption. Il est donc important d'estimer la vitesse à laquelle le soluté se détache de la solution aqueuse ou celle de sa fixation sur les sites d'adsorption.

Le transfert de matière depuis la phase fluide (liquide ou gaz) jusqu'à la phase adsorbée se fait en plusieurs étapes relatives aux différentes résistances rencontrées par les molécules lors de ce passage :

- Transfert externe : la résistance au transfert à travers la couche limite entourant le grain d'adsorbant ;
- Transfert interne macroporeux et microporeux dit «diffusion intra-particulaire » : la résistance due à la diffusion des molécules dans les pores de l'adsorbant ;
- Adsorption sur la surface des pores : la résistance à l'adsorption au niveau de la surface des pores du solide.

Selon les résistances au transfert de matière prises en compte, on distingue les modèles à une seule résistance diffusionnelle et les modèles à double résistance diffusionnelle [24].

### III.2. Modèles de transfert de matière au sein d'une particule poreuse

#### III.2.1. Modèle de Furusawa et Smith

Le modèle développé par Furusawa et Smith (1973) [25] trouve la distribution de concentration des particules de charbon actif en suspension dans un réacteur agité fermé. Ces auteurs supposent que:

- L'adsorption (à l'intérieur de la particule) est très rapide par rapport aux étapes de transport externe et interne.
- En phase liquide, le mélange se produit instantanément (ou très rapidement), de sorte que les concentrations  $C_t$  d'adsorbat (soluté) et de charbon actif (adsorbant) sont supposées uniformes dans tout le réacteur.

Dans ce cas, la variation de la concentration de l'adsorbat  $C$  au sein du fluide en fonction du temps peut être reliée au flux de masse fluide-particule par la relation suivante [26].

$$\frac{dC}{dt} = -k_f S_A (C - C_s) \quad (III.1)$$

Où :

$C$  : concentration de l'adsorbant au sein du fluide au temps  $t$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

$C_s$  : concentration à la surface des particules au temps  $t$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

$k_f$  : coefficient de transfert de matière externe ( $\text{cm.s}^{-1}$ ).

$S_A$  : surface externe de la particule par unité de volume ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Ainsi pour les particules sphériques nous avons :

$$S_A = \frac{6m_s}{d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)} \quad (III.2)$$

Où :

$d_p$  : diamètre de la particule (cm),  $\rho_p$  sa masse volumique ( $\text{g.L}^{-1}$ ),  $\varepsilon_p$  sa porosité.

$m_s$  : la masse de l'adsorbant dans la solution par unité de volume ( $\text{g.L}^{-1}$ ), elle est déterminée selon la relation :

$$m_s = \frac{m}{V} \quad (III.3)$$

$m$  : masse de l'adsorbant (g) et  $V$  le volume de la solution (L).

A chaque instant, la quantité moyenne adsorbée ( $\bar{q}$ ) peut se déduire à partir de la relation :

$$\bar{q} = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (III.4)$$

Dans le cas d'une sphère :

$$\bar{q} = \frac{3}{R} \int q(r, t) r^2 dr \quad (III.5)$$

Avec  $R$  le rayon de la particule (m).

L'équation (III-1) peut se réécrire sous la forme :

$$m_s \frac{d\bar{q}}{dt} = k_f S_A (C - C_s) \quad (III.6)$$

Avec la condition initiale :

$$\left. \begin{array}{l} C = C_0 \\ \bar{q} = 0 \end{array} \right\} \text{à } t = 0 \quad (III.7)$$

Si la diffusivité  $D_e$  dans les pores est constante, le bilan matière sur un élément du solide permet d'obtenir :

$$D_e = \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} \quad (III.8)$$

Avec :

$C$  : la concentration du soluté à une distance  $r$  du centre de la particule et au temps  $t$  (en  $\text{mg.cm}^{-3}$ ) ;

$q$  : la quantité de soluté adsorbée par gramme de charbon à une distance  $r$  du centre de la particule et au temps  $t$  (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ).

• Condition initiale :

$$\text{à } t = 0, C = 0, q = 0 \text{ pour } 0 \leq r \leq R \quad (III.9)$$

• Conditions aux limites :

En raison de la symétrie des particules, le flux au centre est nul :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \text{ pour } r = 0 \quad (III.10)$$

A la surface, on peut écrire l'égalité des flux de transfert de matière:

$$D_e \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_f (C - C_s) \quad (III.11)$$

Etant donné l'équilibre, par exemple de type Langmuir, qui s'établit à l'interface solide/fluide :

$$q = \frac{K_L C}{1 + bC} \quad (III.12)$$

Le terme de variation de la quantité de soluté adsorbée dans le solide devient :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial C} \left[ \frac{K_L C}{1 + bC} \right] \frac{\partial C}{\partial t} \quad (III.13)$$

### A. Résistance interne négligeable

Dans le cas où la résistance interne est négligeable  $C = C_s$  quelque soit  $r$  et quand l'isotherme est linéaire ( $1 \gg bC$ ),  $q$  est uniforme dans toute la particule, l'équation (III-13) nous donnera :

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = K_L \frac{dC_s}{dt} \text{ pour } \bar{q} = 0 \text{ à } t = 0 \quad (III.14)$$

En combinant les équations (III.6) et (III.14) on obtiendra :

$$m_s K_L \frac{dC_s}{dt} = k_f S_A (C - C_s) \quad (III.15)$$

En dérivant l'équation (III.1) par rapport à  $t$ , on aura :

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = -k_f S_A \frac{dC}{dt} + k_f S_A \frac{dC_s}{dt} \quad (III.16)$$

La substitution des équations (III.15) et (III.1) dans l'équation (III.16) permet d'obtenir :

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = -k_f S_A \frac{dC}{dt} + \frac{k_f^2 S_A^2}{m_s K_L} \left[ C - \left( C + \frac{1}{k_f S_A} \frac{dC}{dt} \right) \right] \quad (III.17)$$

Alors l'équation peut être intégrée sachant que :  $C = C_0$  à  $t = 0$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + m_s K_L} + \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \exp \left[ - \left( \frac{1 + m_s K_L}{m_s K_L} \right) k_f S_A t \right] \quad (III.18)$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + m_s K_L} \right) = \ln \left( \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \right) - \left( \frac{1 + m_s K_L}{m_s K_L} \right) k_f S_A t \quad (III.19)$$

Quand  $t \rightarrow 0$ , le transfert de masse à la surface prédominera et les deux hypothèses : la diffusion intraparticulaire négligeable et l'isotherme linéaire

( $q_e = K_L C_e$ ), sont valides.

Par conséquent, la courbe  $\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+m_s K_L}\right) = f(t)$  nous donnera une ligne droite ayant pour pente  $-\frac{1+m_s K_L}{m_s K_L} k_f S_A$  et  $\ln\left(\frac{m_s K_L}{1+m_s K_L}\right)$  comme ordonnée à l'origine. A partir de là on pourra tirer le coefficient de transfert de masse  $k_f$ .

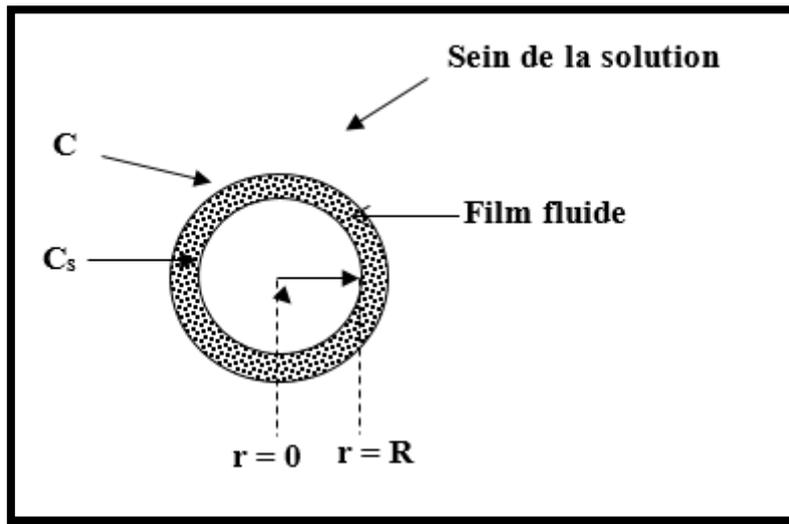


Figure III.1: Schéma de la particule et du film fluide qui l'entoure

Notons que plus  $C_s \rightarrow 0$  et  $C \rightarrow C_0$  quand  $t \rightarrow 0$ , l'équation (III.1) devient [27].

$$\left[\frac{d(C/C_0)}{dt}\right]_{t=0} = -k_f S_A \quad (III. 20)$$

De cette manière, la valeur de  $k_f$  peut être obtenue à partir de la tangente à la courbe  $(C/C_0) = f(t)$  à  $t=0$  en utilisant la relation (III.20). Toutefois, l'incertitude dans l'évaluation de la pente d'une courbe quand  $t \rightarrow 0$  peut conduire à des résultats erronés. En supposant que la concentration de surface est négligeable ( $C_s \approx 0$ ) et en utilisant l'équation (III.19), il est possible d'obtenir des coefficients de transfert de masse pour les temps s'étendant à une période de quinze minutes, cette période est habituellement suffisante pour voir l'effet de la diffusion intraparticulaire commençant à apparaître et ralentir le processus initial d'adsorption de surface rapide.

$$-\frac{dC}{dt} = k_f S_A C \quad (III. 21)$$

L'intégration de cette équation entre (0, C<sub>0</sub>) et (t, C) nous donne l'équation proposée par Mathews et coll., 1976 :

$$k_f = -\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{S_A t} \quad (III. 22)$$

La droite obtenue en traçant  $(-\ln(C/C_0) = f(t))$  permet d'estimer les valeurs de  $k_f$  et  $S_A$ .

### B. Résistance externe négligeable

Afin d'évaluer quantitativement la diffusion intraparticulaire, Furusawa et Smith [25] ont été amenés à exprimer l'équation (III-38) en terme de deux contributions séparées des diffusions de surface et de volume, l'équation ci-dessous (III.23) est reconsidérée dans leur bilan différentiel :

$$D_e \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r} \right) + D_s \left( \frac{\partial^2 C^*}{\partial r^2} + \frac{2\partial C^*}{r\partial r} \right) = \varepsilon_p \left( \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C^*}{\partial t} \right) \quad (III. 23)$$

Dans cette formulation, les coefficients  $D_s$  et  $D_p$  sont définis en termes des flux de surface et de pore respectivement par les équations :

$$J_s = -D_s \rho_p \frac{dq}{dr} \quad (III. 24)$$

$$J_e = -D_e \frac{dC}{dr} \quad (III. 25)$$

$C^*$  est la concentration en phase adsorbée ( $\text{mg.cm}^{-3}$  de volume vide)

Afin de pouvoir comparer les données expérimentales avec celles fournies par le modèle, Furusawa et Smith [25,27] ont davantage simplifié le problème comme suit :

La quantité adsorbée est exprimée en  $\text{mg/cm}^3$  de volume de vide en procédant au changement de variable suivant :

$$q = \frac{\varepsilon_p}{\rho_p} C^* \quad (III. 26)$$

D'un point de vue expérimental, il existe souvent une région (durant la période initiale d'adsorption) où la quantité adsorbée varie linéairement avec la concentration du soluté dans le liquide emplissant les pores. L'hypothèse d'une isotherme linéaire combinée à l'équation (III.26) donne alors :

$$C^* = \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_L C \quad (III. 27)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (III.23), celle-ci aura donc la forme finale suivante :

$$D_t \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r} \right) = \varepsilon_p \left( 1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_L \right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (III. 28)$$

Où

$$D_t = D_e + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} K_L D_s \quad (III. 29)$$

L'équation (III.28) est la même que l'équation (III. 8) lorsque celle-ci est modifiée dans le cas d'une isotherme linéaire. En outre, le coefficient global  $D_t$  est en réalité un coefficient combiné défini en prenant le gradient de concentration dans les pores comme force motrice fictive.

Il est également à noter que dans ce cas, la résolution de l'équation (III.23) avec ses conditions aux limites et initiales préalablement posées, ne peut se faire que par voie numérique. [24]

La concentration résiduelle  $C(t)$  en phase fluide est déduite du bilan sur le réacteur batch [1]:

$$C_t = C_0 - \frac{m}{V} \bar{q}(t) \quad (III. 30)$$

La solution analytique est valable seulement quand la quantité retenue par les particules ne fait pas varier la teneur en solution, c'est-à-dire, quand le volume de la solution est considéré comme 'infini' devant la surface disponible pour l'adsorption :  $C_t = C_{te}$ . La difficulté de résolution analytique tient dans deux faits : condition aux limites variable dans le temps et non linéarité introduite par l'isotherme ( $q_s=f(C_s)$ ). [28,29]

La solution de l'équation de ce modèle est obtenue par Crank [30] et plus récemment par Do [31] :

$$\frac{C - C_i}{C_o - C_i} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{R^2}} \quad (III. 31)$$

Ou, en termes de temps adimensionnel :

$$F(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \quad (III. 32)$$

La fraction adsorbée  $F(\tau)$  est égale aussi à  $\frac{q_t}{q_e}$

Où :

$C_o$  : la concentration initiale de la phase fluide,

$(q_e, C_e)$  sont les concentrations à l'équilibre dans le solide et dans la phase fluide respectivement.

Le temps réduit est défini ici par :  $\tau = t.D_e/R^2$

Vermeulen a démontré que cette équation peut être approchée par l'expression empirique simplifiée [32] :

$$F(t) = \sqrt{1 - e^{-\pi^2 D_e t / R^2}} \quad (III. 33)$$

En traçant  $\ln [1 - F(t)^2]$  en fonction du temps (t), on peut grâce à la pente de cette droite, estimer la valeur du coefficient  $D_e$ .

La série dans l'équation (III.33) converge rapidement quand le temps tend vers l'infini ( $t \rightarrow \infty$ ) et les termes d'addition supérieurs deviennent rapidement négligeables. En particulier, pour des fractions adsorbées élevées (plus de 70%) seul le premier terme de la série domine :

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D_e t}{R^2}} \quad (III. 34)$$

Pour des temps intermédiaires, l'équation (III.32) converge lentement et la forme la plus utilisée est la suivante [33] :

$$F(t) = 6 \left( \sqrt{\frac{D_e t}{R^2}} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} i \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{nR}{\sqrt{D_e t}} \right) \right) - 3 \frac{D_e t}{R^2} \quad (\text{III. 35})$$

Où la fonction  $\operatorname{erfc}(x)$  est définie par :

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (\text{III. 36})$$

Et la fonction erreur  $\operatorname{erf}(x)$  définie par :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (\text{III. 37})$$

Pour des temps courts, cette solution devient :

$$F(t) = \frac{6}{\pi^2} \sqrt{\frac{D_e t}{R^2}} - 3 \cdot \frac{D_e t}{R^2} \quad (\text{III. 38})$$

En particulier pour  $F(t) < 0,3$ , l'équation ci-dessus se réduit à :

$$F(t) = \frac{6}{\pi^2} \sqrt{\frac{D_e t}{R^2}} \quad (\text{III. 39})$$

Cette proportionnalité de la fraction adsorbée avec la racine carrée du temps au début de l'expérience, est largement utilisée pour estimer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire. Cette relation a été généralisée pour n'importe quelle forme de particule comme suit :

$$F(t) \approx \frac{2A}{V} \left( \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \right) \quad (\text{III. 40})$$

Où  $A/V$  est le rapport de la surface externe sur le volume de la particule, soit dans le cas d'une particule sphérique  $A/V = 3/R$ .

Ainsi l'équation (III.40) deviendra :

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{R} \left( \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \right) \quad (III.41)$$

*Chapitre IV*  
*Notions sur les plans*  
*d'expériences*

## **IV.1. Définition**

Le plan d'expérience (Design of Experiments, DOE) est une technique statistique permettant de déterminer les limites de fonctionnement et la configuration optimale des systèmes et des processus. Cela implique un échantillonnage stratégique d'un ensemble fixe de variables pour tester leur impact sur une fonction, permettant aux chercheurs d'identifier les facteurs critiques et leurs niveaux, interactions et effets correspondants.[33] Cette approche permet aux ingénieurs de tester rapidement et de manière cohérente les variables afin d'identifier les changements susceptibles d'améliorer l'efficacité et les performances. Certaines des applications les plus courantes du DOE incluent l'optimisation des performances du système et le développement de produits avec un niveau de qualité.

## **IV.2. Présentation des plans d'expériences**

### **IV.2.1. Aperçu historique**

L'origine de cette technique remonte aux années 1925 lorsque Sir Ronald A. Fisher, l'un des plus grands statisticiens et agronome britannique à proposer le concept de planification statique des expériences. Depuis lors, le plan d'expérience est devenu une méthode largement utilisée dans le secteur des affaires, ainsi que les entreprises de recherche et développement des plans d'expériences formels et à y définir des règles rigoureuses.

En 1947, le chimiste américain F. Kenneth Hare a publié son livre *Types of Experimental Designs*, qui est considéré comme la source principale pour le développement des DOE modernes. Il a été le premier à proposer l'utilisation de facteurs d'ajustement dans les plans d'expériences, et depuis de nombreux auteurs ont contribué à l'évolution des plans d'expériences, tels que Taguchi et Cox en 1955, Box et Hunter en 1961, et Myers et Montgomery en 2002.

Les travaux du Docteur Taguchi sur l'approche qualité ont joué un rôle central dans la promotion de l'utilisation de conceptions expérimentales dans les environnements industriels au Japon, en particulier dans les années 1960, ce qui a suscité l'intérêt de grandes entreprises européennes et américaines, les amenant à explorer l'utilisation des données statistiques pour optimiser les opérations de production et à se plonger dans cette méthodologie qui est à l'origine de certaines des innovations les plus importantes dans le domaine de l'ingénierie et de la technologie moderne.

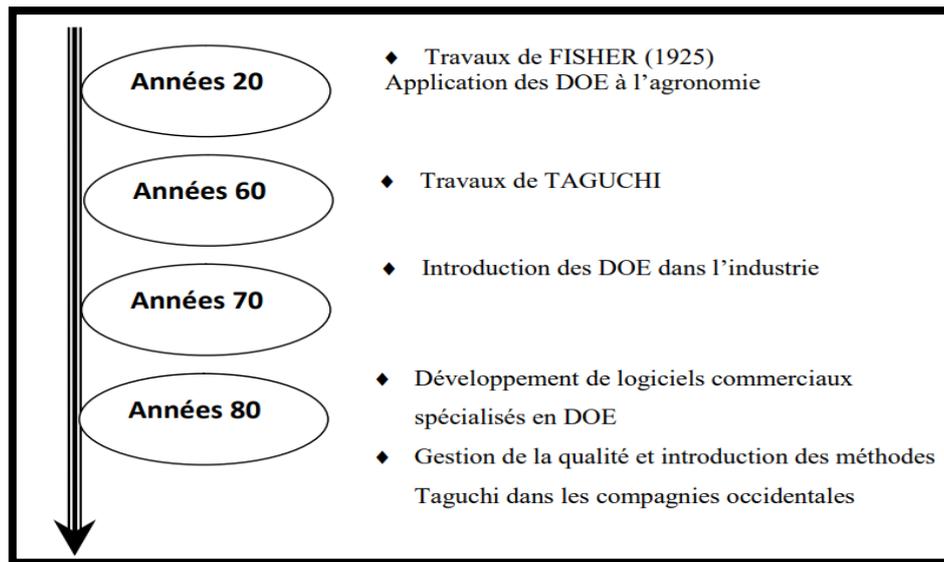


Figure IV.1 : Aperçu historique sur les plans d'expériences.

### IV.2.2. Principe

Les principes fondamentaux d'un plan d'expérience comprennent :

- La définition du but de l'expérience, afin que l'expérience soit concluante et que les résultats soient pertinents.
- Détermination des caractéristiques à étudier et les conditions à contrôler, les conditions d'essai doivent être choisies en fonction des objectifs et des variables qui doivent être identifiées et définies afin de mieux comprendre leurs effets sur les résultats.
- Un protocole expérimental clair et précis pour chaque étape de l'expérience.
- Des méthodes d'échantillonnage appropriées et des méthodes statistiques appropriées pour analyser les données.

### IV.2.3. Terminologie

Un plan d'expérience est utilisé pour déterminer les facteurs qui influencent le résultat d'un processus ou d'une activité. Il est généralement utilisé pour améliorer les performances et identifier des moyens de gagner en efficacité et s'applique à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche les liens qui existent entre une grandeur d'intérêt  $y$  et des variables  $x_i$ , et pour explorer une fonction de ce type, il est indispensable d'élaborer un plan d'expérience [34]:

$$y = f(x_i) \text{ IV. 1}$$

On obtient le maximum de renseignements avec un minimum d'expériences grâce aux plans d'expériences, pour ce faire, il faut suivre les règles des mathématiques et adopter une approche rigoureuse. La terminologie associée à un plan d'expérience comprend les éléments suivants :

### A. Variables naturelles (réelles) ou facteurs

Un facteur d'un plan d'expérience est la variable que l'expérimentateur souhaite tester pour déterminer son effet sur le résultat. Les facteurs peuvent être des conditions, des niveaux, des caractéristiques ou des variables qui peuvent être identifiés et définis par l'expérimentateur et inclure des variables externes comme la température, des variables internes telles que l'intensité et des variables dépendantes telles que la force.

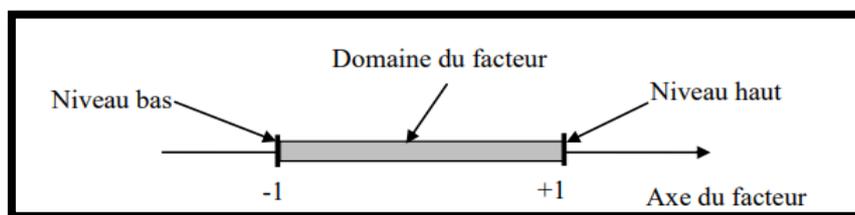


Figure IV.2 : Domaine de variation du facteur.

### B. Domaine d'étude ou de variation

Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut (Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1) .[35]

### C. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur A sur la réponse y est la variation de cette dernière quand le facteur A passe du niveau bas (-1) au niveau haut (+1) [36].

Soient  $y_1$  et  $y_2$  les valeurs qui différencient l'effet global par  $(y_2 - y_1)$  et l'effet moyen par  $(y_2 - y_1)/2$ .

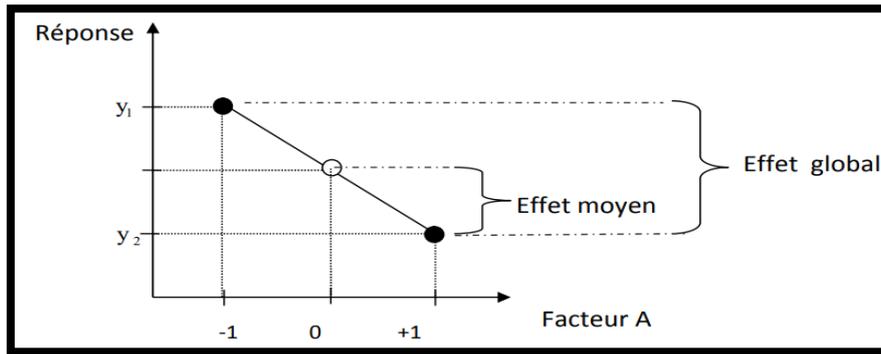


Figure IV.3 : Illustration de l'effet global et de l'effet moyen.

#### D. Variables codées

L'attribution d'une valeur de -1 au niveau bas d'un facteur et de +1 à son niveau haut entraîne des changements significatifs, introduisant de nouvelles variables appelées variables centrées réduites, ou variables codées.

$$Z_j^0 = \frac{Z_j^{max} + Z_j^{min}}{2} \quad j = 1, 2 \dots k \quad IV.2$$

$$\Delta z_j = \frac{Z_j^{max} - Z_j^{min}}{2} \quad IV.3$$

$Z_j^{max}$  : Valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur j ;

$Z_j^{min}$  : Valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur j ;

$Z_j^0$  : Valeur centrale de l'intervalle exprimée en unité courante ;

$\Delta z_j$  : est appelé le pas.

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta z_j} \quad j = 1, 2 \dots k \quad IV.4$$

Cette formule indique le passage des paramètres initiaux aux paramètres centrés diminués et permet également de passer des variables centrées réduites aux variables initiales.

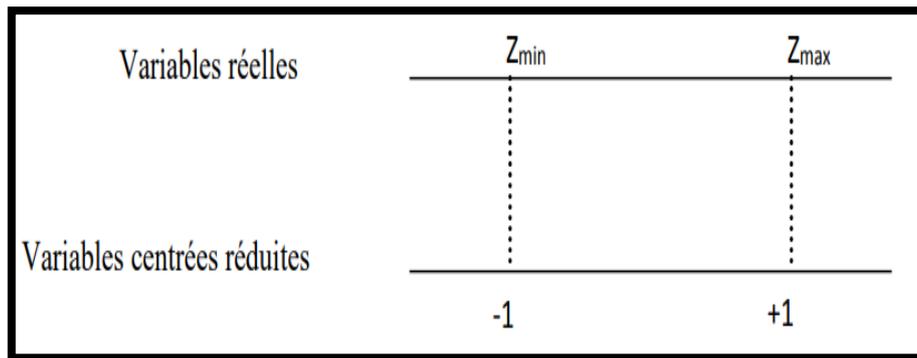


Figure IV.4: Variables centrées réduites.

### E. Réponse et surface de réponse

Dans la recherche expérimentale, l'expérimentateur mesure les réponses pour déterminer les quantités d'intérêt. Cependant, la détermination de ces réponses ne repose pas sur la théorie de la conception expérimentale. Au lieu de cela, une analyse complète des objectifs, des limites et des résultats de l'étude est nécessaire pour déterminer les réponses les plus appropriées. Chaque point du domaine d'étude nécessite une réponse spécifique, et tous les points du domaine d'étude correspondent à un ensemble de réponses qui définissent la surface de réponse.

### F. Plan d'expérimentation

Dans le domaine d'étude, chaque point représente une condition potentielle de fonctionnement qu'un opérateur peut explorer par expérimentation. Ces expériences individuelles constituent l'ensemble des points expérimentaux, qui forment ensemble le plan expérimental.

### G. Matrice d'expérience

Une matrice a été préparée pour décrire les conditions expérimentales qui seront utilisées pour tester les variables réelles, selon le plan expérimental sélectionné. Lorsque vous travaillez avec le modèle du premier degré, les sommets qui définissent le domaine d'étude sont considérés comme les points optimaux pour mener des expériences. Il s'agit alors d'une matrice qui regroupe les niveaux employés par les variables de codage pour les différentes expérimentations réalisées dans le cadre du schéma choisi.

Tableau IV.1 : Matrice d'expériences.

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	y
1 (A)	-1	-1	y <sub>1</sub>
2 (B)	-1	1	y <sub>2</sub>
3 (C)	1	-1	y <sub>3</sub>
4 (D)	1	1	y <sub>4</sub>

**H. Notion d'interaction**

Une interaction existe entre deux facteurs A et B si l'effet de A sur la réponse dépend du niveau de B et inversement.

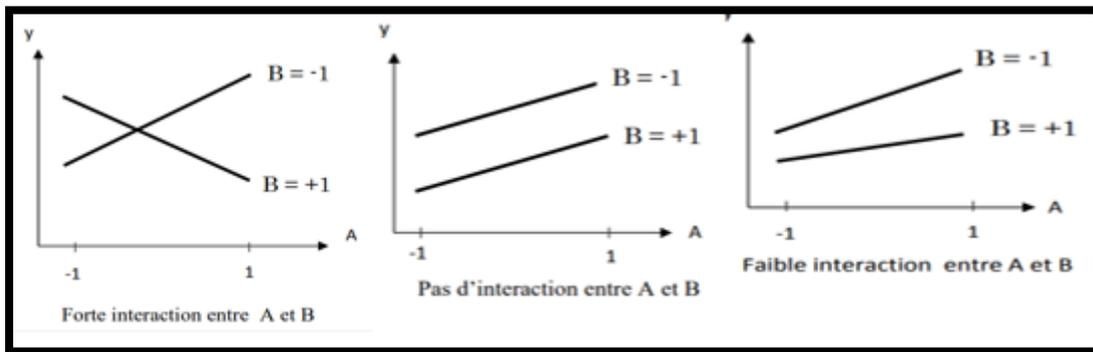


Figure IV.5 : courbes d'interactions.

**IV.3. Modélisation**

**IV.3.1. Principe de modélisation**

Modélisation par les plans d'expériences est une méthode statistique largement utilisée pour mener une étude expérimentale afin de comprendre et de quantifier l'effet d'un ou plusieurs facteurs ou variables sur une ou plusieurs mesures cibles. Le but de la modélisation est de donner un modèle mathématique permettant d'exprimer la grandeur de réponse Y en fonction des quantités x des variables centrées réduites correspondantes aux facteurs étudiés. Dans un plan factoriel à deux niveaux, on suppose que chaque facteur agit linéairement [37].

Le modèle mathématique est :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots \text{ IV. 5}$$

Avec  $\hat{y}$  l'estimé (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale).

$b_0$ : terme constant de l'équation de régression ;

$b_j$ : effets linéaires ;

$b_{jj}$ : effets quadratiques ;

$b_{uj}$ : effets d'interaction ;

Les coefficients de l'équation sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad IV.6$$

N : étendu de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser. Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires à distribution normale  $e_i$  telle que (R. H. Perry's & D. Green , 1984) :

$$y_i = \hat{y}_i + e_i \quad IV.7$$

### IV.3.2. Modèles linéaires du premier degré

Il s'agit de trouver les coefficients de l'équation de régression suivante par la méthode des moindres carrés :

$$\hat{y} = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k \quad IV.8$$

Où  $x_0$  est une variable fictive égale à 1,  $b_0$  la valeur moyenne des réponses. Et comporte  $k+1$  coefficients. Afin de calculer les coefficients du modèle, l'approche la plus efficace consiste à mener  $(k+1)$  expériences à l'aide d'un plan d'expérience. La matrice de calcul X doit servir de référence pour ces tests.

### IV.3.3. Modèle du deuxième degré (Modèles quadratiques)

Ce modèle est conçu pour traduire les effets non-linéaires des diverses variables. Basé sur un modèle linéaire aux interactions limitées à un ordre, il est complété par des termes quadratiques et peut donc être écrit sous la forme:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad IV.9$$

Comportant  $2k+1+k(k-1)/2$  coefficients.

## IV.4. Construction de plans d'expériences

### IV.4.1. Plan factoriel complet a deux niveaux

Le plan factoriel complet à  $k$  facteurs nécessite  $2^k$  expériences. Pour ce faire, les niveaux maximal et minimal du domaine d'étude du facteur sont tous les deux notés  $2^k$ . Il est conçu pour tester simultanément un certain nombre de facteurs indépendants. Chaque facteur ne prend que deux niveaux, ce qui rend les essais faciles à contrôler et réduit les risques de mauvais résultats. La matrice des effets est une matrice  $X$  carrée de rang  $N$  qui satisfait le critère d'Hadamard (stabilité, unicité et existence) [39].

### IV.4.2. Plan fractionnaire à deux niveaux $2n-1$

Examinons, en pratique, comment construire, analyser et interpréter des plans partiels lorsque le nombre  $n$  de facteurs à étudier, les valeurs de 2 niveaux pour chaque facteur, et les réponses à mesurer ont été déterminées, avec la possibilité de ne faisant que la moitié des essais prévus.

- Pour déterminer les couples d'aliases, il est nécessaire de sélectionner l'interaction d'ordre le plus élevé dans la relation de définition.
- Construction de la matrice des contrastes : On utilise la matrice des effets d'un plan complet contenant un facteur de moins que le plan étudié. Seuls sont à modifier les libellés d'en-tête de chaque colonne puisqu'il s'agit d'aliases et non d'actions et d'interactions isolées comme dans un plan complet. Dans un plan  $2^{4-1}$  par exemple comprenant donc 8 essais, on part de la matrice d'un plan complet  $2^3$  (les facteurs sont habituellement désignés par 1, 2, 3 et les interactions par 12, 13,..., 123) ; si on choisit comme relation de définition  $I = +1234$ , on sait que  $4 = 123$ , on remplacera donc l'en tête 123 par 4 et comme on a aussi l'habitude de faire figurer toutes les interactions d'ordre 2 on écrira 12(34) à la place de 12, 13(24) pour 13 et 23(14) au lieu de 23.
- Analyse des contrastes : La colonne des réponses  $y$  mesurées ayant été renseignée à la suite de l'expérimentation, le calcul des contrastes se fait avec la matrice des effets de la même façon que pour un plan complet ; la seule différence est qu'il faut tenir compte dans le calcul du nombre d'essais réellement effectués. Les techniques statistiques pour décider si un contraste peut être considéré comme significatif ou non sont exactement les mêmes que pour les effets vrais d'un plan complet.
- Interprétation: C'est les mêmes principes qui président à l'interprétation des contrastes.

### IV.4.3. Plans composites centrés

Un plan composite centré peut comprendre un plan factoriel ou un plan factoriel fractionnaire avec des points centraux pour vérifier la validité du modèle du premier degré. De plus, un groupe de points axiaux (ou étoiles) est rajouté pour permettre l'estimation de la courbure. Le nombre  $N$ , des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$N = N_f + N_0 + N_\alpha \quad \text{IV. 10}$$

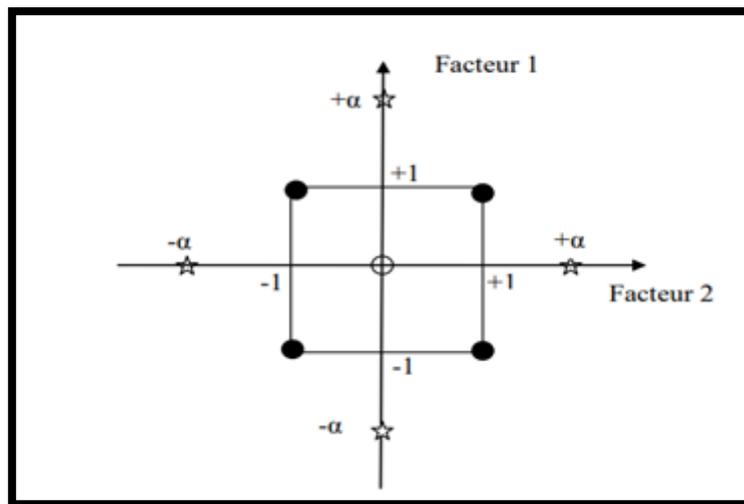
Donc le nombre total d'essais ( $N$ ) à réaliser est la somme de :

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

– $N_0$  les points au centre.

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

Avec  $\alpha$  la distance du centre du plan à un point en étoile est appelé « bras de l'étoile ».



**Figure IV.6 :** Illustration d'un plan composite à 2 facteurs : les points des plans factoriels : les points en «étoile», les points au centre

Dans un plan composite centré le nombre total d'essais est réduit chaque et facteur est étudié sur 5 niveaux ce qui le rend très économique. Ils permettent une modélisation séquentielle, l'expérimentateur peut choisir les valeurs de  $\alpha$  et de  $N_0$  pour obtenir :

• **Un plan isovariant par rotation (plan rotatable)**

Dans ce cas, les points du plan composite doivent être positionnés en étoile à une distance égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotatabilité «  $\alpha$  » qui est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = N_f^{1/4} \text{ IV. 11}$$

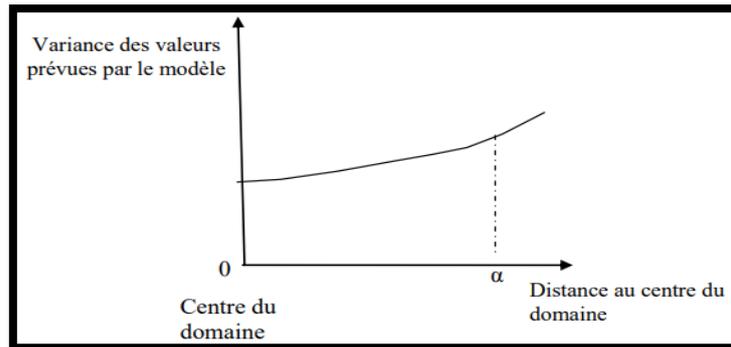


Figure IV.7 : Plan isovariant par rotation.

• **Critère de précision uniforme**

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine.

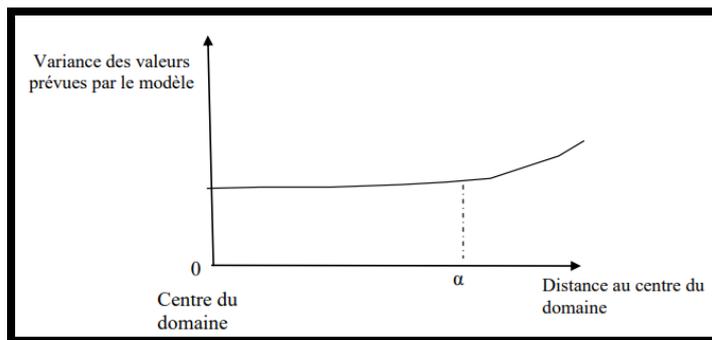


Figure IV.8 : Plan de précision uniforme.

• **Critère quasi-orthogonalité (presque orthogonalité ou pseudo orthogonalité)**

Pour s'assurer que le critère d'orthogonalité est respecté, il est important d'examiner la matrice  $[X^T \cdot X]$ . Lorsqu'il s'agit de plans composites centrés, la sous-matrice résultante est diagonale si les termes constants et carrés de la première ligne et colonne de la matrice  $[X^T \cdot X]$  sont éliminés. Cela se produit lorsque  $\alpha$  satisfait la condition suivante :

$$\alpha = \left( \frac{n_f(\sqrt{N}-\sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ avec } N_0 \geq 1 \text{ IV.12}$$

**Tableau IV.2** : Valeurs de  $\alpha$  et  $N_0$  selon la propriété recherchée pour le plan composite centré.

k	Nombre de facteurs k	2	3	4	5	5	6	6
$N_f$	$2^k$ ou $2^{k-1}$	4	8	16	32	16	64	32
$N_\alpha$	$2^k$	4	6	8	10	10	12	12
$N_0$	Isovariance par rotation	$\geq 1$						
	Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	Quasi-orthogonalité	8	9	12	17	10	24	15
A		1.41	1.68	2	2.38	2	2.83	2.38

### IV.5. Analyse statistique des résultats

Une série de tests statistiques attend le modèle pour déterminer sa qualité. L'analyse vise à déterminer la qualité descriptive du modèle en étudiant le tableau d'analyse de variance (en abrégé par le terme anglais ANOVA).

#### IV.5.1. Analyse de la variance

L'analyse de la variance repose entièrement sur l'équation écrite sous forme matricielle [40]:

$$Y^t Y = \hat{B}^t X^t Y + E^t E = \hat{Y}^t \hat{Y} + E^t E \text{ IV.13}$$

Telle que  $Y^t Y$  représente la somme des carrés totaux, appelé aussi la somme des carrés des réponses mesurées (SCRM). Et  $\hat{B}^t X^t Y$  représente la somme des carrés due à la régression appelée SCRC. Plus la SCRC est proche de la SCRM, plus le modèle explique les réponses mesurées.  $E^t E$  représente la somme des carrés des erreurs (SCE) et  $\hat{Y}$  est le vecteur des réponses prédites par le modèle [41].

### IV.5.2. Test de signification des coefficients

Le test de Student nous permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation de régression, pour ce faire, la statistique  $t_j$  qui dépend de l'estimation de son écart quadratique moyen  $S_{bj}$  est alors calculée :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad IV.14$$

L'hypothèse nulle ( $H_0$ ) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls [35]. Pour un niveau de signification  $\alpha$  et un nombre de degrés de liberté  $f(n_0-1)$ , la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de  $t_\alpha$  ( $f = n_0-1$ ).

Si :

- $t_j > t_\alpha(f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté.
- $t_j < t_\alpha(f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté.

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque  $\alpha$  et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [36].

L'écart quadratique moyen  $S_{bj}$  est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad IV.15$$

$S_{rep}$  est la variance de reproductibilité, indispensable pour estimer la signification des coefficients elle est défini par :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_1^{N_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{(N_0 - 1)} \quad IV.16$$

$\bar{y}_0$  est la moyenne des réponses mesurées au centre donnée par :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_1^{N_0} y_{0i}}{N_0} \quad IV.17$$

$y_{0i}$  représente la réponse au centre du domaine et  $N_0$  Le nombre de points au centre du domaine.

### IV.5.3. Test de validation du modèle

Le test de Fisher nous permet de vérifier la validité du modèle mais 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. Le test de Fisher consiste à comparer la variance résiduelle  $S_{res}^2$  avec le nombre de degrés de liberté ( $N - l$ ) à la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$  ( $l$  étant le nombre de coefficients significatifs) [36].

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=0}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)}{n_0 - 1} \quad IV.18$$

La variance résiduelle  $S_{res}^2$  est aussi estimée par :

$$S_{res}^2 = \frac{E^t E}{N - P} \quad IV.19$$

La valeur de F est calculée comme telle :

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2} \quad IV.20$$

Si  $F < F(0,95 ; -l, n_0 - 1)$ , alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais. Ce résultat signifie que la part des variations de  $y$  non expliquée par le modèle est aléatoire [42].

### IV.5.4. Test de signification globale de la régression

Pour un modèle sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. On calcule F de Fisher par la formule suivante :

$$F = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y}}{E^t E} \times \frac{N - P}{P} \quad IV.21$$

Si  $F > F_{tabulé}$  cela signifie que la proportion de la variance de la réponse expliquée par la régression est significativement supérieure à la proportion de la variance de la réponse

causée par la variation aléatoire. Dans ce cas, les régressions sont considérées comme globalement significatives.

### IV.5.5. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\hat{Y}^t \hat{Y} - \bar{Y}^t \bar{Y}}{Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y}} \quad IV.22$$

Avec  $\bar{Y}$  la moyenne des réponses mesurées et  $(Y^t Y - \bar{Y}^t \bar{Y})$  est la somme des réponses mesurées corrigées de la moyenne notée SCRM.

Si l'échantillon est limité, il est essentiel de corriger l'erreur systématique. Plus le nombre de degrés de liberté de l'échantillon  $f = N - l$  est faible, plus l'estimation de la force de la relation par le coefficient de corrélation multiple sera exagérée. La formule de correction est :

$$R_{ajusté}^2 = 1 - \frac{S^2}{V(SCRM_m)} \quad IV.23$$

$S^2$  est l'estimateur des erreurs qui est minimal quand  $R_{ajusté}^2$  est maximal telle que :

$$S^2 = \frac{SCE}{N - P} \quad IV.24$$

Et  $V(SCRM_m)$  la variance des écarts à la moyenne :

$$V(SCRM_m) = \frac{SCRM_m}{N - 1} \quad IV.25$$

## IV.6. Optimisation

### IV.6.1. Définition

L'optimisation consiste à répondre aux spécifications requises, tout en respectant simultanément les paramètres de fonctionnement optimaux du système. Des modèles mathématiques peuvent être utilisés pour prédire les réponses ou identifier les conditions expérimentales qui conduisent au résultat le plus favorable. Cependant, une analyse approfondie des objectifs, des limites et des phénomènes examinés est nécessaire pour arriver à la ou aux bonnes solutions.

**IV.6.2. Tracé des isoreponses**

Les isoréponses, ou courbes de niveau de la surface de réponse, sont des points sur un graphique où  $\hat{y} = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  reste constant. Cette surface est une représentation tridimensionnelle d'un modèle. Dans le plan  $x_1, x_2$ , pour un modèle du premier degré, les isoréponses sont des droites parallèles, alors que pour un modèle du second degré, elles forment des ellipses ou des hyperboles.

Connaître les isoreponses aide à identifier les conditions optimales dans le domaine d'étude et à déterminer le domaine expérimental où la réponse répond à des exigences spécifiques. Ces courbes sont particulièrement utiles pour identifier la région où la réponse satisfait à une spécification donnée.

*Chapitre V*  
*Mise en œuvre*  
*expérimentale*

## Introduction

Dans ce chapitre, on se propose d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir la méthodologie employée pour la réalisation de nos expériences, la caractérisation de notre adsorbant, la préparation de nos solutions ainsi que la technique de mesure employée.

### V.1. Caractéristiques du charbon actif utilisé

Le charbon actif utilisé dans nos expériences est un charbon actif industriel UP07 fourni par l'entreprise nationale des corps gras de Bejaia. Son analyse dimensionnelle et sa préparation ont été réalisées dans une étude antérieure [24].

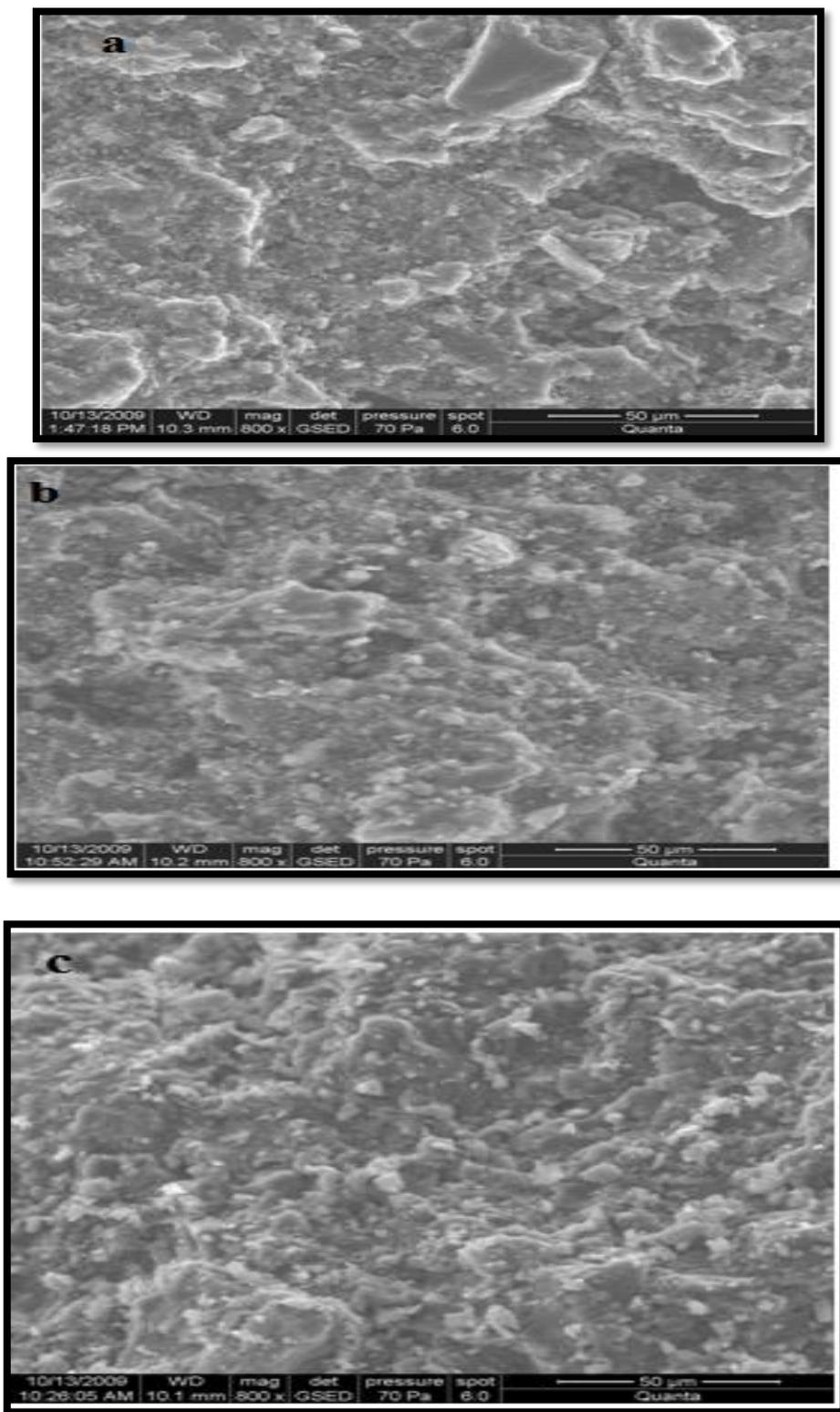
**Tableau V.1** : Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé.

Granulométrie (mm)	0.405	0.605	0.805
Caractéristiques			
Taux d'humidité %	2.05	1.5	0.9
Masse volumique réelle (g.cm <sup>-3</sup> )	1.425	1.355	1.317
Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	0.405	0.430	0.434
Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	1.767	1.587	1.545
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	807.341	772.669	718.002
Porosité %	71.57	68.26	67.04

#### V.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Une étude structurale des différentes granulométries du charbon actif a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats de l'analyse sont représentés sous forme de micrographies.

Les micrographies (V-1 à V-3) montrent que l'ensemble de la surface des cinq granulométries est hétérogène. Sur ces photos, on observe aussi une porosité assez développées et que les pores sont de différentes tailles et de formes [24].



**Figure V.1** : Observation au MEB du charbon actif : (a)  $dp=0.405\text{mm}$ , (b)  $dp=0.605\text{mm}$  ;  
(c)  $dp=0.805\text{mm}$

### V.1.2. Mise en évidence des propriétés acides par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface acides du charbon actif est effectué selon le protocole établi en annexe A. A partir des courbes de titrages, on déduit par la classification de Boehm, le type de site présent sur le charbon actif utilisé (tableau IV-2)

**Tableau V-2:** Concentration des groupes acides et basiques de surface sur le charbon actif ainsi que son pH.

Groupements	Carboxyliques	Lactoniques	Phénoliques	Carbonyles	Basiques
Concentration (méq/g)	$5.46 \times 10^{-4}$	$3.05 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$
<b>pH</b>	<b>7.33</b>				

On remarque que la quantité des groupements acides et basiques présents sur le charbon actif est en accord avec la valeur du pH [43].

### V.2. Préparation des solutions

Le phénol utilisé est sous forme cristalline à 99.5 % de pureté, il est commercialisé par analytical grade chemical. Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau distillée acidulée à pH =3 avec l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A la fin de chaque expérience, la solution est filtrée et le suivi des concentrations finales est effectué par la mesure de l'absorbance correspondant à une longueur d'onde maximale ( $\lambda=270\text{nm}$ ) à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible Optizen 3220.

### V.3. mode opératoire

Plusieurs paramètres influent la diffusion du phénol lors de son adsorption sur le charbon actif. Dans ce présent travail nous avons choisi d'étudier l'influence simultanée de la température (T), du diamètre des particules de charbon actif (dp), de la concentration initiale en phénol (ph), de celle de la suspension en charbon actif (AC). Comme le nombre de paramètres à varier est important, nous avons opté pour un plan fractionnaire, ce qui réduira le nombre d'expériences à réaliser.

Le pH de la solution et le volume réactionnel sont gardés constants durant toutes les expériences réalisées dans ce travail et égaux respectivement à 3 et à un (1) litre.

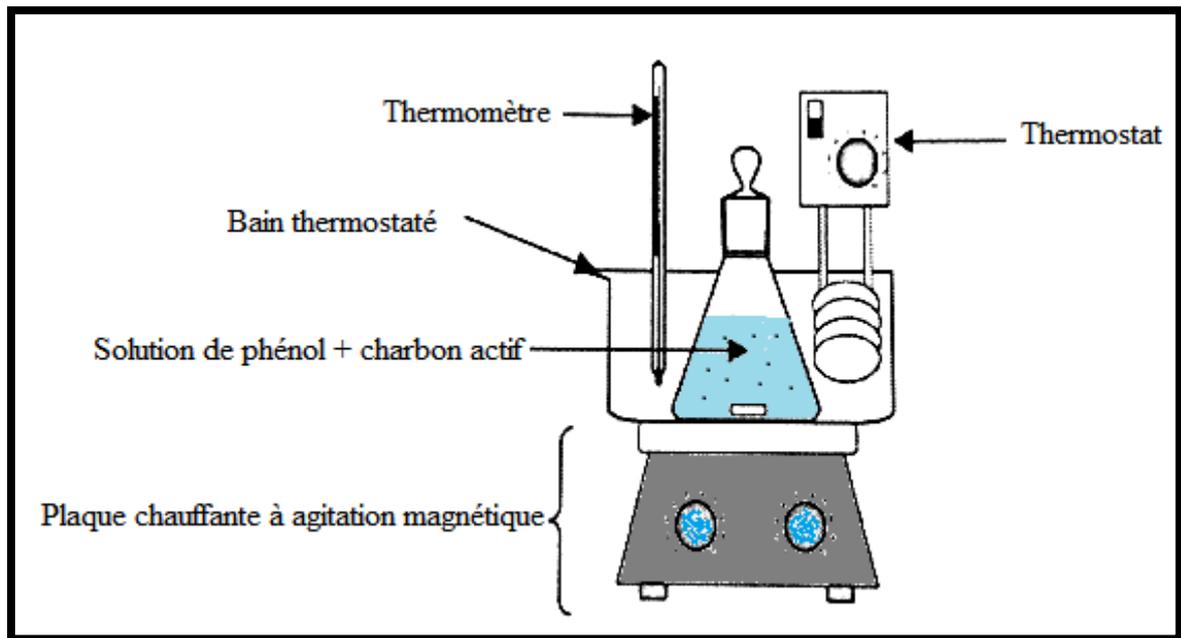


Figure V-2 : Dispositif expérimental

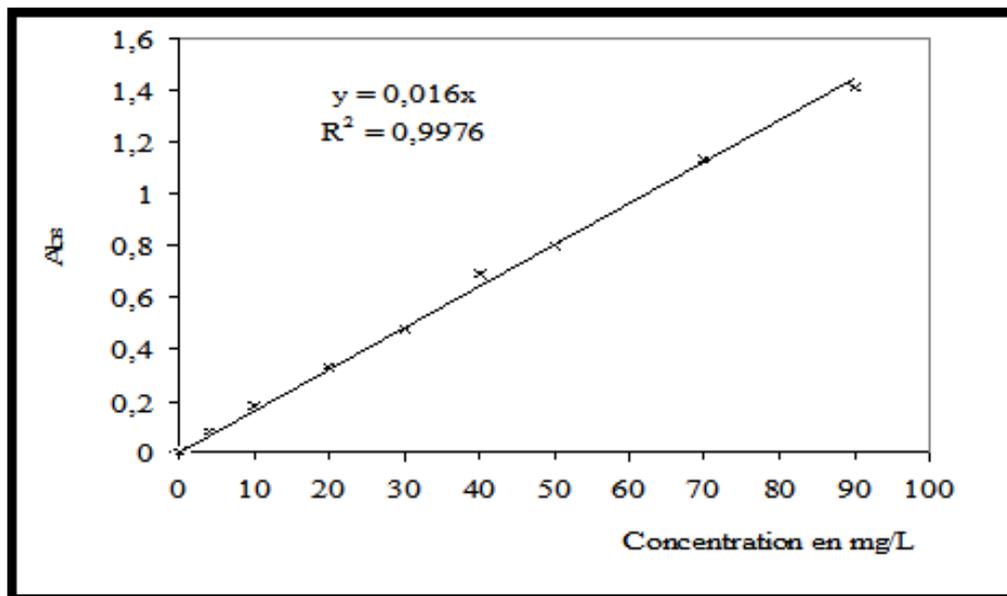


Figure IV.3 : Courbe d'élouage du phénol à une longueur d'onde égale à 270 nm.

*Chapitre VI*  
*Calcul du plan*  
*d'expériences et*  
*exploitation du modèle*

## Introduction

La recherche de l'équation du modèle qui approche le mieux le procédé d'adsorption dans le réacteur batch est réalisée d'une manière séquentielle. Cinq paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la réponse (diffusivité apparente) sont retenus pour cette étude.

Un modèle du premier degré avec interactions est postulé. Le plan fractionnaire associé prévoit seize (ou  $2^{5-1}$ ) expériences.

### VI.1. Programmation des essais

- **Choix des facteurs**

Les facteurs retenus dans cette étude sont (voir tableau VI-1) :

**Tableau VI.1** : Domaine d'étude.

Paramètres opératoires	Notation des alias	Abréviation	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
Température (°C)	A	T	25	30	35
Diamètre moyen des particules (mm)	B	dp	0.405	0.605	0.805
Concentration en charbon actif ( $\text{g} \cdot \ell^{-1}$ )	C	AC	1	1.5	2
Vitesse d'agitation (tours/min)	D	w	500	750	1000
Concentration initiale en phénol ( $\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ )	E	ph	20	25	30

- **Choix de la réponse**

La réponse à modéliser est le coefficient de diffusivité apparent ( $De$ ) du phénol sur le charbon actif défini par :

$$De = \frac{\pi}{t} \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \left( \frac{d_p}{12} \right)^2 = \frac{\pi}{t} \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \left( \frac{R_a}{6} \right)^2 \quad (\text{VI. 1})$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{VI. 2})$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{VI. 3})$$

$C_t$  et  $C_e$  : les concentrations résiduelles de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  et à l'équilibre.

$C_0$  : la concentration initiale de la solution ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

$V$  : le volume de la solution ( $\ell$ ).

$m$  : la quantité d'adsorbant en solution ( $\text{g}$ ).

$R_a$  : rayon des particules du charbon actif ( $d_p$  leur diamètre) ( $\text{m}$ )

- **Choix du plan expérimental**

Le plan choisi est un plan fractionnaire à deux niveaux  $2^{5-1}$ . Le nombre de point au centre est :  $N_0=5$ , chaque expérience est répétée deux fois. Pour la valeur de ( $De$ ) nous avons pris la moyenne des deux essais pour chaque expérience du plan factoriel.

- **Structure des alias**

Un plan fractionnaire à deux niveaux peut être défini à partir de son générateur d'alias.

La notation suivante, équation (V-21) indique que le 5<sup>ème</sup> facteur va être aliasé avec l'interaction quadruple. Comme hypothèse : effet d'interaction 1234 est négligeable.

Nous avons alors :

$$E = ABCDE \Rightarrow I = ABCDE \text{ (VI.4)}$$

I : est générateur d'allias.

**Tableau VI.2 : Structure des allias**

I=ABCD E	A=BCD E	B=ACD E	C=ABD E	D= ABCE	E=ABC D	AB=CD E	AC=BD E
AD =BCE	AE = BCD	BC = ADE	BD =ACE	BE = ACD	CD =ABE	CE =ABD	DE =ABC

### VI.2. Calcul du plan fractionnaire

Le traitement des résultats et le calcul du plan sont effectués en utilisant le logiciel Minitab1.7. La matrice des expériences avec les valeurs réelles est donnée dans le tableau VI.2

**Tableau VI.2 : Matrice des expériences.**

N° expérienc e	T (°C)	dp (mm)	AC (g/l)	w (trs/min)	Ph (mg/l )	De×10 <sup>12</sup> expériment al (m <sup>2</sup> /s)	De×10 <sup>12</sup> prédit (m <sup>2</sup> /s)	Erreur relative %
1	25	0,405	2,0	1000	30	2,059	2,070	0.530
2	35	0,805	2,0	500	20	7,828	7,688	1.78
3	35	0,405	2,0	1000	20	3,046	3,058	0.392
4	35	0,805	1,0	1000	20	5,550	5,530	0.360
5	30	0,605	1,5	750	25	2,995	3,001	0.199
6	30	0,605	1,5	750	25	2,718	2,788	2.510
7	25	0,805	1,0	500	20	1,793	1,780	0.720
8	35	0,805	2,0	1000	30	5,752	5,754	2.642
9	25	0,805	1,0	1000	30	3,038	3,021	0.561

10	25	0,405	2,0	500	20	1,691	1,684	0.414
11	35	0,805	1,0	500	30	2,140	2,131	0.420
12	30	0,605	1,5	750	25	2,733	2,698	1.281
13	35	0,405	1,0	500	20	1,193	1,201	0.666
14	30	0,605	1,5	750	25	2,955	3.001	1.533
15	35	0,405	2,0	500	30	1,699	1,701	0.118
16	25	0,405	1,0	500	30	1,406	1,399	0.498
17	25	0,805	2,0	1000	20	3,693	3,700	0.189
18	35	0,405	1,0	1000	30	2,180	2,121	2.782
19	25	0,805	2,0	500	30	4,652	4,599	1.139
20	30	0,605	1,5	750	25	2,947	3.002	1.832
21	25	0,405	1,0	1000	20	1,691	1,687	0.236

En observant les valeurs du tableau VI.2, on remarque que les valeurs de la diffusivité prédites par le modèle sont très proches de celles expérimentales et que l'erreur relative est inférieure à 3%.

### VI.3. Analyse de la variance

L'analyse de la variance est utilisée pour vérifier l'adéquation de l'équation de régression. Pour cela, il est nécessaire de réaliser le test de Fisher-Snedecor.

Le tableau VI.3 présente l'analyse de la variance. On remarque que tous les coefficients principaux sont significatifs ( $P\text{-Value} < 0,05$ ). Concernant les intégrations d'ordre 2, observe que l'interaction reliant la vitesse d'agitation et la concentration en phénol ( $w*ph$ ) n'est pas significative ( $P\text{-value} = 0063 > 005$ ) ; il est de même pour celle reliant la concentration en charbon actif et celle en phénol ( $AC*ph$ ) ( $P\text{-value} = 0154 > 005$ ) ainsi ces deux interactions seront exclues du modèle. La figure VI.1 des diagrammes de pareto vient appuyer les résultats du tableau VI.3, elle nous indique que les coefficients relatifs aux termes d'interaction : ( $AC.ph$ ) et ( $w.ph$ ) dont la valeur est inférieure à 2,78 sont non significatifs et donc éliminés du modèle. Comme elle nous montre également que l'interaction la plus importante est ( $dp$ ) suivi de ( $AC$ ) et de ( $T$ ).

Tableau V.3 : Analyse de la variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	16	53,7923	3.3621	190.34	0.000
Linear	5	37,9614	7.5923	429.85	0.000
T	1	5,1359	7.1359	290.77	0.000
dp	1	22,9944	22.9944	1301.86	0.000
AC	1	7,7409	7.7409	438.26	0.000
w	1	1,1594	1.1594	65.64	0.001
ph	1	0,9307	0.9307	52.70	0.002
2 way interactions	10	15,6788	1.5679	88.77	0.000
T*dp		2,6593	2.6593	150.56	0.000
T*AC	1	0,4883	0.4883	27.64	0.006
T*w	1	0,3688	0.3688	20.88	0.010
T*ph	1	4,4447	4.4447	251.64	0.000
dp*AC	1	3,1320	3.1320	177.32	0.000
dp*w	1	0,1737	0.1737	9.83	0.035
dp*ph	1	0,6827	0.6827	38.65	0.003
AC*w	1	3,5598	3.5598	201.54	0.000
AC*ph	1	0,0544	0.0544	3.08	0.154
w*ph	1	0,1151	0.1151	6.52	0.063
Lack-of-Fit	14	0,1521	0.1521	8.61	0.196

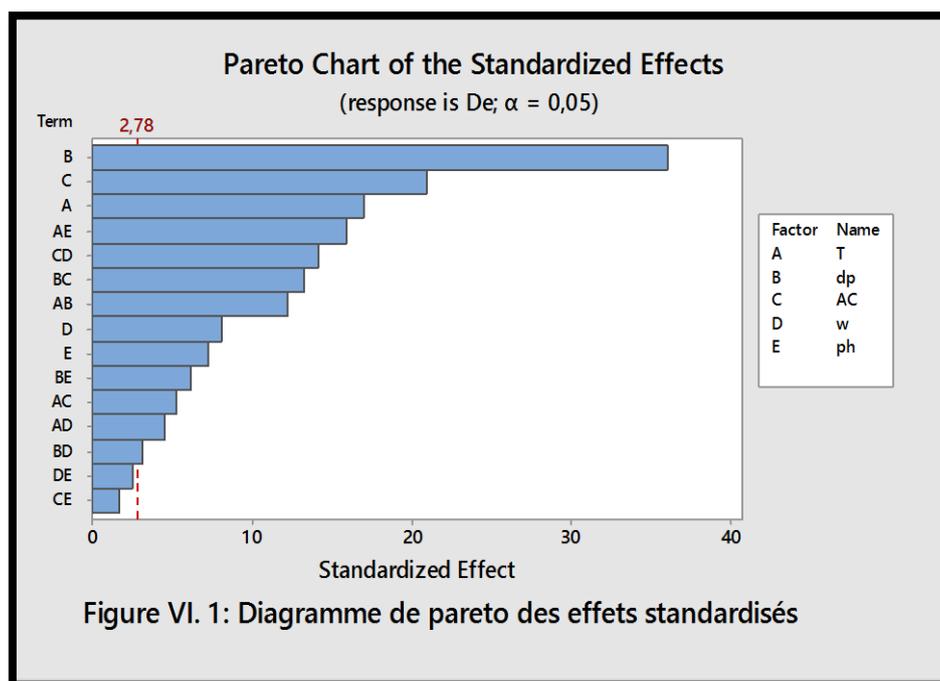


Tableau VI.4 : Coefficients codés du modèle

	Effet	coefficient	T-Value	P-Value
Terme constant		3.0694	92.38	0.000
T	1.1331	0.5666	17.05	0.000
Dp	2.3976	1.1988	36.08	0.000
AC	1.3911	0.6956	20.93	0.000
W	0.5384	0.2692	8.10	0.001
Ph	-0.4824	-0.2412	-7.26	0.002
T*dp	0.8154	0.4077	12.27	0.000
T*AC	0.3494	0.1747	5.26	0.006
T*w	0.3036	0.1518	4.57	0.010
T*ph	-1.0541	-0.5271	-15.86	0.000
dp*AC	0.8849	0.4424	13.32	0.000
dp*w	-0.2084	-0.1042	-3.14	0.035
dp*ph	-0.4731	-0.2066	-6.22	0.003
AC*w	-0.9434	-0.4717	-14.20	0.000
AC*ph	-0.1166	-0.0583	-1.76	0.154
w*ph	0.1696	0.0848	2.55	0.063

Sur le tableau VI.4, on observe que la diffusivité estimée par le modèle est de 3.0694 m<sup>2</sup>/s elle est égale à la valeur moyenne des diffusivités (moyenne des essais au centre).

La valeur P due au manque d'ajustement ( $p = 0,196 > 0,05$ ) indique que le modèle n'a pas de biais ou que la variation inexpliquée par le modèle peut être considérée comme aléatoire (les graphiques résiduels non représentés ici indiquent que toutes les erreurs sont distribuées de manière aléatoire). La valeur du coefficient de corrélation est de 99,87% et celui ajusté est de 99,34%, on peut affirmer qu'approximativement 99.87 % des variations de la réponse sont expliquées par le modèle en outre 99.34% peuvent être prédites par le modèle.

La régression est alors très significatif (Valeur de  $p = 0,05$ ), ce qui signifie que les variations de réponse observées s'expliquent principalement par l'équation de régression en unités non codées :

$$\begin{aligned} De = & -12,08 + 0,1978 T - 6,15 dp + 0,031 AC + 0,00266 w + 0,6933 ph \\ & + 0,4077 Tdp \\ & + 0,0699 T.AC + 0,000121 T.w - 0,02108 Tph + 4,424 dp.AC - 0,002084 dp.w \\ & - 0,2066 dp.ph - 0,003774 AC.w \quad (VI.5) \end{aligned}$$

## VI.4. Etude des effets principaux et d'interactions

### VI.4.1. Effets principaux

Selon le diagramme de pareto (figure VI.1) et le tableau V.4 (colonne des effets) et la figure V.4, on constate que le diamètre des particules (dp) a le plus grand effet suivi de la concentration en charbon actif (AC), parmi les effets principaux c'est la concentration en phénol qui a le plus faible. La figure V.3 nous renseigne sur les variations de la diffusivité De par rapport à chacune des variables, on voit clairement que l'effet de la granulométrie est le plus important.

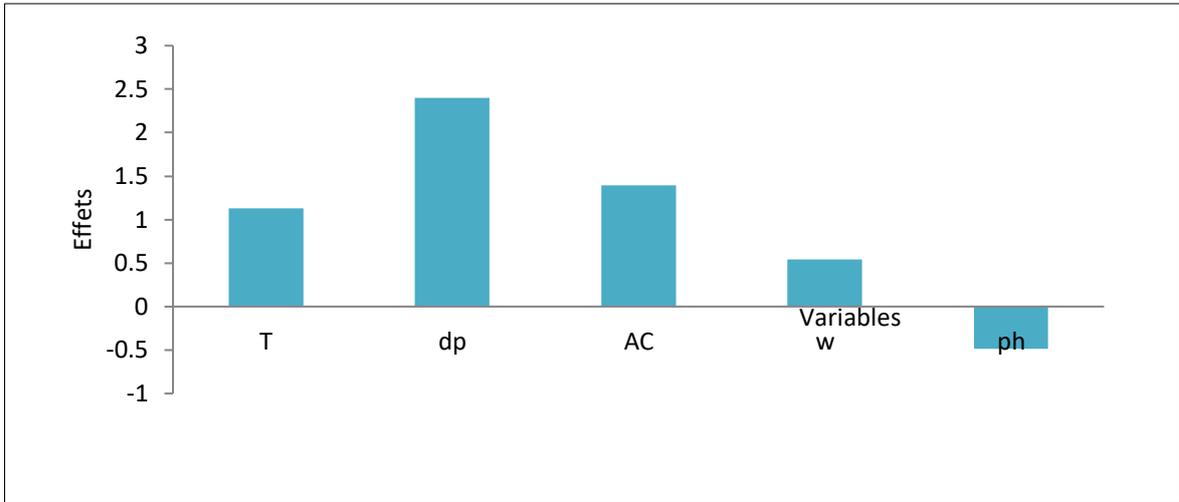


Figure VI.2 : Effet des effets principaux variables

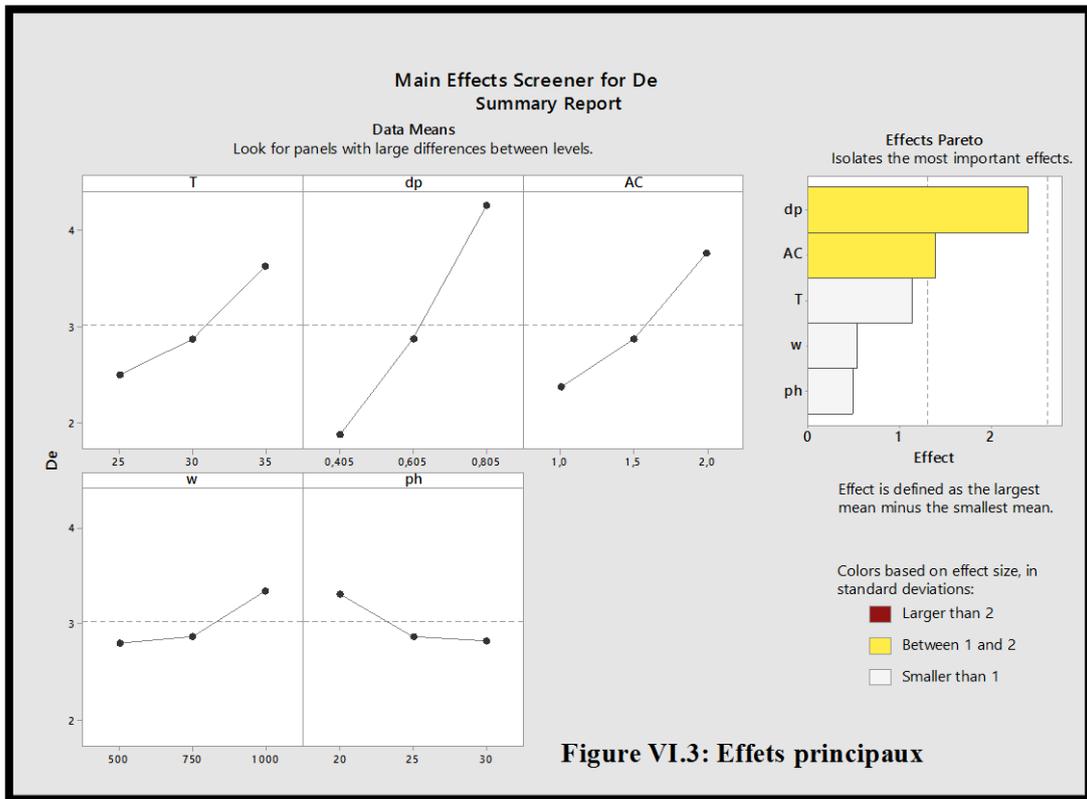


Figure VI.3: Effets principaux

Figure VI.3, les tracés de l'influence de chaque variable sur la diffusivité  $De$  montre que la température favorise la diffusivité du phénol et cela en diminuant sa viscosité ce qui favorise une meilleure mobilité de ses molécules.

Dans l'équation VI.1, on remarque que la diffusivité  $De$  est proportionnelle au diamètre des particules du charbon effectivement sur ce graphe on remarque que la diffusivité augmente quand le diamètre des particules augmente.

Une agitation modérée favorise le contact entre les particules et les molécules de phénol ainsi leur diffusivité. Si la quantité de charbon augmente la surface de contact augmente aussi et la diffusivité sera meilleure. Par contre si concentration en phénol augmente les molécules de phénol seront nombreuses donc se bousculent pour diffuser sur les particules de charbon, donc la diffusivité  $D_e$  diminue.

#### VI.4.2. Effets des interactions

Les interactions vitesse d'agitation-concentration en phénol ( $w^*ph$ ) et concentration en charbon actif-concentration en phénol ( $AC^*ph$ ) ne sont pas représentatives donc éliminées de l'équation finale du modèle. Parmi les interactions qui figurent dans l'équation, la plus importante est température – concentration en phénol ( $T^*ph$ ) suivie de concentration en charbon – vitesse d'agitation ( $AC^*w$ ) (voir diagramme de pareto et figure VI.5).

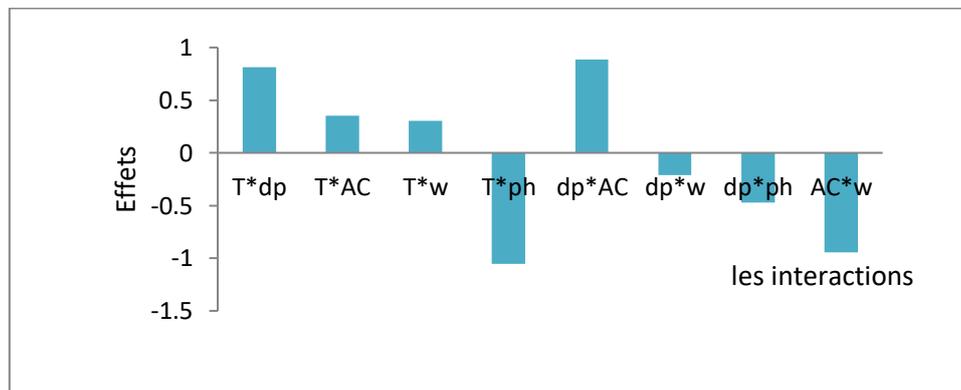
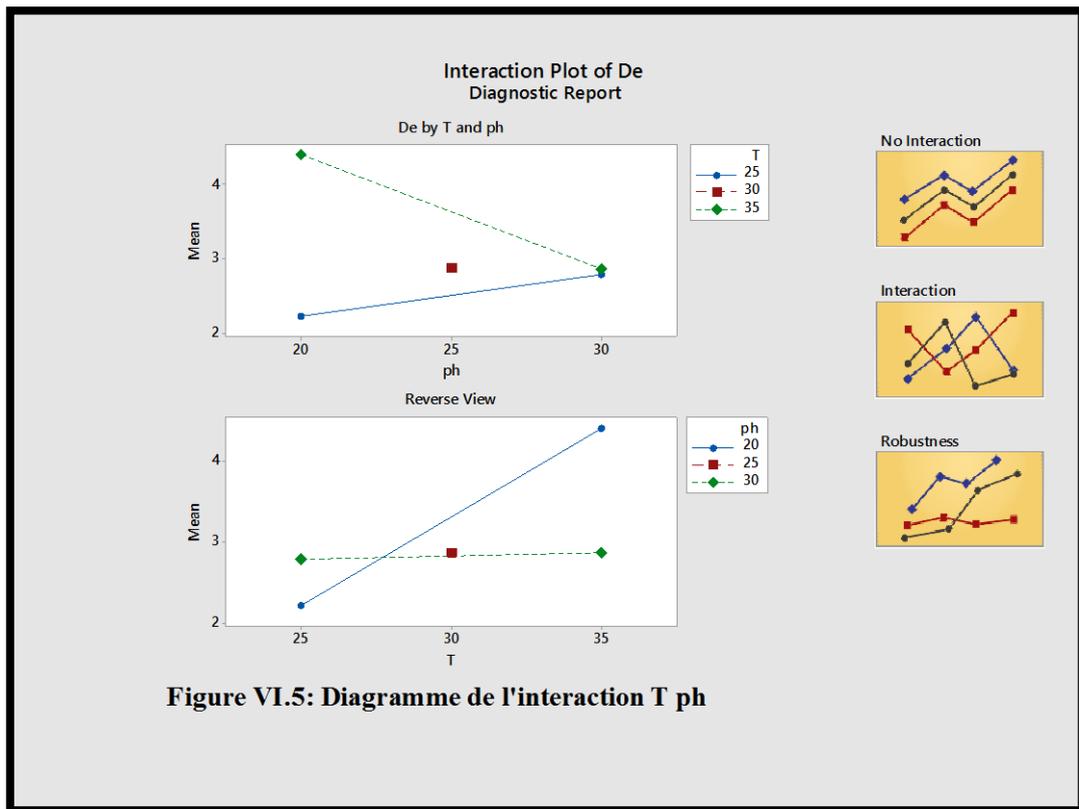


Figure VI.4 : Effets des interactions

Sur le graphe VI.5, les deux lignes ne sont pas parallèles et se coupent entre elles donc effectivement l'interaction ( $T^*ph$ ), est très forte.

En observant les figures VI.4 et VI.5, on remarque que l'effet de l'interaction  $T^*ph$  est négatif cela veut dire que malgré que la température favorise la diffusion du phénol sur le charbon mais une fois associée avec la concentration en phénol c'est cette dernière qui l'emporte. Encore malgré que deux paramètres sont favorables à la diffusion leur association peut produire l'effet inverse c'est le cas de l'interaction  $AC^*w$ .



## VI.5. Optimisation

### VI.5.1. Courbes isoréponses et surfaces de réponses

Sur les figures VI.6 (a et b) on remarque que dans l'intervalle des paramètres choisis, la plus grande valeur de De ( $5 \times 10^{-12} < De < 6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) est obtenue pour un grand diamètre et une température élevée.

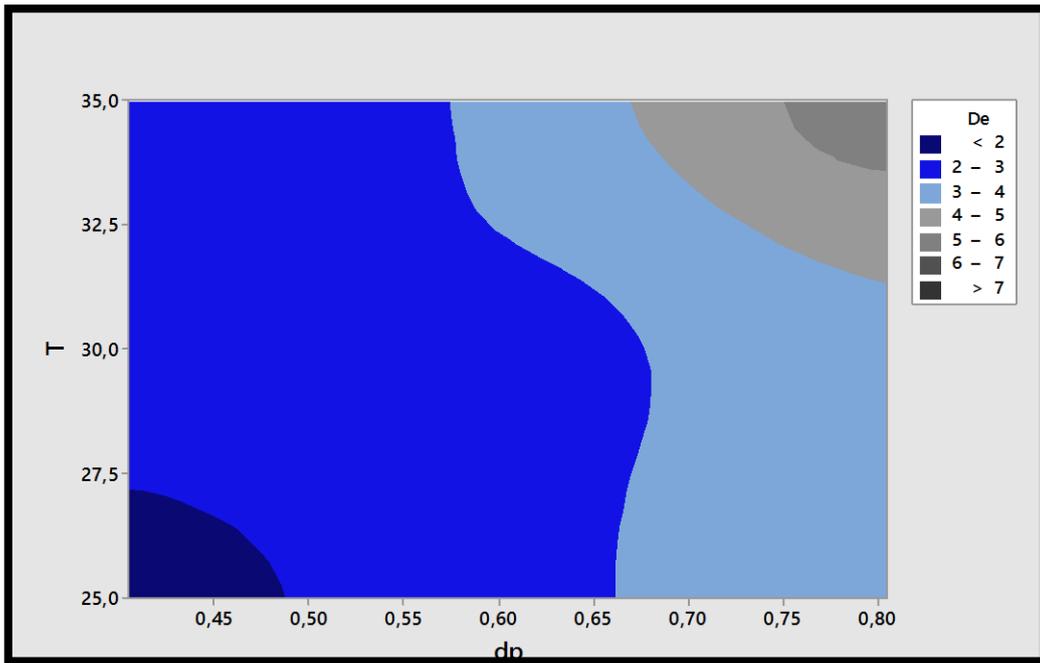


Figure VI.6(a) :Lignes de réponses de  $De$  en fonction de  $T$  et  $dp$

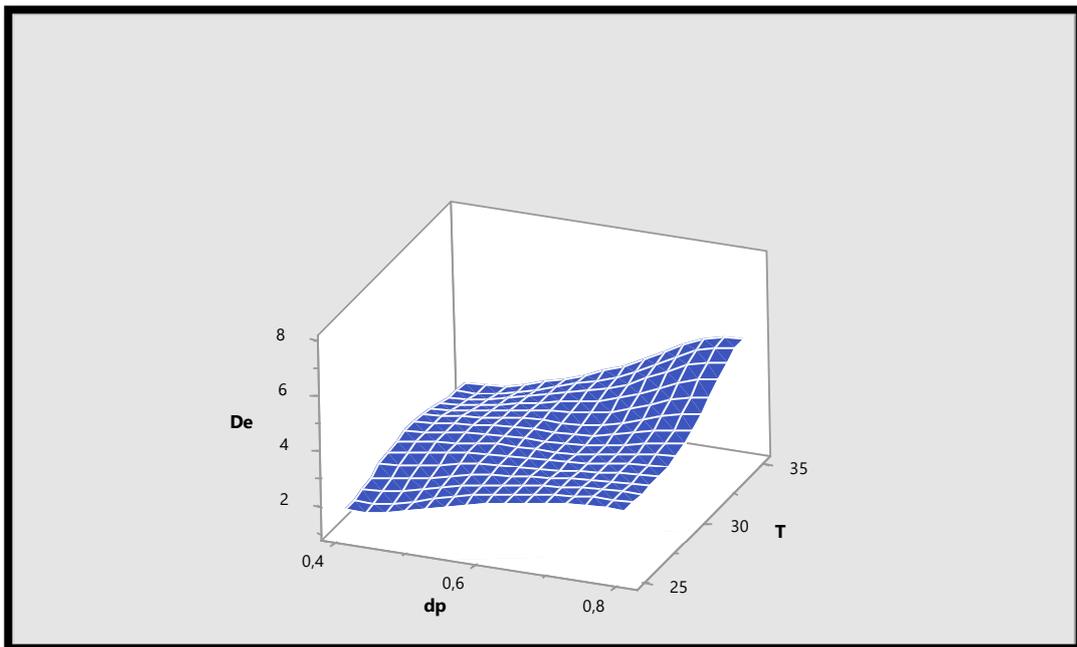


Figure VI.6 (b) : Surface de reponse  $De$  en fonction de  $T$  et  $dp$

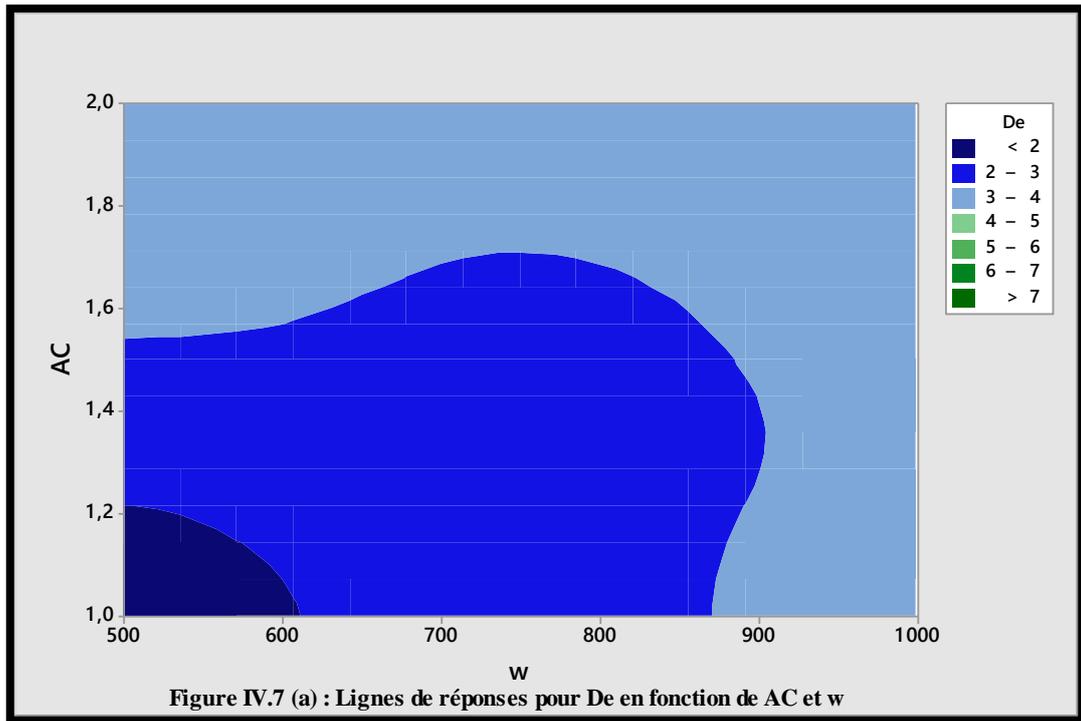


Figure IV.7 (a) : Lignes de réponses pour De en fonction de AC et w

Dans le cas des figures VI .7 (a et b) la valeur maximale de De atteinte est comprise entre  $3 \times 10^{-12}$  et  $4 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s et cela pour une concentration en charbon égale à 1.55g/L et une agitation de l'ordre de 877trs/min.

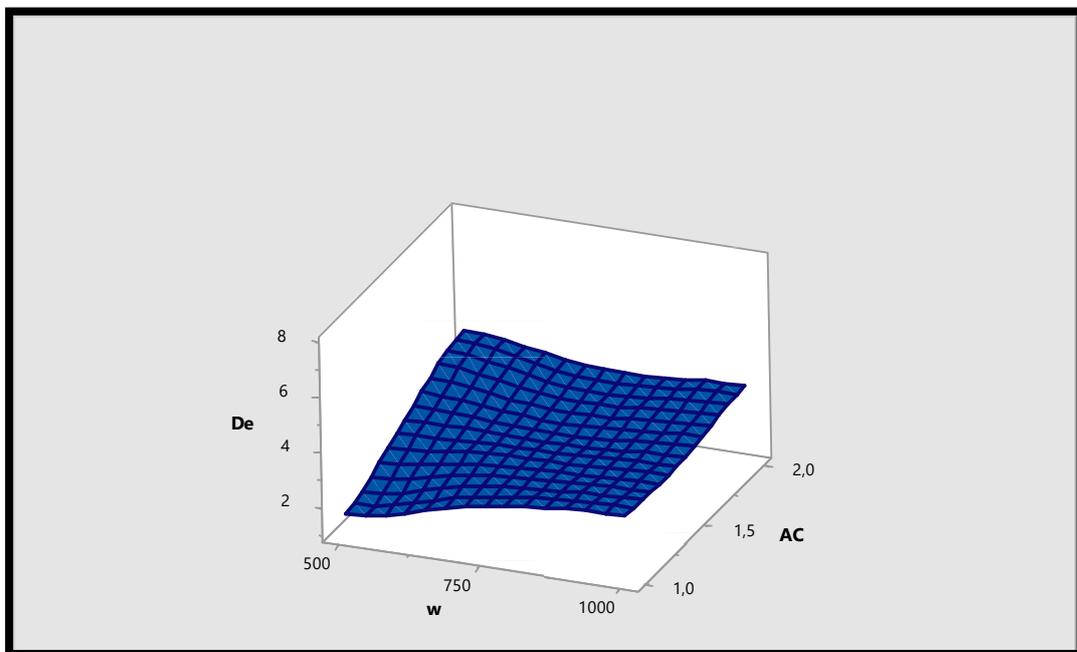


Figure VI.7(b) : Surface de réponse De en fonction de w et AC

Les figures VI.8 (a et b) nous montre que la meilleure valeur est obtenue pour un diamètre des particules maximal et une concentration en phénol ne dépassant pas 23mg/L

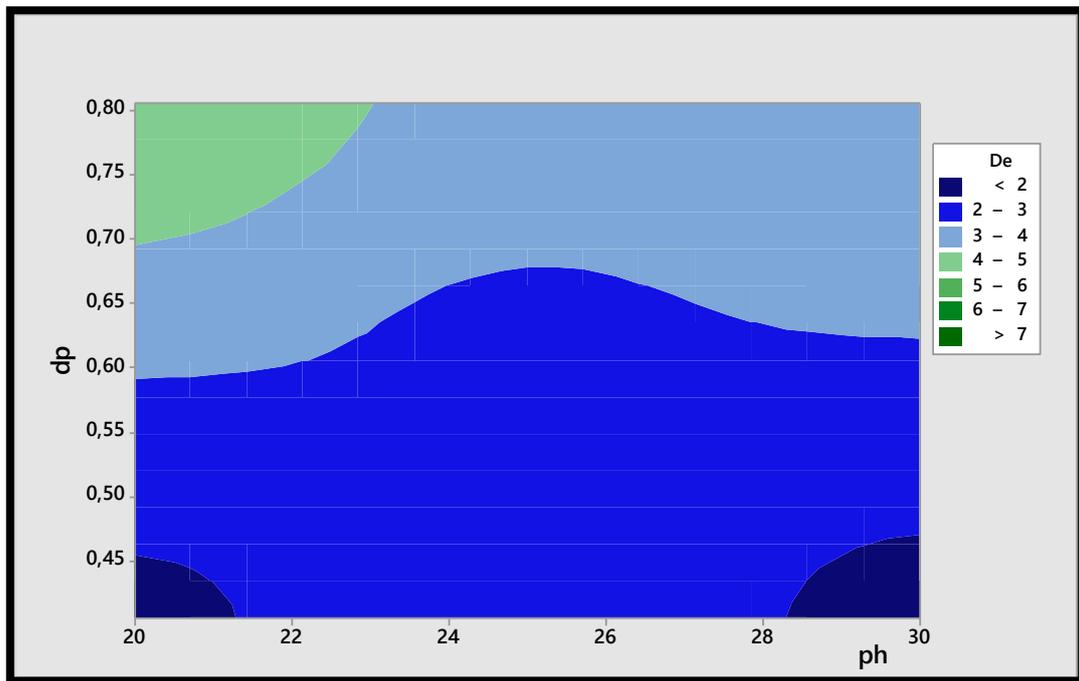


Figure VI.8 (a) : Courbes isoréponses De en fonction ph dp

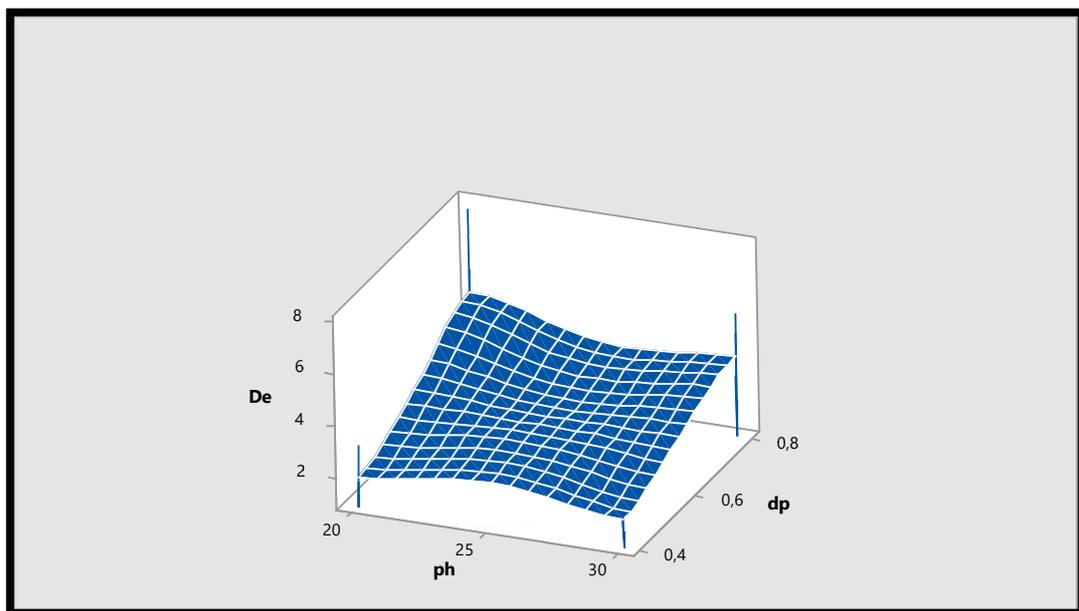


Figure VI.8 (b) : Surface de réponse pour De en fonction de ph et dp

### VI.5.2. Calcul de la valeur optimale du coefficient De

La recherche des valeurs optimales des variables T, AC, w, dp et ph est effectuée en résolvant le système d'équations obtenu en annulant la dérivé partielle de la réponse De par rapport à chacune de ces variables ; le système ainsi obtenu est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial De}{\partial T} = 0.1978 + 0.4077dp + 0.0699AC + 0.000121w - 0.02108ph = 0 \\ \frac{\partial De}{\partial AC} = 0.031 + 0.0699T + 4.424dp - 0.003774w = 0 \\ \frac{\partial De}{\partial w} = 0.00266 + 0.000121T - 0.002084dp - 0.003774AC = 0 \\ \frac{\partial De}{\partial ph} = 0.6933 - 0.02108T - 0.2066dp = 0 \\ \frac{\partial De}{\partial dp} = -6.15 + 0.4077T + 4.424AC - 0.002084w - 0.2066ph = 0 \end{array} \right. \quad (VI. 6)$$

La solution du système d'équation si dessus est :

$$\left\{ \begin{array}{l} AC = 1.169\text{g/L} \\ dp = 0.6824\text{mm} \\ ph = 33.8877\text{mg/L} \\ T = 26.200499^\circ\text{C} \\ w = 924.84 \text{ trs/min} \end{array} \right. \quad (VI. 7)$$

On remarque que toutes les valeurs optimales des paramètres obtenues, sont toutes comprises dans les domaines d'étude choisis.

Ainsi la valeur optimale de la diffusivité De sera de  $3.022 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ .

### VI.5.3. Comparaison avec d'autres travaux

Nous avons voulu comparer nos résultats aux autres travaux, ainsi sur le tableau si dessous nous avons regroupés les valeurs de la diffusivité du phénol sur certains charbons issus de différentes origines. On remarque que le phénol diffuse mieux sur notre charbon comparé a celui préparé à base de noyaux de dattes.

Etude	Valeur de la diffusivité (m <sup>2</sup> /s)	Origine du charbon actif
[44] : Bhatia S.K	$2.1 \times 10^{-10}$	Narbada Valley Chemical
[45] :Eloi E.Gonzo	$4.1 \times 10^{-10}$	Préparé à partir de coquilles de cacahuètes
[46] : Che-Galicia .G	$2.57 \times 10^{-13}$	Préparé à partir de noyaux de dattes
Notre étude	$3.022 \times 10^{-12}$ .	Charbon industriel UP07

# *Conclusion Générale*

## *Conclusion Générale*

---

Dans ce présent travail nous avons étudié la diffusivité du phénol lors de son adsorption sur un charbon actif industriel dans un réacteur batch. Comme cela dépend de plusieurs paramètres à savoir la concentration initiale en phénol, la granulométrie du charbon actif, la concentration de la suspension du charbon, la température de travail ainsi que la vitesse d'agitation ; nous avons opté d'utiliser la planification des expériences avec un plan fractionnaire  $2^{5-1}$ .

Le modèle linéaire obtenu est validé à 99% et l'erreur relative entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle ne dépasse pas 3%. Tous les coefficients principaux sont significatifs ainsi que certaines interactions d'ordre deux et l'interaction température-concentration en phénol ( $T^*ph$ ) semble la plus importante.

Le tracé des courbes isoréponses et surfaces de réponses nous a permis de déduire que la plus importante diffusivité ( $4 \times 10^{-12} < De < 5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) est obtenue dans le cas d'une température importante et une grande granulométrie ou bien pour une granulométrie importante et une petite concentration en phénol.

De la comparaison de nos résultats aux autres travaux, nous avons conclu que la diffusivité du phénol est plus importante sur notre charbon que sur celui préparé à base de noyaux de dattes.

En perspective il est souhaitable de travailler sur une colonne à lit fixe ou fluidisé afin de savoir si la diffusivité du phénol sera sera meilleure. Et encore essayer de préparer un autre charbon à base de certains précurseurs et le tester..

*Références  
bibliographiques*

## *Références bibliographiques*

---

- [1] : Masson.V, Annales de chimie et de physique, paris, (1816-1913).
- [2] : Abimelec.P , « Ongle incarné traitement par phénolisation de l'ongle incarné », (<https://www.e-sante.fr/ongle-incarne-traitement-efficace-meconnu-phenolisation/actualite/712>), paris, (consulter le 20 juin 2023).
- [3]: Lodewyckx.P, Teresa.J et Bandosz.D , Activated carbon surface in environmental remediation , interface science and technologie, vol 47, Academic press/Elsevier , New York , (2006).
- [4]: Wisniak.J, « John Stenhouse. Contribution to the Study of Active Charcoal, Lichens, and Alkaloids », CENIC Cienc. Biol., vol. 49, no 3, janvier 2018, p. 1-19
- [5]: Von Ostrejko.R, Chemical Activation of Wood Using CaCl<sub>2</sub>. British Patent 14,224, 13 October, (1900).
- [6] : Meljac.L, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (2004).
- [7]: Chen.Y, Zhu.Y, Wang.Z, Li.Y, Wang.L, Ding.L, Gao.X, Guo.Y, Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process, A review .Advences in Colloid and Interface Science,163:39-52,(2011).
- [8]:Sing.K.S.W, Everett.H, Haul. R. A. W, Moscou.L, Pierotti.R. A, Rouquerol.J, Siemieniowska.T, reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the determination of surface Area and Porosity. Pure & App. Chem,57(4):603-619, (1985).
- [9]: Rouquerol.F, Rouquerol.JR, Chapitre 4 – Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-solid Interface. Academic Press, London, (1999).
- [10] : Bessa-Badreddine.A, Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers, Thèse de doctorat, Univ. Cergy-Pontoise, p. 130, (2004).
- [11] : Herrmann.HJ , Komiwes.V ,Mega.V, Meimon.Y , Sur le volume élémentaire représentatif de la loi de perte de charge d'Ergun, Oil & Gas Science and Technology, 54, p. 577,(1999).

## *Références bibliographiques*

---

- [12] : Rouquerol.F, Rouquerol.J, Sing et coll.K. S. W, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications", Academic Press 2nd edition, (2014).
- [13]: Kayser, Heinrich, Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, Annalen der Physik und Chemie, volume 248, numéro 4, p 526–537, (1881).
- [14] : Sedira.N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, p 30, Mémoire de magister (2013).
- [15]: Weber.W.J. Jr , Ginely.P.M.Mc, Katz.L.E, Water Res.25(1991) p 499-528.
- [16]: ([http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon\\_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853)).
- [17]: Chitour.C.E, Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide vol 2, édition O.P.U, Alger, (1992).
- [18] : physisorption, Dictionnaire des sciences physiques, Institut Encyclopédie italienne, (1996).
- [19] : chimisorption, Dictionnaire des sciences physiques, Institut Encyclopédie italienne, (1996).
- [20]: Bouaziz.A, Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin (2009).
- [21] :Ouikene.S, Chemeur.N, Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, memoir de master, (2015).
- [22]: Chitour.C, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide physico-chimie des surfaces, tome2 ,(p126-127).
- [23] : Cassan.Ph, A.Baglin.A, Frit.D, les hyperoxaluries.Revue de médecine 17, p803-808, (1976).
- [24] : Hamaidi.N 2012, « modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur batch par les plans d'expériences ». Thèse de doctorat, Université de Béjaïa.

## *Références bibliographiques*

---

- [25]: Furusawa.T, Smith.J.M, «fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries», *Industrial &Engineering chemistry fundamentals*, 12(2), p(197-203), 1973.
- [26] : Keith. K.H, Cheung. W, «Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char» *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, p 284-295, 2004.
- [27] : Villermaux. J, «Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs» Tec et Doc, Lavoisier, 1993.
- [28]: Calleja.G , Serna.J, Rodriguez.J, «kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon», *Carbon*, Vol. 31. No.5, p(691-697), 1993.
- [29]: Garg.D.R, Ruthven.D.M, « The effect of the concentration dependence of diffusivity on zeolitic sorption curves », *Chemical Engineering Science*, 27, p(417-423), 1972.
- [30]: Crank.J, « The Mathematics of Diffusion», Oxford, Clarendon Press, 1975.
- [31]:DO.D, «Adsorption analysis: Equilibria and Kinitics», *Series on Chemical Engineering*, Vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.
- [32] : Vermeulen.T, «Theory for irreversible and constant pattern solid diffusion », *Industriel Engineering Chemical*, 45(8), P(1664–1670), 1953.
- [33] :DELAUCHE.F, *Optimisation statistique du rendement parametrique de microsystemes (mems)*, thèse de doctorat, Université Montpellier II, (23 mai 2003).
- [34]: BOX George.E.P., HUNTER William G., HUNTER J.Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. p633, (2005).
- [35]: GOUPY.J, *Les plans d'Expériences*, *Revue MODULAD*, Numéro 34, page 74 à 116, (2006).
- [36]: Malik.P.K, *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-hush for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36*, *Dyes znd Pigments* 56 (2003).
- [37]: Gujarti.D.N, *Econometrie*, Traduction de la 4ème édition américaine par Bernard Bernier,(2004).
- [38] : Perry's. R H, Green. D « *Perry's chemical engineer's handbook* » 6ème édition, 1984.

## *Références bibliographiques*

---

- [39] : Sado. G, Sado. M.C « Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité » Afnor, 2000.
- [40] : Goupy. J « Plans d'expériences pour surface de réponse » Dunod, Paris, 1999.
- [41] : Goupy. J « Pratiquer les plans d'expériences » Dunod, Paris, 2005.
- [42] : Yahiaoui.I , Les plans d'expériences , Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, page 37-38, (2014/2015).
- [43] : Meski. S «Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques» Mémoire de magister, université de Bejaia ,2007.
- [44] : Bhatia.S.K,†a.Kalama.A; Joglekara.H.S; Joshia.J.B 'effective diffusivity of phenol in activated carbon' Chemical Engineering Communications, 98: 1, 139 — 154
- [45]: Elio E. Gonzo\* and Luis F. Gonzo »Application of the Film–Pore Diffusion Model to the Sorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared from Peanut Shells » *Adsorption Science & Technology Vol. 26 No. 9 2008*
- [46]: Che-Galicia.G,\*a , Guayaquil-Sosa b.J.F , Larios-Pachuca c.T, Galicia-Aguilar c.JA » Efficient and recyclable composite beads containing sodium alginate and EGDMA-AN cross-linked polymer for phenol removal: Kinetic and diffusion mechanisms » *Journal of Environmental Chemical Engineering 2022.*

# *Annexes*

**Annexe A**

**Méthode de Boehm**

La méthode de neutralisation sélective, connue sous le nom de titrage de Boehm, consiste à neutraliser les fonctions de surface contenant de l'oxygène à l'aide de bases basées sur leurs propriétés acides. Le processus de neutralisation est déterminé par les valeurs de pKa de l'acide conjugué : une base avec un acide conjugué d'une valeur de pKa particulière ne neutralisera que les fonctions de surface avec une valeur de pKa inférieure à la sienne. Pour caractériser les types de groupements de surface, une masse de 0,5 g est exposée à l'une des trois solutions de base 0,1N ( $N_0$ ) -  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  - pendant 72 heures sous agitation constante, avec 100 ml ( $V_0$ ) de la solution ajoutée. Pour commencer, créez une suspension alcaline en utilisant 100 millilitres d'acide chlorhydrique à 0,1 normalité. Ensuite, procédez au processus de titrage. Si nécessaire, on peut revenir à une solution de  $\text{HCl}$  0,1 N (ou de  $\text{NaOH}$  0,1 N, selon les cas). La fonction de l'acide peut être classée en quatre groupes en fonction de leurs niveaux décroissants d'intensité, comme indiqué dans la figure (A-1), et quantifiée en conséquence.

Pour chaque type de fonction (Figure F-2), la formule suivante est utilisée :

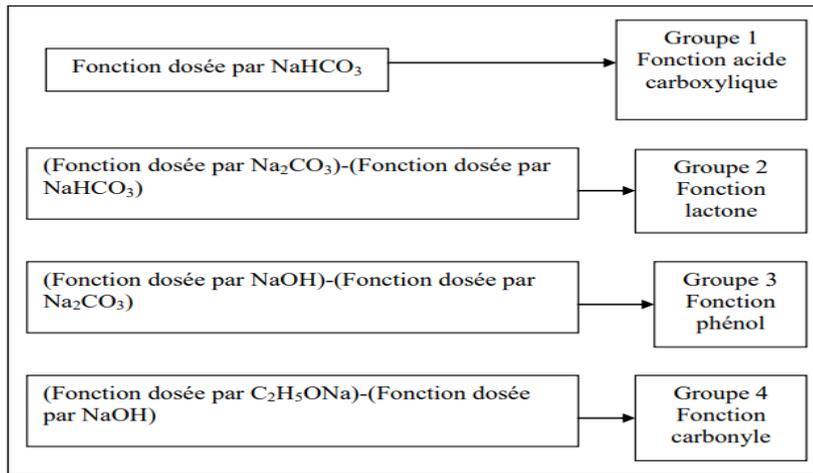
$$N_0V_0 - N_fV_f = neq \quad (A - 1)$$

Avec :

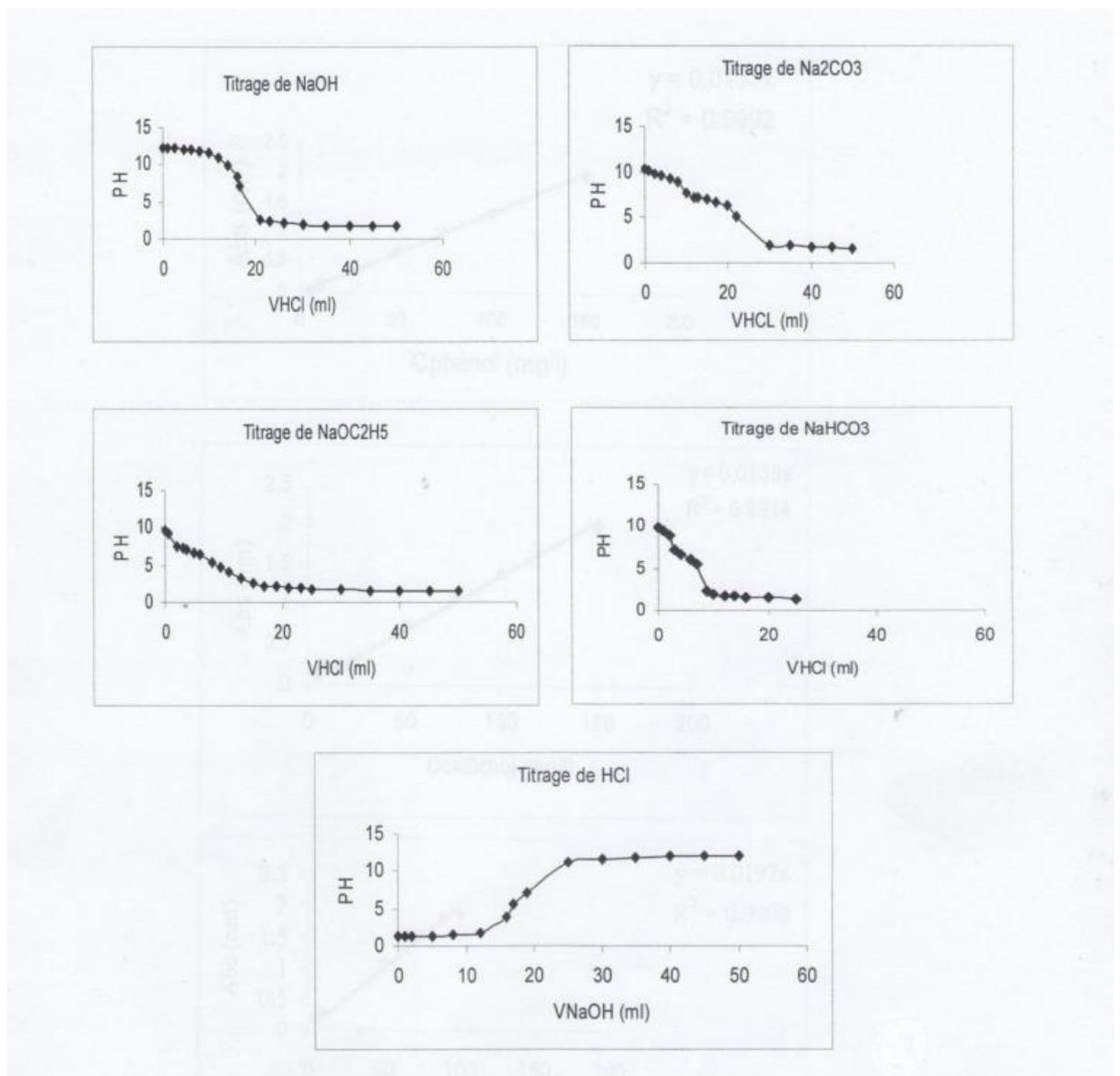
$N_0V_0$  : Nombre d'équivalents grammes avant la réaction ;

$N_fV_f$  : Nombre d'équivalents grammes après la réaction ;

$neq$  : Nombre d'équivalents grammes ayant réagi.



**Figure A-1:** Courbes de dosage des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.



**Figure A-2 :** Courbes de dosage des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

A partir des courbes de titrages, on déduit par la classification de Boehm, le type de site présent sur le charbon actif utilisé (tableau F-1).

**Tableau A-1 :** Concentration des groupes acides et basiques de surface sur le charbon actif ainsi que son pH.

<b>Groupe ments</b>	<b>Carbox yliques</b>	<b>Lacto niques</b>	<b>Phéno liques</b>	<b>Carb onyles</b>	<b>Basi ques</b>
<b>Concen tration (méq/g)</b>	5.46×10 <sup>-4</sup>	3.05×10 <sup>-4</sup>	8.3×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-3</sup>	4.2×10 <sup>-3</sup>
<b>PH</b>	7.33				

**Annexe B**

**Détermination des caractéristiques du charbon actif utilisé**

**1-Masse volumique réelle**

Pour calculer la masse volumique réelle du charbon actif, l'échantillon de charbon est déshydraté en le plaçant dans une étuve à 110°C pendant 24 heures. Ensuite une petite quantité connue de l'échantillon déshydraté est placé dans un pycnomètre pré-pesé, qui est ensuite remplie de méthanol. En connaissant la tare, la masse du charbon utilisé et la masse volumique du méthanol ( $\rho_m$ ) on peut calculer la masse volumique réelle du charbon actif ( $\rho_{réelle}$ ).

Soit :

$m_1$  : masse du charbon

$m_2$  : masse du méthanol

$m_t$  : masse totale ( charbon + méthanol )

$V_t$  : volume total du pycnomètre

$V_m$  : volume du méthanol utilisé

$V_c$  : volume réel du charbon

Soit :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m}$$

$$V_c = V_t - V_m$$

$$\rho_{réelle} = \frac{m_1}{V_c}$$

## **2-Masse volumique apparente**

La méthode employée consiste à introduire dans un tube à essai préalablement lavé et séché une quantité de charbon correspondant au volume apparent désiré. Pour éviter l'adhérence des grains sur les parois de l'éprouvette, il est indispensable d'agiter l'ensemble de l'éprouvette et de l'échantillon afin de compacter efficacement les grains. La connaissance de la masse de l'échantillon ( $m_c$ ) et du volume apparent ( $V_{app}$ ) permet de déterminer la masse volumique apparente du charbon .

$$\rho_{app} = \frac{m_c}{v_{app}}$$

## **3-Taux d'humidité**

Représente la quantité d'eau physiquement liée au charbon actif. La teneur en humidité du charbon est déterminée en plaçant un échantillon de charbon de masse connue dans une étuve réglée à 110°C pendant 24 heures. Après 24 heures, on pèse l'échantillon et on calcule le taux d'humidité en utilisant la relation suivante :

Où

$m_1$  : masse du charbon avant l'étuvage.

$m_2$  : masse du charbon séché à 110°C pendant 24 heures.

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100$$

# *Modélisation de la diffusion du phénol sur le charbon actif par un plan fractionnaire.*

## *Résumé*

Dans ce présent travail nous avons étudié la diffusivité du phénol lors de son adsorption sur un charbon actif industriel dans un réacteur batch. Comme cela dépend de plusieurs paramètres à savoir la concentration initiale en phénol, la granulométrie du charbon actif, la concentration de la suspension du charbon, la température de travail ainsi que la vitesse d'agitation ; nous avons opté d'utiliser la planification des expériences avec un plan fractionnaire  $2^{5-1}$ .

Le modèle linéaire obtenu est validé à 99% et l'erreur relative entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle ne dépasse pas 3%. Tous les coefficients principaux sont significatifs ainsi que certaines interactions d'ordre deux et l'interaction température-concentration en phénol semble la plus importante.

La plus importante diffusivité ( $4 \times 10^{-12} < D_e < 5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s) est obtenue dans le cas d'une température importante et une grande granulométrie ou bien pour une granulométrie importante et une petite concentration en phénol.

De la comparaison de nos résultats aux autres travaux, nous avons conclu que la diffusivité du phénol est plus importante sur notre charbon que sur celui préparé à base de noyaux de dattes

## *Abstract*

In this present work we studied the diffusivity of phenol during its adsorption on an industrial activated carbon in a batch reactor. As it depends on several parameters, namely the initial phenol concentration, the particle size of the activated carbon, the concentration of the carbon suspension, the working temperature and the stirring speed ; we opted to use the design of experiments with a fractional  $2^{5-1}$  design.

The linear model obtained is 99% validated and the relative error between the experimental values and those predicted by the model does not exceed 3%. All the main coefficients are significant as well as some second-order interactions and the temperature-phenol concentration interaction seems the most important.

The greatest diffusivity ( $4 \times 10^{-12} < D_e < 5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s) is obtained in the case of a high temperature and a large particle size or for a large particle size and a small phenol concentration

From the comparison of our results with other works, we concluded that the diffusivity of phenol is greater on our charcoal than on that prepared from date pits.