

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème :

Adsorption de Cr(VI) par les résines fonctionnalisées

Présenté par :

Mme : Akli Samira

Mme : ANANE Atika

Devant le jury :

Mr SELAMI Farhat

Président

Mr BEY Said

Promoteur

Mme BELAID Taous

Examinatrice

2020-2021

Remerciements

Tous d'abord nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir accordé, santé, courage et bénédiction pour accomplir ce travail.

Nous remercions en premier lieu notre promoteur **Mr S. Bey** d'avoir accepté de nous encadrer et pour son suivi et ses orientations.

Nous remercions également notre Co-promotrice Melle Narimane pour son suivi attentif tout au long de ce travail ainsi que ces encouragements et sa bonté.

Nous remercions aussi au membre du jury qui a accepté de juger notre travail ainsi que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous remercions s'adressent à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

MERCI

DÉDICACES

Je dédie, ce modeste travail à :

Mes très chers parents

**Mes sœurs 'lynda ,lydia,
kahina'**

Mon frère 'Youva'

**Mon chère fiancé Menad et
tous mes amis**

**Et je n'oublie pas a mon
très chère binôme Atika et sa
famille .**

SAMIRA

DÉDICACES

Je dédie cet humble travail à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je dédie ma généreuse famille : mes chers père et mère qui ont toujours été à mes côtés et grâce à eux j'en suis arrivé là où je suis aujourd'hui mes sœurs Sonia Nadjia et Siham que je considère comme mon bras droit, ainsi mon cher frère Fatah, que je retrouve toujours à mes côtés, sans oublier les deux petites princesses Alyce et Lyra mes chères nièces qui sont la source de mon bonheur et de les voir augmenter mon activité et ma vitalité.

Je dédie également ce travail à ma chère binôme Samira pour sa coopération avec moi pour accomplir ce travail commun, qui je l'espère sera à la hauteur.

Je dédie tous mes amis (Lydia, Fatma, Meriem...).

ATIKA

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

Chapitre I : Généralités sur L'adsorption

I.1.Introduction.....3

I.2.Définition d'adsorption.....3

I.3. Types d'adsorption3

a-Adsorption physique3

 b-Adsorption chimique.....4

I.4.Le mécanisme d'adsorption.....4

I.5.Cinétique d'adsorption.....4

I.5.1Modèles de la cinétique d'adsorption4

 I.5.1.1Modèle cinétique du pseudo premier ordre..... 4

 I.5.1.2.Modèles cinétiques pseudo-second ordre.....5

 I.5.1.3.Diffusion intra-particulaire.....5

I.6.Isothermes d'adsorption.....6

 I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes d'adsorption
liquide.....6

 I.6.2. Modèles des isothermes.....8

 I.6.2.1.Isotherme de Langmuir.....8

 I.6.2.2.Isotherme de Freundlich.....8

 I.6.2.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....9

 I.6.2.4.Isotherme de Temkin.....10

I.7.Différents types d'adsorbants10

 I.7.1.Charbons actifs10

Sommaire

I.7.2. Gel de silice	10
I.7.3. Zéolithes	10
I.7.4. Argiles	11
I.7.5. Les résines	11
I.7.5.1. Différentes Type de résine	11
a. Résines Inertes	11
b. Résines fonctionnalisées	11
I.7.5.2. Domaine d'application de la résine échangeuse d'ions.....	12
I.7.5.3. Durée de vie de la résine	12
Références bibliographiques.....	13

Chapitre II :Plans d'expériences

II .1. Introduction	17
II.2. Définition plan d'un d'expérience.....	17
II.3. Intérêts des plans d'expériences.....	17
II.4. Avantages de la méthode des plans d'expériences	18
II.5. Généralités sur les plans d'expériences	18
II.5.1. Réponse	18
II.5.2. Facteur	18
II.5.3. Effet d'un facteur	19
II.5.4. Formules de codage.....	19
II.6. Classification des plans d'expériences.....	20
II .6. 1. Plans factoriels complets à deux niveaux 2K.....	20
II.6.1.1 Calcul des coefficients du modèle.....	20
II.6.1.2. Analyse statistique.....	21
II.6.1.3. Validation du modèle.....	22

Sommaire

II.6.2. Plans factoriels fractionnaires	24
II.6.3. Plan central composite.....	24
II.6.3.1. Propriétés des plans composites.....	25
Références bibliographiques.....	27

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction.....	29
III.2. Appareillage et réactifs.....	29
III.2.1. Réactifs utilisés.....	29
III.3. Établissement de la courbe d'étalonnage	30
III.4. Plan d'expérience.....	31
III.4.1. Modélisation du procédé d'adsorption du chrome sur la résine par la méthode des plans d'expérience	31
III.4.2. Programmation des essais.....	31
III.4.2.1. Choix des facteurs.....	31
III.4.2.2. Choix du plan expérimental	32
III.4.2.3. Choix de la réponse	32
III.4.2.4. Expérimentation.....	33
III.4.2.5. Elaboration du modèle de premier degré.....	33

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV- Introduction	35
IV.1. Modélisation du procédé d'adsorption du chrome sur la résine par la méthode des plans d'expériences.....	35
IV.1.2. Elaboration de l'équation des modèles.....	37

Sommaire

IV.1.3. Analyse des modèles et exploitation	40
IV.1.3.1. Effet des paramètres	40
IV.1.3.2. Analyse de la variance	41
IV.1.3.3.Effets des interactions	42
IV.1.4. Analyse et interprétation des réponses	44
IV.1.4.1. Surface de réponse	44
IV.1.4.2.Découpe de réponse	47
IV.1.5.Optimisation des deux réponses simultanément.....	50
Références bibliographiques.....	51
Conclusion générale.....	52

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur L'adsorption

Figure(I.1) :Classification des isothermes d'adsorption.....6

Chapitre II : Plans d'expériences

Figure (II-1) : Domaine de variation du facteur19

Figure (II-2) : Effet d'un facteur19

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure (III.1) :Structure chimique du Poly (styrène-co-divinyl benzène) fonctionnalisé avec du chlorure d'ammonium.29

La figure(III.2) :la courbe d'étalonnage.31

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure (IV-1) : Diagramme des valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales (a) l'efficacité d'adsorption (%E) ; (b) la quantité adsorbée (qe).39

Figure (IV -2) : Diagramme de l'effet de Pareto chart. -(A) la quantité adsorbée -(B) l'efficacité d'adsorption.....41

Figure (IV-3) : Les effets individuels des paramètres. -(a) l'efficacité d'adsorption -(b) la quantité adsorbée.42

figure (IV-4) : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.43

Figure (IV-5) : La surface de réponse de la quantité adsorbée.....45

Figure (IV-6) : La surface de réponse de l'efficacité d'adsorption.....46

Figure (IV-7) : Surface de découpe de l'efficacité d'adsorption.....48

Figure (IV-8) : Surface de découpe de la quantité adsorbée.....49

Figure (IV.9) : Optimisation des paramètres expérimentaux pour les deux réponses E et qe simultanément.....50

Liste des tableaux

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau (III.1) : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	29
Tableau (III.2) : les paramètres étudiés.....	32
Tableau (III.3) : matrice des essais.....	33

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau (IV-1) : Matrice des essais avec les valeurs expérimentales et les valeurs prédites..	35
Tableau (IV-2) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse E.....	36
Tableau (IV-3) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse q_e	37
Tableau (IV-4) : Coefficients significatifs et non significatifs obtenus après l'analyse DOE et comparaison des valeurs P-Valeur.....	38

Liste des abréviations

DOE : Design Of Experiments

UV : Ultra-violet-visibl



Introduction générale

Les métaux lourds constituent une grave menace pour l'environnement et la santé humaine. En raison de leurs non biodégradabilités, ils s'accumulent dans les tissus vivants et la chaîne alimentaire [1-2]. En particulier le chrome(VI), qui est largement utilisé dans plusieurs applications industrielles tels que : le tannage du cuir, les traitements de surface métalliques ou plastiques, dans l'industrie chimique (en tant que catalyseur ou pour produire d'autres composés chromés), et dans l'industrie du bois. Sous sa forme hexavalente, le chrome est réputé d'être très toxique à cause de sa grande solubilité qui lui confère une mobilité élevée en solution. Par contre, sous sa forme trivalente, il est très peu mobile et présente une toxicité relativement faible [3].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour éliminer le chrome des effluents industriels tels que : l'extraction liquide-liquide, la précipitation chimique, la coagulation-floculation et la séparation membranaire etc[4]. Parmi toutes ces techniques, l'adsorption est l'une des procédés les plus utilisés dans différentes industries, pour le traitement des effluents liquides ou gazeux. Sa facilité de mise en œuvre, son faible prix de revient, la disponibilité des adsorbants et la possibilité de leurs régénérations, font de cette technique la plus répandue et le matériau adsorbant peut être la résine en grain.

Afin de réaliser un nombre d'essais limité et de réduire le nombre d'expériences, les plans d'expériences sont utilisés, en faisant varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience. Cela permettra d'étudier un grand nombre de facteurs, de détecter les interactions entre les différents facteurs, et de trouver les facteurs influents [5].

Le présent travail a porté sur l'extraction du chrome (VI) par les résines fonctionnalisées et se subdivise en deux grandes parties :

- **Partie théorique englobant trois chapitres :**

- **Le premier chapitre** : est consacré à la présentation du phénomène d'adsorption (la définition, les types d'adsorption, Le mécanisme d'adsorption, la Cinétique d'adsorption, les modèles de la cinétique d'adsorption, les isothermes d'adsorption) et quelques notions sur les résines.

- **Le second chapitre** : est consacré à la description des plans d'expériences.

Introduction générale

-**Dans le chapitre III** : est consacré à la description de l'ensemble des matériels et méthodes expérimentales utilisés lors de la réalisation pratique de cette étude.

- **Partie expérimentale :**

Qui est consacré à la modélisation de l'adsorption du chrome (VI) par les résines en utilisant la technique des plans d'expériences.

Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats.

.



I.1.Introduction

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [6]. C'est une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [7].

Les adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse, qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : L'adsorbant synthétique les résines, les charbons actifs, gel de silice, zéolite, argile et les oxydes métalliques [8].

I.2.Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [9-10]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentées dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbat. Il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [9-11].

I.3. Types d'adsorption :

On distingue deux formes d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [12].

a-Adsorption physique :

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

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 40 KJ.mol^{-1} ou plus. Elle correspond à un processus réversible

(équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface absorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [13].

b-Adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation des liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbats et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est de l'ordre de 200KJ/mol (presque 20KJ/mol dans le cas de l'adsorption physique). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. [14].

I.4.Le mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes [15] :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.5.Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [16].

I.5.1Modèles de la cinétique d'adsorption

I.5.1.1Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [17].

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [18,19]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{I.1}$$

L'intégration de cette équation entre (0) et (t) pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé et entre (0) et (q_t) pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{I.2}$$

q_e: la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg /g) ;

q_t: la capacité d'adsorption à l'instant t (mg /g) ;

t: temps de contact (min) ;

K₁: constante de vitesse d'absorption pour le premier ordre (min⁻¹) ;

I.5.1.2.Modèles cinétiques pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, suivre un modèle cinétique du second ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.3}$$

L'équation (I.3) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I.4}$$

Avec :

k₂: Constante de vitesse du second ordre en (mg. g⁻¹.min⁻¹).

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de t/q_t en fonction de t conduit à une droite de pente 1/q_e et d'ordonnée à l'origine 1/k₂.q_e², permettant d'accéder à la constante de vitesse k₂ [20, 21].

I.5.1.3.Diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit :

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + C \quad \text{I.5}$$

Où :

k_d : la constante de vitesse (mg/ g.min^{-1/2}) et C une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière. Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra particulaire [22].

I.6. Isothermes d'adsorption

I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption pour les systèmes d'adsorption liquide

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre [23].

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{I.6}$$

Sachant que :

q_e : Capacité d'adsorption du support à l'équilibre (mg.g^{-1}).

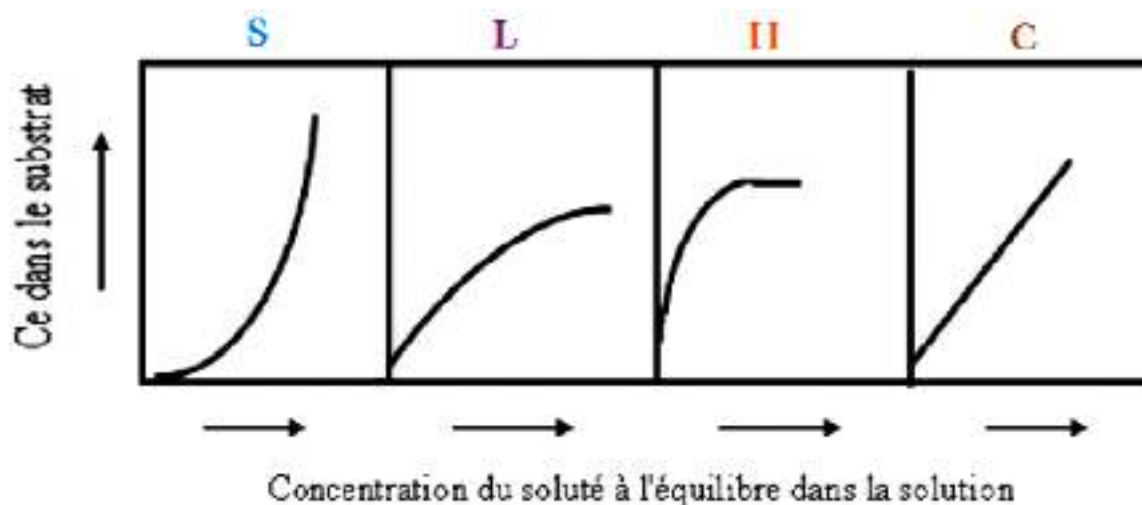
C_0 : Concentration initiale du substrat (mg.L^{-1}) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg.L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure(I.1) illustre la forme de chaque type d'isothermes [24].



Figure(I.1) : Classification des isothermes d'adsorption.

***Classe S :** (dite Sigmoide)

L'isotherme de type -S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cet isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux molécules opposées. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées [25].

***Classe L :**(dite Langmuir)

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [22].

***Classe C :** (dite partition Constante)

L'isotherme de type-C décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_D ou K_p ($L.kg^{-1}$) [25].

$$K_p = \frac{C_B}{C_A} \quad \text{I. 7}$$

Où A et B sont les deux phases reconnues,

***Classe H :**(dite haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [22].

I.6.2. Modèles des isothermes : On distingue quatre modèles des isothermes d'adsorption :

les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin.

I.6.2.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Ce modèle se traduit par l'équation

$$q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \text{I.8}$$

Où :

q_{max} : la capacité maximale d'adsorption en (mg/g) ;

K_L : Constante de Langmuir caractéristique en (l/mg).

La linéarisation de l'équation (I.8) nous donnera une droite de pente $1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L q_{max}$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L * q_{max}} \text{I.9}$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) et qui est donné par la relation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_i} \text{I.10}$$

Où :

K_L : est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (l mg⁻¹).

C_i : la concentration initiale du chrome en (mg/l) [26-27].

I.6.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- * Existence de multicouches adsorbées ;
- * Pas de phénomène de saturation ;
- * Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées;
- * Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

Ce modèle a été utilisé par différents auteurs pour représenter l'adsorption de composés organiques sur charbon actif [25].

L'équation de Freundlich se présente comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{I.11}$$

avec :

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

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

K_F : capacité d'adsorption, (constante de Freundlich)

n : intensité d'adsorption

Les constantes de Freundlich (K_F et $1/n$) dépendent du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur $1/n$ est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable. La constante K_F représente l'affinité du solide pour les composés [28].

I.6.2.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle isotherme Dubinin-Radushkevich [29] est un modèle d'adsorption empirique qui est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces hétérogène [30].

L'isotherme Dubinin-Radushkevich est exprimé comme suit [31] :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \zeta^2 \quad \text{I.12}$$

$$\zeta = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{I.13}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{I.14}$$

Où :

ζ : est un potentiel Polanyi ;

β : Le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) ;

R : la constante des gaz ($8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ;

T : la température absolue en Kelvin (K) ;

E : l'énergie moyenne d'adsorption ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

I.6.2.4. Isotherme de Temkin

Le modèle isotherme de Temkin prend en compte les effets des interactions indirectes adsorbant-adsorbat sur le processus d'adsorption ; il est également supposé que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue linéairement en raison de l'augmentation de la couverture de surface [32].

L'isotherme de Temkin n'est pas valable que pour une gamme intermédiaire de concentrations ioniques [33]. La forme linéaire du modèle isotherme de Temkin est donnée par [34] :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.15)$$

Où :

b : la constante de Temkin qui est liée à la chaleur de sorption et est la constante isotherme de Temkin ($J \cdot mol^{-1}$) K_T ($L \cdot g^{-1}$) [35].

I.7. Différents types d'adsorbants

Il y a plusieurs types d'adsorbants. On distingue parmi ces derniers cinq adsorbants importants : Les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les argiles et les résines.

I.7.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés [36].

Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

I.7.2. Gel de silice

Les gels de Silice (SiO_2, nH_2O) est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granules poreux et non cristallin de différentes tailles. Sa surface spécifique varie de 250 à 900 ($m^2 \cdot g^{-1}$). La surface des gels de silice, rendue polaire par les groupements hydroxyle, facilite l'adsorption des molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage et la séparation des composés organiques [37].

I.7.3. Zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux naturels et sont également préparés par synthèse. Elles montrent des propriétés d'adsorption sélectives, d'échange d'ions et d'adsorption moléculaire. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de SiO_4 et AlO_4) cristallins capables de subir des réactions

d'échange réversibles. Les zéolites naturelles ont de faibles surfaces, cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre $700 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ [38].

I.7.4. Argiles

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite [39]. On obtient les argiles activées par addition d'eau à certains types d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de Fuller,...), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage. Ils sont généralement utilisés pour la décoloration et la purification des huiles minérales [40].

I.7.5. Les résines :

Une résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, insoluble, utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs [41]. Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses.

I.7.5.1. Différentes Type de résine :

Suivant leurs activités chimiques, les résines sont divisées en deux grandes classes: [41].

a. Résines Inertes :

Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs) et qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante. Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont le rôle prédominant sur les paramètres d'adsorption.

b. Résines fonctionnalisées :

Adams et Holmes ont synthétisé les premiers échangeurs d'ions artificiels [41]. La première résine échangeuse d'ions à base de polystyrène fut trouvée en 1944 par Alelio. Les résines échangeuses d'ions à squelette polyacrylique ne furent connues que dans les années 1970-1972. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeuses d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeuses de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables : c'est-à-dire qu'elles peuvent être remises sous leurs formes initiales par un lavage adéquat. Actuellement, les résines échangeuses d'ions sont

utilisées dans le traitement des eaux industrielles et domestiques, la production d'eau ultra pure très demandée par l'industrie électronique et pharmaceutique. Des résines sont aussi utilisées comme catalyseurs dans plusieurs procédés industriels. Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de petites billes.

I.7.5.2. Domaine d'application de la résine échangeuse d'ions :

Les applications des résines échangeuses d'ions sont innombrables. Les résines cationiques, tout comme les résines anioniques, ou en lit mélangé se sont par exemple imposées depuis longtemps dans le domaine du traitement des eaux : qu'il s'agisse de déminéralisation des eaux, de production d'eau ultra pure, mais aussi de décarbonatation de l'eau, de dénitrification de l'eau potable ou encore de traitement des effluents pour l'élimination des métaux lourds. De la même manière on utilise les résines pour des applications telles que la déminéralisation de lactosérum, la décoloration du sucre, ou la chromatographie des sucres. Souvent associées ou entrant en concurrence avec d'autres procédés de purification tels que charbons actifs ou osmose inverse, les résines sont parfois au cœur même de certains procédés : extraction d'arômes, extraction de principes actifs, extraction de métaux précieux (extraction du Nickel ou extraction de l'Uranium notamment), sans parler de leur utilisation en catalyse, dans l'industrie nucléaire, ou encore comme médicament. [42]

I.7.5.3. Durée de vie de la résine :

Les structures des résines sont sensibles aux : Séchage, à la température, aux chocs osmotiques, aux agents oxydants, aux polluants organiques, aux polluants minéraux et aux stress mécaniques (pertes de charges) [43].



- [1] S. Saadat, A. Karimi-Jashni. Optimization of Pb (II) adsorption onto modifiedwalnutshellsusingfactorialdesing and simplex methodologies.Chem. Eng. J. 173 (3) 743 (2011).
- [2] C. Yang, J. Wang, M. Lei, G. Xie, G. Zeng, S. Luo.The importance of aerosolmixing state and size-resolved composition on CCN concentration and the variation of the importance withatmosphericaging of aerosols.J. Environ. Sci. 22 (5) 675(2010).
- [3] Dj.Begriche, Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du Chrome hexavalent, mémoire de magister en chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2011).
- [4] G.souad.Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives.utilisation dans le traitement des eaux,mémoire de master ,université du 20 août 1955 – skikda,(2008).
- [5] M.younsioui, D.zemouri, Etude de l'adsorption du nickel divalent sur le chitosane, optimisation par plan d'expérience, mémoire de master, université Abderrahmane mira de bejaia, (2019)
- [6] M. Sido-Pabyam, M. Guèye, J. Blin, E. Somé, Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. Sud Science and technologies, N°17, 65-73. (2009).
- [7] S. Messeaouda, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Mascara,(2016).
- [8] B .Benguella ,Valoriasation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution , Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen Algérie.(2009).
- [9] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Aït-Amar, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, J. Environ. Manage., 90, 3031-3039,(2009).

- [10] F. Boudrahem, F. A. Soualah, F. Aissani-Benissad, Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 1946-1955. (2011).
- [11] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 198, 39-45.(2004).
- [12] E.Koller. Aide-mémoire Génie chimique. 2eme Ed :Dunod, Paris..(2005).
- [13] M.Hemati, INP, ENSIACET A7, l'adsorption industrielle.
- [14] T. Chuah . G. Jumariah A., Azni I., Katayon S., and Thomas ChongsRice husk a s a potentially low cost biosorbant for heavy metal and aye removal: an overview. *Desalination*, 175, 305-316.. (2005).
- [15] D. Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonit modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Université FARHAT ABBAS Setif 1, mémoire Magister, (2014).
- [16] T. Lynda .Z, Sabrina. Adsorption d'un colorant textile Rouge Asucryl par la bentonite , Modélisation par les plans d'expérience. Mémoire master. Université de BEJAIA (2012).
- [17] A. Aarfane. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers .articl.(2014).
- [18] N.Kannan., M.SundaramM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigments*.51:25- 40. (2001).
- [19] Z.Bouberka, A.Khenifi, A. MahamedH.Haddou, B.BelkaidN.Derriche .Z Adsorption of supranol yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant treated aluminium/ chromium-intercalated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*.162:378-385. .(2009)
- [20] L.Khezami., CapartR. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. B123:223–231. (2005).
- [21] M.Hajjaji., EL ArfaouiH. Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw acid activated bentonite from Morocco. *Applied Clay Science*.46:418-421. (2009).

- [22] N. Bougdah, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Skikda, (2016).
- [23] K. Loubna, Z. Meriem, Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange. Mémoiremaster . Université de BEJAIA (2017).
- [24] L.Amirouche., Etude de pouvoir de sorption de Cuivre(II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes,thèse de magister, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2011).
- [25] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu deméthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse doctorat,Université de Constatine, (2010).
- [26] R.Koswojo., PramudhitaUltomoR., Ju Y., Ayucitra A., Soetaredjo F., Sunarso J.,Ismadji S. Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite fromPacitan.Applied Clay Science.48:81-86. (2010).
- [27] L.Lian., GueL., GueC.Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite.Journal of Hazardous Materials.161:126-131, (2009)
- [28] Gh. Amimer, S. Kedadouche, Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile. Mémoire de master,Université de Bejaia,(2016).
- [29] CC Travis et EL Etnier, Une étude des relations de sorption pour les solutés réactifs dans le sol , Journal of EnvironmentalQuality, vol.10.non.1,p.8-17,(1981).
- [30] O.çelebi, ç. Üzum, T. Shahwan et HN Erten, “ Une etude de radiotraceur du comportement d'adsorption d'ions Ba²⁺ aqueux sur des nanoparticules de fer à valence zéro, « Journal of HazardousMaterials , vol.148, non .3,p.761-767,(2007).
- [31] N. Ayawei, AT Ekubo, D. Wankasi et ED Dikio, Adsorption du rouge Congo Ni/Al-CO₃: étude d'équilibre, thermodynamiques et cinétiques, Oriental Journal of Chemistry , vol .31,non. 30, pages 1307-1318,(2015).
- [32] D. Ringot , B. Lerzy , K. Chaplain, J.-P. Bonhoure , E. Auclair et Y. Larondelle,Biosorption in vitro de l'ochratoxine A sur les sous-produits de l'industrie e/ la levure : comparaison de modèles isotherme, Bioresource Technology , vol. 98, non.9, pages 1812-1821,(2007).

- [33] H. Shahbeig, N. Bagheri, SA Ghorbanian, A. Hallajisani et S. Poorkarimi, « Un nouveau modèle isotherme d'adsorption de solutions aqueuses sur charbon actif granulaire » World Journal of Modeling and Simulation, vol.9, non. 4, p. 243-254,(2013).
- [34] K. Vijayaraghavan, TVN Padmesh, K. Palanivelu et M. Velan, “ Biosorption” ions nickel (II) sur Sargassum wightii: application de modèles isothermes à deux et trois paramètres », Journal of Hazardous Materials, vol. 133, non. 1-3, p.304-308,(2006).
- [35] MR Samarghandi ,M. Hadi, S. Moayedi et FB Askri, Isotherme à deux paramètres de sorption de méthyle orange par du charbon actif dérivé de pomme de pin , Iranien Journal of Environmental Health Science and Engineering , vol. 6, non. 4, p. 285-294,(2009).
- [36] A. Ala. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimique en milieu aqueux. Mémoire de magister. Université Mentouri de Constantine,(2008 /2009).
- [37] L.MingSun.F. Meunier. adsorption, aspect théorique, Edition Techniques de l'Ingénieur, J 2730, mars (2003).
- [38] L. Bacha. L. Aichiou. Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse.Mémoire de master.Université Abderrahmane Mira, Bejaïa(2016/2017).
- [39] S. Kushwaha. H. Soni. V. Ageetha. P. Padmaja. «An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution», critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43, p 443–549, (2013).
- [40] E. Koller. «Génie chimique», Edition Dunon, (2001).
- [41] Fonctionnalisation de la résine. Document. Université Tlemcen.
- [42] A. Abdelghani , G. Karim.CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOLORATION DES SIROPS SUCRES PAR RESINES ECHANGEUSES D'IONS. Cas de la raffinerie de CEVITAL-Algérie. Master. Université A. MIRA – BEJAIA.(2013)
- [43] R. Siham ,A.Yugarithen,Etude du phénomène de la décoloration par adsorption sur une résine échangeuse anionique et impact de la décoloration sur le sucre blanc.

Chapitre II :

Plans d'expériences

I.1. Introduction

Traditionnellement, un chercheur effectue des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences.

Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statique relativement simple des résultats. La méthode des plans d'expérience vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser [1].

II.2. Définition plan d'expérience :

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [2]. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynôme en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude que ce soit technique ou bien économique [3]

II.3. Intérêts des plans d'expériences :

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques ;
- Industries mécaniques et automobiles ;
- Industries métallurgiques ;

Les objectifs :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé [4]

II.4. Avantages de la méthode des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont les suivant [5] :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions entre les facteurs ;
- Modélisation des réponses étudiées ;
- Précision optimale des résultats

II.5. Généralités sur les plans d'expériences :

Ces plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir :

II.5.1. Réponse :

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [6]. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [7]

II.5.2. Facteur :

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau [7].

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus.

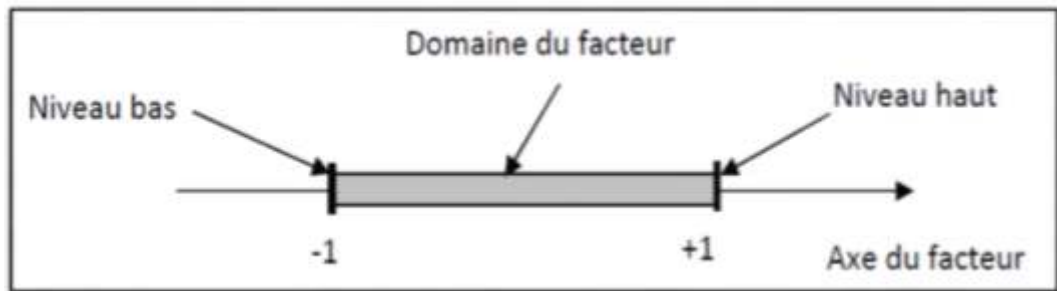


Figure (II-1) : Domaine de variation du facteur [8].

II.5.3. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur (A) sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand (A) passé du niveau (-1) au niveau (+1) [9].

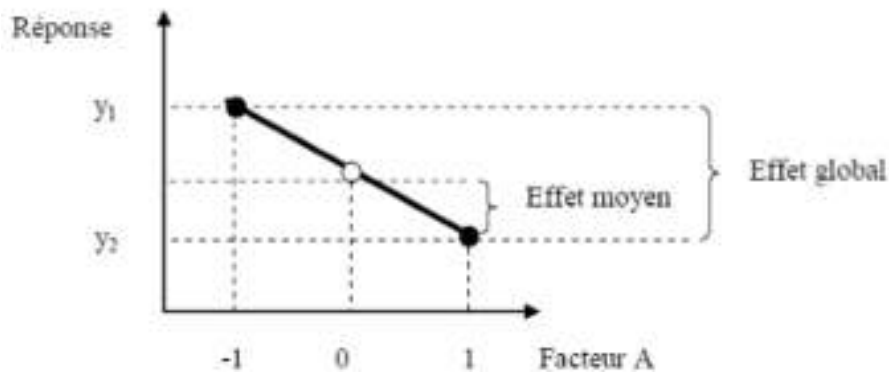


Figure (II-2) : Effet d'un facteur [9].

Nous distinguons :

- L'effet global $y_2 - y_1$;
- L'effet moyen $\frac{(y_2 - y_1)}{2}$

II.5.4. Formules de codage :

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites. La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est :

$$X_j = \frac{(z_j - z_j^0)}{\Delta Z_j}; j=1,2,\dots,k \quad \text{II.1}$$

Où :

$$Z_j^0 = \frac{(z_{jmax} + z_{jmin})}{2} \quad \text{II.2}$$

$$\Delta Z_j = \frac{(z_{jmax} - z_{jmin})}{2} \quad \text{II.3}$$

Avec :

X_j : La variable centrée réduite ou variables codées ;

Z_j : La variable courante mesurée en unités habituelles ;

Z_j^0 : La variable réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : l'unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j

z_{min} : valeur minimale de la variable réelle ;

z_{max} : valeur maximale de la variable réelle ;

k : le nombre de facteurs indépendants ;

II.6. Classification des plans d'expériences

II .6. 1 . Plans factoriels complets à deux niveaux 2K

Ces plans sont les plus utilisés. Ils permettent d'étudier k facteurs à raison de 2 niveaux par facteur. Ils sont formés des 2^k combinaisons possibles des niveaux minimum z_{min} et niveau maximum z_{max} des k facteurs.

L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur codée. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser [10].

II.6.1.1 Calcul des coefficients du modèle

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le vecteur de la solution se calcule facilement comme suit [11] :

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \cdot \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad \text{II.4}$$

\mathbf{Y} : vecteur de réponse

\mathbf{X}^T : est la transposée de la matrice \mathbf{X}

$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$: est la matrice inverse de la matrice

II.6.1.2. Analyse statistique

Vérification de la signification des coefficients

- **Dans le cas où chaque essai est répété m fois.**

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [12, 9, 13] :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i=1,2,\dots,N \quad \text{II.5}$$

Puis les variances de sondage :

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

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

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

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

- **Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

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

Avec $f = (n_0 - 1)$ degrés de liberté et \bar{y}_0 la moyenne sur les mesures au centre :

$$\overline{y_0} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \text{II.9}$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \ll b_j = 0 \gg.$$

Contre l'hypothèse $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg$.

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \text{II.10}$$

Où t_j suit une loi normale, b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et S_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \text{II.11}$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- ❖ Si $t_j > t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- ❖ Si $t_j < t_\alpha(f)$, 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 α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

II.6.1.3 Validation du modèle [13-14, 15]

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

a- Recherche de biais du modèle

Le test de Fischer Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \text{II.12}$$

y_i : Valeur du rendement de cémentation de l'essai i .

\hat{y}_i : Valeur du rendement de cémentation calculée à partir du modèle.

Avec : $(N - 1)$ étant le nombre de degrés de liberté , (l) étant le nombre de coefficients significatifs à la variance de reproductibilité S_{rep}^2

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \text{II.13}$$

Si : $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(0.95, N-1, n_0 - 1)$ 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 qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b- Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires ?

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{(\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / l - 1)}{(\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - l)} \text{II.14}$$

Avec :
$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \text{II.15}$$

N : le nombre d'expériences

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1=l-1$ et $f_2=N-l$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

C. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination appelé aussi coefficient de corrélation R^2 est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \text{II.16}$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degré de liberté de l'échantillon $f = N - l$ est plus petit. La formule de correction est la suivante [16, 17] :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} \text{II.17}$$

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

d. Analyse des résidus :

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [18].

II.6.2. Plans factoriels fractionnaires

Les plans fractionnaires sont très utiles et mettent en évidence l'intérêt primordial de la méthode des plans d'expériences, qui permettent de diminuer considérablement le nombre d'expérience nécessaires à la construction d'un modèle [19]. Ces plans utilisent les matrices des effets des plans complets. Leurs matrices des effets ont donc également toutes les qualités des matrices d'Hadamard.

On parlera de plan 2^{k-1} pour indiquer un plan fractionnaire issu du plan complet 2^k avec k facteurs à 2 niveaux. Néanmoins, les plans fractionnaires nécessitent une phase de conception plus longue car l'interprétation qui résultera des résultats dépend essentiellement du choix de p . Plus le nombre p augmente, plus la charge expérimentale va diminuer mais au détriment d'un risque de plus en plus grand sur la qualité des informations tirées du plan. Il faudra donc évaluer les risques avant de démarrer l'expérimentation et les minimiser en construisant le plan fractionnaire adéquat. C'est le pari du plan fractionnaire [20].

II.6.3. Plan central composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel (2^k) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un par un à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il

permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse [21,22].

II.6.3.1. Propriétés des plans composites

a- Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique conduit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [23,24]. Ainsi pour deux facteurs (k = 2), l'équation de régression s'écrit :

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \epsilon \quad \text{II.18}$$

b- La matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais [X] est la Suivante [9.25]:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & - \sigma & 0 & 0 & + \sigma^2 & 0 \\ 1 & + \sigma & 0 & 0 & + \sigma^2 & 0 \\ 1 & 0 & - \sigma & 0 & 0 & + \sigma^2 \\ 1 & 0 & + \sigma & 0 & 0 & + \sigma^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice [X] n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T.X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [9.25] :

$$S^2_{bj} = C_{jj} \cdot S^2_{rep} \quad \text{II.19}$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathbf{B} = [\mathbf{X}^T \mathbf{X}]^{-1} \cdot [\mathbf{X}]^T \cdot \mathbf{Y} \quad \text{VII.20}$$

Les valeurs du paramètre ω et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs « k », du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.



- [1] J.Demonsant , Comprendre et mener des plans d'expériences, AFNOR, Paris Pp 175, (1996).
- [2] F.Fadil,A.Farah,B.Ihssane .T.Haloui, .S.Rachiq,Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinusofficinalis L. by response surface methodology.J. Mater. Environ. Sci, 6 (8), 2346-2357(2015).
- [3] F,Rabier. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de Doctorat en Génie. (2007).
- [4] N.Triboulet. « Notions de bases sur les plans d'expériences »,Lycée Niepce – Chalon sur Saône (France) (2008).
- [5] J.Goury, les plans d'expérience, Revue MODUDAD, (2006).
- [6] W. TINSSON.Plans d'expériences : constructions et analyse statistiques. Mathématiques et Applications, Vol. 67, Springer, 532 p,(2010).
- [7] F .BOUDISSA., Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister , Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou (2011).
- [8] N. Hamaidi. Modélisation Optimisation du Procédé D'adsorption du Phénoldans un Réacteur Batch par les Plans D'expériences . Thèse de Doctorat en Sciences,université Bejaia(2012).
- [9] G. Sado, M. Sado. « Les plans d'expériences, de l'expérimentation à la qualité ». 2ème tirage, AFRNOR, (1991).
- [10] W .Tinson. Plan d'expérience :constructuins et analyses statistiques.Softcover XV 532. (2010).
- [11] K. MADI, N. BENMEHDI,Modélisation et Optimisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque (Jaune Viocryle) , Mémoire de master , université A.MIRA,(2010).
- [12] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences .2ème Ed. Dunod, Paris, (2001)

- [13] V. Kafarov. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Ed. MIR Moscou,(1974).
- [14] P. Ozil, Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI, E. N. S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG, (1997).
- [15] H. Simard, Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles , mémoire Magister, université de Montréal, (1996).
- [16] W. Joudi, Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique, mémoire de Magister, université de Bejaïa,(2005)
- [17] G.Sado et M.C.Sado, Les plans d'expérimentation à l'assurance qualité Edition AFNOR, (2000)
- [18] J. Goupy. Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 80, 156 –166, (2006).
- [19] F.Gillon, Modilisation et optimisation par les plans d'expériences d'un moteur à commutation électroniques, Thèse de doctorat, université de Lille, (1997).
- [20] J.Demonsant, Comprendre et mener des plans d'expériences, AFNOR, Paris Pp 175, (1996).
- [21] J.Goupy. Pratiquer les plans d'expériences. Ed : Dunod. Paris.Pp 551. (2005).
- [22] J.Goupy. Introduction aux plans des expériences.3ème Ed : Dunod. Paris. Pp: 324. (2006).
- [23] S. Adjabi,«Méthodes statistiques de la prévision», Ed. LAMOS universitéBejaia,(2006).
- [24] J. Goupy,What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods, Analytica,ChimicaActa, 544, 184. (2005).
- [25] J. Goupy. Plans d'expériences pour surfaces de réponse , Ed. Dunod, Paris, (1999).



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents dispositifs expérimentaux, les procédures mises en œuvre tel que l'adsorption et les techniques d'analyses et les plans d'expérience.

III.2. Appareillage et réactifs

III.2.1. Réactifs utilisés

L'adsorbant utilisé est une résine à base de poly (Styrène-co-divinyl benzène) (PST-DVB) fonctionnalisée avec un groupement de chlorure d'ammonium. La structure chimique de cette dernière est représentée sur la figure (III.1):

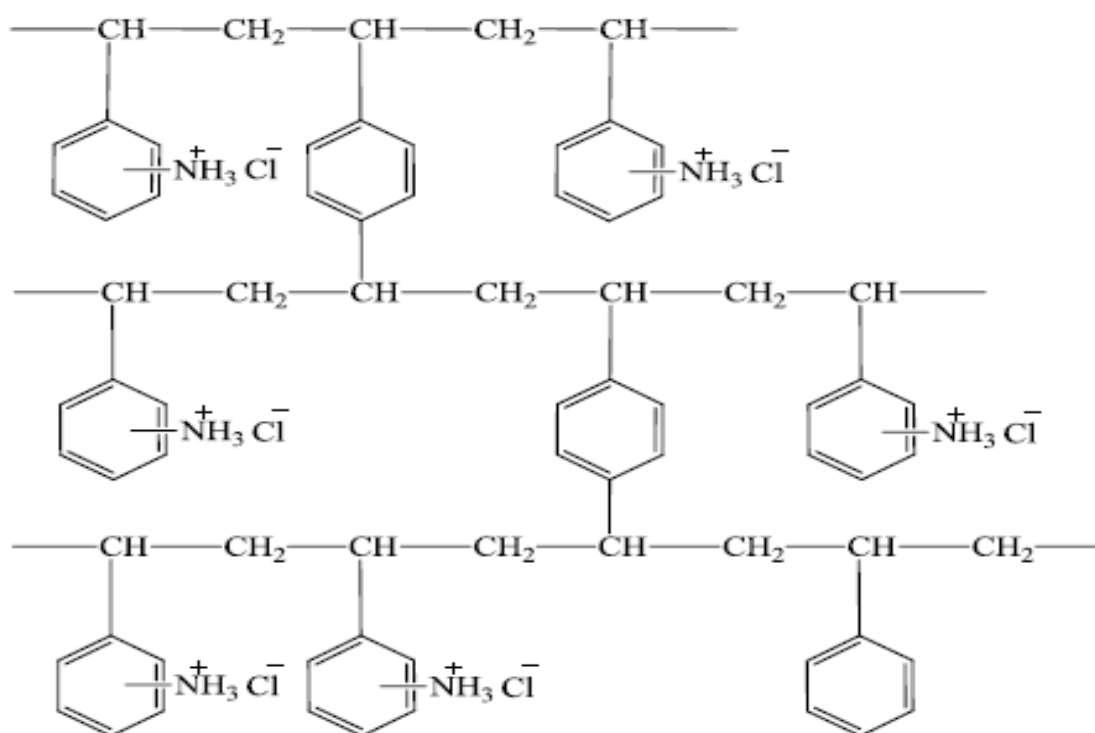


Figure (III.1) : Structure chimique du Poly (styrène-co-divinyl benzène) fonctionnalisé avec du chlorure d'ammonium.

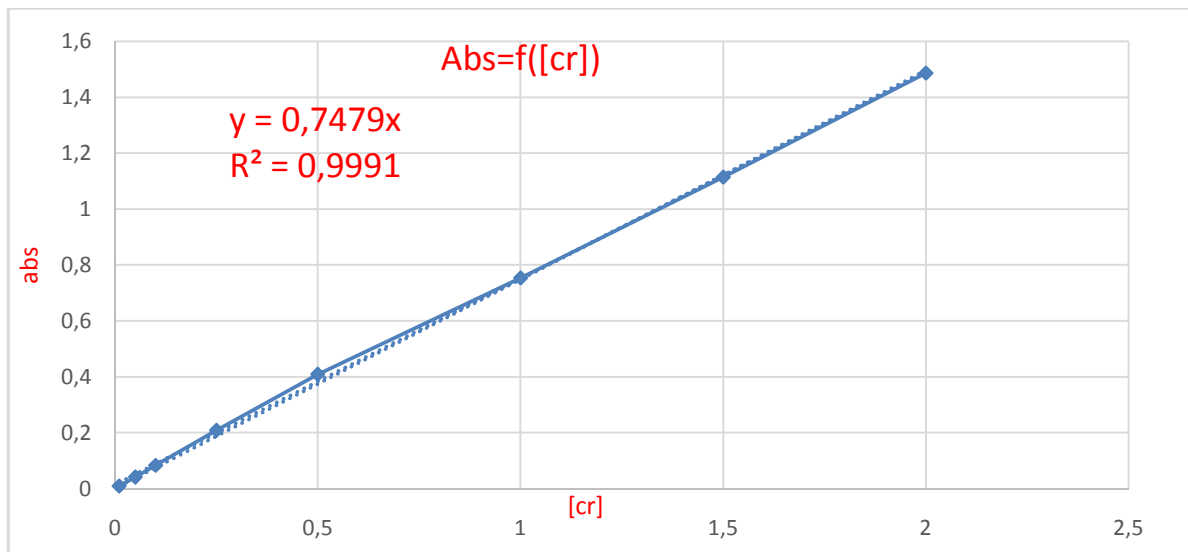
Tableau (III.1) : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Propriétés
Dichromate de potassium(VI)	$K_2Cr_2O_7$ (Prolabo, France)	Masse molaire : $294,1846 \pm 0,0035$ g/mol Apparence : cristaux orange à rouges

		.Masse volumique : 2,68 g/cm ³ Solubilité : Eau T°fusion : 398°C T°ébullition : 500°C $S^0_{\text{solide}} : 291,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\Delta H_f^0_{\text{solide}} : -2033 \text{ KJ/mol}$
Acétone	CH_3COCH_3 (Biochemchemopharma,France)	Masse molaire : 58,08 g/mol Point de fusion : -94,6 °C Point d'ébullition : 56,05 °C Densité : 0,788 à 20°C Pureté : 99%
L'acide Chlorhydrique	HCl (Biochemchemopharma,France)	Masse molaire : 36,46094 g/mol Point de fusion : -30 °C Pureté : 37 % Point d'ébullition : 48 °C Densité : 1 ,19
Hydroxyde de Sodium	NaOH (Biochemchemopharma,France)	Masse molaire : 40g/mol Pureté : 99% Densité : 2,13
Acide sulfurique	H_2SO_4 (Biochemchemopharma,France)	Densité : 1,83 Masse molaire : 98,07 g/mol Pureté : 95%
1.5- Diphenylcarbazide	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Etats-unis)	Masse molaire : 242,28 g/mol Pureté : 97 %

III.3. Établissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance des solutions de concentration allant de 0.01 à 2 mg/L à $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$. La figure (III.2) ci-dessous donne l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration (C) du chrome.



La figure(III.2) : la courbe d'étalonnage.

III.4. Plan d'expérience

III.4.1. Modélisation du procédé d'adsorption du chrome sur la résine par la méthode des plans d'expérience :

Après l'étude de l'adsorption qui nous a permis de choisir les paramètres ayant une influence sur l'adsorption.

Les paramètres suivants ont été choisis : la concentration [Cr(VI)] ; la masse de la résine ; PH ; la température. Les expériences du plan factoriel complet à deux niveaux 2^n permettent d'étudier tous les facteurs et toutes leurs interactions sur la réponse.

Ces expériences ont été réalisées en choisissant des valeurs minimales et maximales.

III.4.2. Programmation des essais

III.4.2.1. Choix des facteurs

Les niveaux des facteurs et leur correspondance en variable centrée réduite ainsi que l'ensemble des expériences réalisées, sont donnés respectivement dans le tableau (III. 2).

Les expériences ont été réalisées sous les conditions suivantes :

* Le volume initial de la solution : 100 ml.

*Durée de l'expérience : 90min.

Tableau (III.2) : les paramètres étudiés

Paramètres	Variables codées			Variables réelles		
	Min	Centre	Max	Min	Centre	Max
Concentration du Chrome (VI) [Cr] (mg/l)	-1	0	1	10	30	50
Masse des résines (g)	-1	0	1	0.65	0.975	1.3
Température (°C)	-1	0	1	20	35	50
pH	-1	0	1	2	6	10

III.4.2.2.Choix du plan expérimental :

Dans cette étude on a choisi un plan factoriel complet à deux niveaux et à 4 paramètres (2⁴) ce qui induit une matrice d'expériences de 16 combinaisons.

III.4.2.3.Choix de la réponse :

Les deux réponses choisies sont : l'efficacité d'adsorption E (%) et la quantité du chrome adsorbée par la résine à l'équilibre q_e (mg/g). Elles sont calculées d'après les équations (III.1) et(III.2):

$$E = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \tag{III.1}$$

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) * V \tag{III.2}$$

C₀ : La concentration initiale du chrome (VI) en solution (mg/L) ;

C_e : La concentration du chrome(VI) à l'équilibre (mg/L) ;

C_t: La concentration du chrome (VI) à l'instant (t) ;

m: La masse de résine utilisé (g) ;

V: le volume de chrome (VI) (L) ;

III.4.2.4. Expérimentation :

En introduisant les différents paramètres et leurs valeurs minimales et maximales sur MINITAB 17 celui-ci fournit la matrice des essais suivante Tableau (III.3).

Tableau (III.3) : matrice des essais

N°	T	[Cr(VI)]	pH	Masse
1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	1	1
3	1	-1	1	1
4	1	-1	1	-1
5	-1	1	-1	1
6	-1	-1	-1	1
7	1	-1	-1	1
8	0	0	0	0
9	1	1	-1	1
10	1	-1	-1	-1
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	1	1	1	-1
16	-1	-1	1	1

III.4.2.5. Elaboration du modèle de premier degré : [1]

Le modèle mathématique postulé s'écrit, dans ce cas, sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + b_{1x_1} + b_{2x_2} + b_{3x_3} + b_{4x_4} + b_{12x_1x_2} + b_{13x_1x_3} + b_{14x_1x_4} + b_{23x_2x_3} + b_{24x_2x_4} + b_{34x_3x_4} + b_{123x_1x_2x_3} + b_{124x_1x_2x_4} + b_{134x_1x_3x_4} + b_{234x_2x_3x_4} + b_{1234x_1x_2x_3x_4}$$

Y : La réponse estimée par ce modèle

x₁, ..., x₄ : Variables centrées réduites ;

Les 16 coefficients sont:

b₀: La valeur moyenne de la réponse ;

b₁, ..., b₄: Les effets linéaires ;

b₁₂, b₁₃, b₁₄, b₂₃, b₂₄, b₃₄: Les effets d'interaction double ;

b₁₂₃, b₁₂₄, b₁₃₄, b₂₃₄ : Les effets d'interaction triple ;

b₁₂₃₄ : L'effet d'interaction quadruple.



IV- Introduction

L'objectif de la première partie de ce chapitre consiste à modéliser et optimiser les différents paramètres en utilisant les plans d'expériences par le logiciel MINITAB 17.

IV.1. Modélisation du procédé d'adsorption du chrome sur la résine par la méthode des plans d'expériences

Les résultats de la conception expérimentale ont été analysés en utilisant le logiciel minitab17, en introduisant les valeurs minimal et maximale des facteurs à étudier, qui nous permet d'obtenir la matrice des essais et trouver les coefficients du modèle par régression décrivant les deux réponses q_e et E . ces résultats sont représentés sur les tableaux (IV-6), (IV-7) et (IV-8).

Tableau (IV-1) : Matrice des essais avec les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

N°	T	[Cr(VI)]	pH	Masse	%E	q_e	Valeurs prédites (E)	Valeurs prédites (q_e)	Résidus	Résidus (q_e)
1	-1	-1	-1	-1	97,2454	0,0042	96,8324717	0,00561548	0,41292827	-0,00141548
2	1	1	1	1	97,707	0,0101	97,2940717	0,01151548	0,41292827	-0,00141548
3	1	-1	1	1	94,9113	0,004	94,4983717	0,00541548	0,41292827	-0,00141548
4	1	-1	1	-1	93,8764	0,0078	93,4634717	0,00921548	0,41292827	-0,00141548
5	-1	1	-1	1	98,5963	0,0054	98,1833717	0,00681548	0,41292827	-0,00141548
6	-1	-1	-1	1	94,1485	0,0037	93,7355717	0,00511548	0,41292827	-0,00141548
7	1	-1	-1	1	73,116	0,0012	72,7030717	0,00261548	0,41292827	-0,00141548
8	0	0	0	0	91,6586	0,0314	92,1685905	0,02839048	-0,50999048	0,00300952
9	1	1	-1	1	92,0868	0,0418	91,6738717	0,04321548	0,41292827	-0,00141548
10	1	-1	-1	-1	94,3546	0,0089	93,9416717	0,01031548	0,41292827	-0,00141548
11	0	0	0	0	90,3788	0,031	92,1685905	0,02839048	-1,78979048	0,00260952
12	0	0	0	0	91,0207	0,0324	92,1685905	0,02839048	-1,14789048	0,00400952
13	0	0	0	0	91,3215	0,0327	92,1685905	0,02839048	-0,84709048	0,00430952
14	0	0	0	0	89,8565	0,0371	92,1685905	0,02839048	-2,31209048	0,00870952
15	1	1	1	-1	89,5756	0,0774	89,1626717	0,07881548	0,41292827	-0,00141548
16	-1	-1	1	1	97,0956	0,0022	96,6826717	0,00361548	0,41292827	-0,00141548

17	-1	-1	1	-1	94,3854	0,0088	93,9724717	0,01021548	0,41292827	-0,00141548
18	-1	1	-1	-1	90,4747	0,0634	90,0617717	0,06481548	0,41292827	-0,00141548
19	1	1	-1	-1	90,7409	0,0828	90,3279717	0,08421548	0,41292827	-0,00141548
20	-1	1	1	-1	91,3272	0,0775	90,9142717	0,07891548	0,41292827	-0,00141548
21	-1	1	1	1	91,6626	0,0324	91,2496717	0,03381548	0,41292827	-0,00141548

Tableau (IV-2) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse E

Source	DF	Aj SS	Adj MS	F- Valeur	P- Valeur	Effets	coefficients
Constante					0,000		92,169
Modèle	15	518,966	34,5977	12,75	0,005		
T	1	51,005	51,005	18,79	0,007	-3,571	-1,785
[Cr(VI)]	1	0,577	0,5768	0,21	0,664	0,38	0,19
pH	1	24,448	24,4478	9,01	0,03	2,472	1,236
Masse	1	0,441	0,4409	0,16	0,704	-0,332	-0,166
T*[Cr(VI)]	1	38,026	38,026	14,01	0,013	3,083	1,542
T*pH	1	63,068	63,0678	23,23	0,005	3,971	1,985
T*Masse	1	22,082	22,0822	8,13	0,036	-2,35	-1,175
[Cr(VI)]*pH	1	33,15	33,1502	12,21	0,017	-2,879	-1,439
[Cr(VI)]*Masse	1	92,76	92,7595	34,17	0,002	4,816	2,408
pH*Masse	1	45,833	45,8326	15,88	0,009	3,385	1,692
T*[Cr(VI)]*pH	1	7,147	7,1475	2,63	0,166	-1,337	-0,668
T*[Cr(VI)]*Masse	1	27,137	27,1371	10	0,005	2,605	1,302
T*pH*Masse	1	60,21	60,21	22,18	0,005	3,88	1,94
[Cr(VI)]*pH*Masse	1	52,858	52,8576	19,47	0,007	-3,635	-1,818
T*[Cr(VI)]*pH*Masse	1	0,224	0,2244	0,08	0,785	-0,237	-0,118

Les coefficients de corrélation obtenus : = 97.45 % et $R^2_{\text{corrigé}}=89.81$ %.

Tableau (IV-3) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse *qe*.

Source	DF	Aj SS	Adj MS	F- Valeur	P- Valeur	Effets	coefficients
Constante					0.000		0,02839
Modèle	15	0,014429	0,000962	30,36	0,001		
T	1	0,000083	0,000083	2,61	0,167	0,00455	0,00227
[Cr(VI)]	1	0,007656	0,007656	241,63	0.000	0,04375	0,02188
pH	1	0,000005	0,000005	0,15	0,712	0,0011	0,00055
Masse	1	0,003306	0,003306	104,35	0.000	-0,02875	-0,01437
T*[Cr(VI)]	1	0,000058	0,000058	1,82	0,235	0,0038	0,0019
T*pH	1	0,000396	0,000396	12,5	0,017	-0,00995	-0,00498
T*Masse	1	0,000006	0,000006	0,18	0,688	-0,0012	-0,0006
[Cr(VI)]*pH	1	0	0	0	0,973	-0,0001	-0,00005
[Cr(VI)]*Masse	1	0,002323	0,02323	73,32	0.000	-0,0241	-0,01205
pH*Masse	1	0,000015	0,000015	0,48	0,519	-0,00195	-0,00098
T*[Cr(VI)]*pH	1	0,000369	0,00369	11,63	0,019	-0,0096	-0,0048
T*[Cr(VI)]*Masse	1	0	0	0	0,973	-0,0001	-0,00005
T*pH*Masse	1	0,00053	0,000053	1,68	0,251	-0,00365	-0,00182
[Cr(VI)]*pH*Masse	1	0,000008	0,000008	0,25	0,64	-0,0014	-0,0007
T*[Cr(VI)]*pH*Masse	1	0,000151	0,000151	4,77	0,081	-0,00615	-0,00307

Les coefficients de corrélation obtenus : $R^2 = 98.91 \%$ et $R^2_{\text{corrigé}} = 95.66 \%$.

IV.1.2. Elaboration de l'équation des modèles

$$\begin{aligned}
 E = & 92,169 - 1,785 T + 0,190 [\text{Cr(VI)}] + 1,236 \text{pH} - 0,166 \text{Masse} + 1,542 T*[\text{Cr(VI)}] \\
 & + 1,985 T*\text{pH} - 1,175 T*\text{Masse} - 1,439 [\text{Cr(VI)}]*\text{pH} + 2,408 [\text{Cr(VI)}]*\text{Masse} \\
 & + 1,692 \text{pH}*\text{Masse} - 0,668 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{pH} + 1,302 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{Masse} + 1,940 T*\text{pH}*\text{Masse} \\
 & - 1,818 [\text{Cr(VI)}]*\text{pH}*\text{Masse} - 0,118 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{pH}*\text{Masse} \tag{IV-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_e = & 0,02839 + 0,00227 T + 0,02188 [\text{Cr(VI)}] + 0,00055 \text{pH} - 0,01437 \text{Masse} \\
 & + 0,00190 T*[\text{Cr(VI)}] - 0,00498 T*\text{pH} - 0,00060 T*\text{Masse} - 0,00005 [\text{Cr(VI)}]*\text{pH} - \\
 & 0,01205 [\text{Cr(VI)}]*\text{Masse} - 0,00098 \text{pH}*\text{Masse} - 0,00480 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{pH} - \\
 & 0,00005 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{Masse} - 0,00182 T*\text{pH}*\text{Masse} - 0,00070 [\text{Cr(VI)}]*\text{pH}*\text{Masse} - \\
 & 0,00307 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{pH}*\text{Masse} \tag{IV.2}
 \end{aligned}$$

En substituant les coefficients de régression obtenus dans l'équation (IV-1) par leurs valeurs numériques données dans les tableaux (IV-2) et (IV-3), nous obtenons les équations (IV-1) et (IV-2).

L'analyse DOE de notre système a déduit les paramètres qui ont un effet significatif sur l'équation de la régression en comparant P-valeur des effets principaux et les effets d'interactions de chaque facteur à la valeur 0,05 ; si P-valeur est inférieur à 0,05, on considère que le coefficient est potentiellement significatif, et si la valeur P-valeur est supérieur à 0,05, cela indique que le coefficient du modèle n'est pas significatif [1]. Les différents coefficients significatifs et non significatifs sont représentés dans le tableau (IV-4).

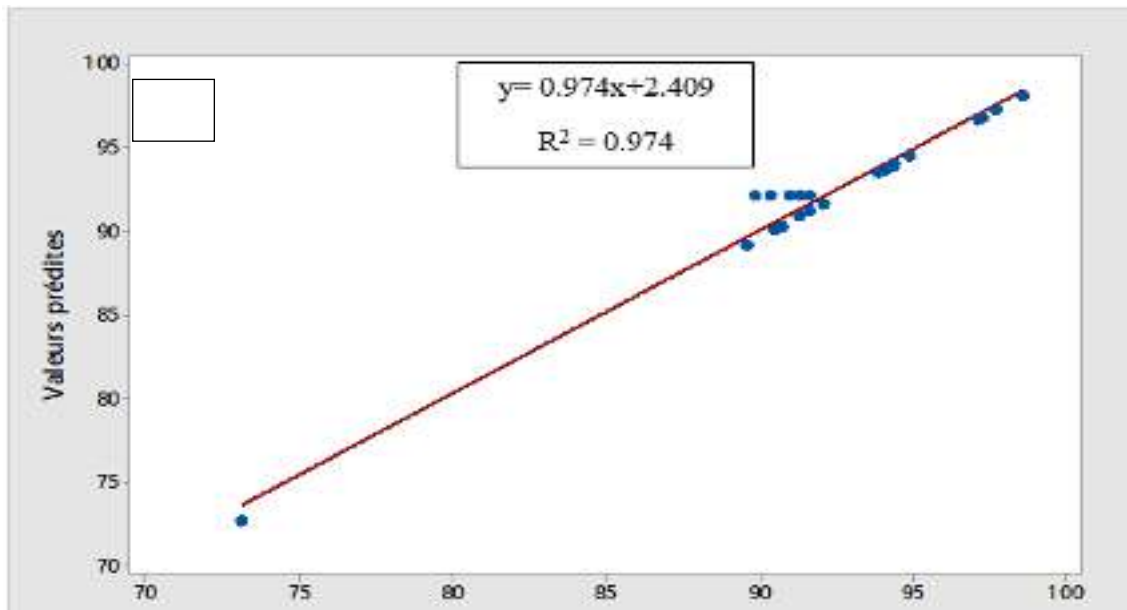
Tableau (IV-4) : Coefficients significatifs et non significatifs obtenus après l'analyse DOE et comparaison des valeurs P-Valeur

Coefficients significatif		Coefficients non significatif	
E	qe	E	qe
b ₀ , a ₁ , b ₃ , b ₁₂ , b ₁₃ , b ₁₄ , b ₂₃ , b ₂₄ , b ₃₄ , b ₁₂₄ , b ₁₃₄ , b ₂₃₄	b ₀ , b ₂ , b ₄ , b ₁₃ , b ₂₄ , b ₁₂₃	b ₂ , b ₄ , b ₁₂₃ , b ₁₂₃₄	b ₁ , b ₃ , b ₁₂ , b ₁₄ , b ₂₃ , b ₃₄ , b ₁₂₄ , b ₁₃₄ , b ₂₃₄ , b ₁₂₃₄

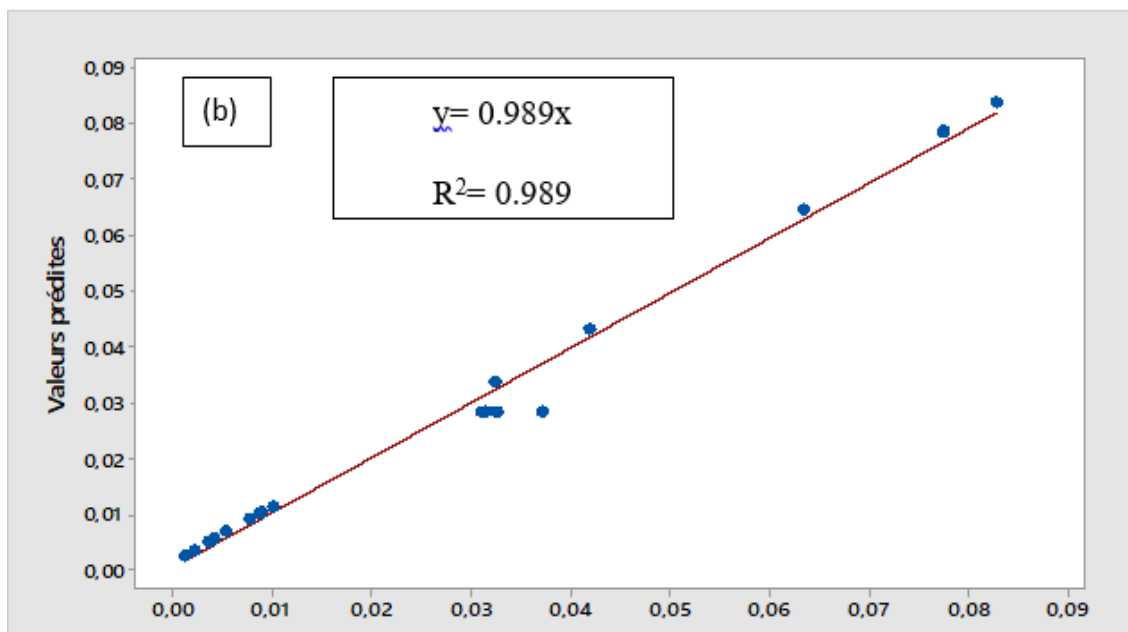
De plus, certains coefficients dans les équations (IV.3) et (IV.4) sont négligeables, les formes empiriques finales du modèle pour les deux réponses deviennent :

$$\hat{E} = 92,169 - 1,785 T + 1,236 \text{ pH} + 1,542 T * [\text{Cr(VI)}] + 1,985 T * \text{pH} - 1,175 T * \text{Masse} - 1,439 [\text{Cr(VI)}] * \text{pH} + 2,408 [\text{Cr(VI)}] * \text{Masse} + 1,692 \text{ pH} * \text{Masse} + 1,302 T * [\text{Cr(VI)}] * \text{Masse} + 1,940 T * \text{pH} * \text{Masse} - 1,818 [\text{Cr(VI)}] * \text{pH} \tag{IV.3}$$

$$\hat{q} = 0,02839 + 0,02188 [\text{Cr(VI)}] - 0,01437 \text{ Masse} - 0,00498 T * \text{pH} - 0,01205 [\text{Cr(VI)}] * \text{Masse} - 0,00480 T * [\text{Cr(VI)}] * \text{pH} \tag{IV.4}$$



valeurs expérimentales



valeurs expérimentales

Figure (IV-1) : Diagramme des valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales.

-(a) l'efficacité d'adsorption (%E) -(b) la quantité adsorbée (q_e).

La figure (IV.1) représente les valeurs prédites en fonction de celles obtenues expérimentalement (l'efficacité d'adsorption (E) et la quantité adsorbée(q_e)).

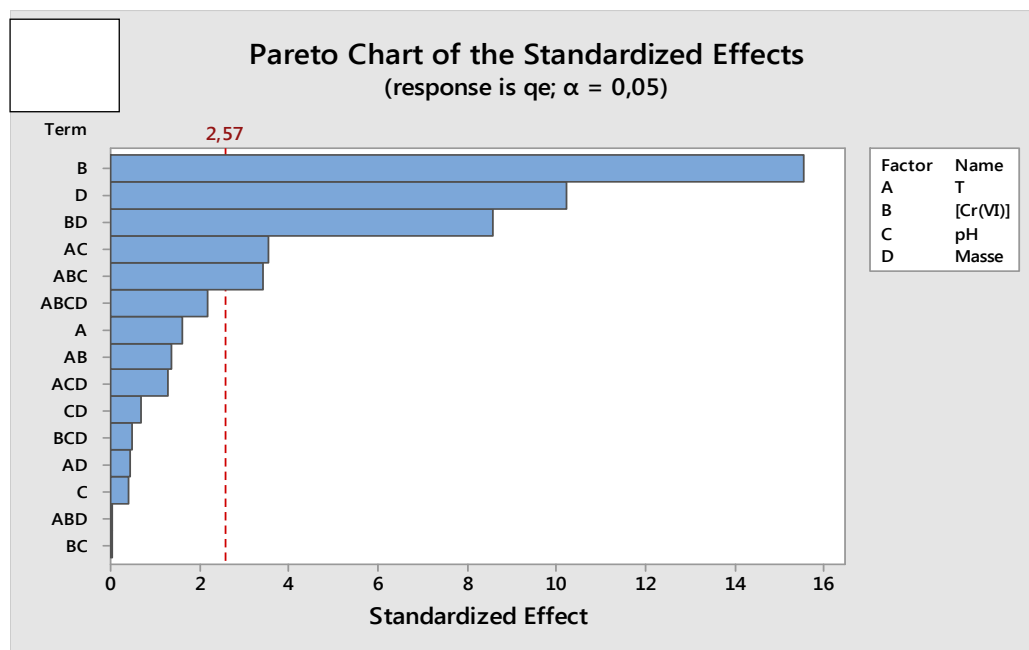
Cette dernière montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et prédits pour une régression linéaire de premier ordre révélant le coefficient de détermination de la quantité adsorbée et de l'efficacité d'adsorption respectivement. ($R^2= 98.91\%$, $R^2 = 97.45 \%$) et ce qui nous permet de dire que le modèle mathématique représentant ces expériences est validé, est qui indiquent la normalité dans la distribution .

IV.1.3. Analyse des modèles et exploitation

IV.1.3.1. Effet des paramètres

Le diagramme des effets de Pareto est un champ utile pour identifier les facteurs les plus importants. L'analyse des figures (IV-2 (a)) et (IV-2(b)), montrent que la concentration de la solution et la masse des résines sont les facteurs les plus influents sur l'efficacité d'adsorption et la quantité adsorbée, e qui implique que l'agitation a une influence sur l'adsorption du chrome . Par contre le pH et la température de la solution ont un faible effet.

Ce qui montre que les résultats prédits sont peu influencés sur les facteurs et leurs interaction



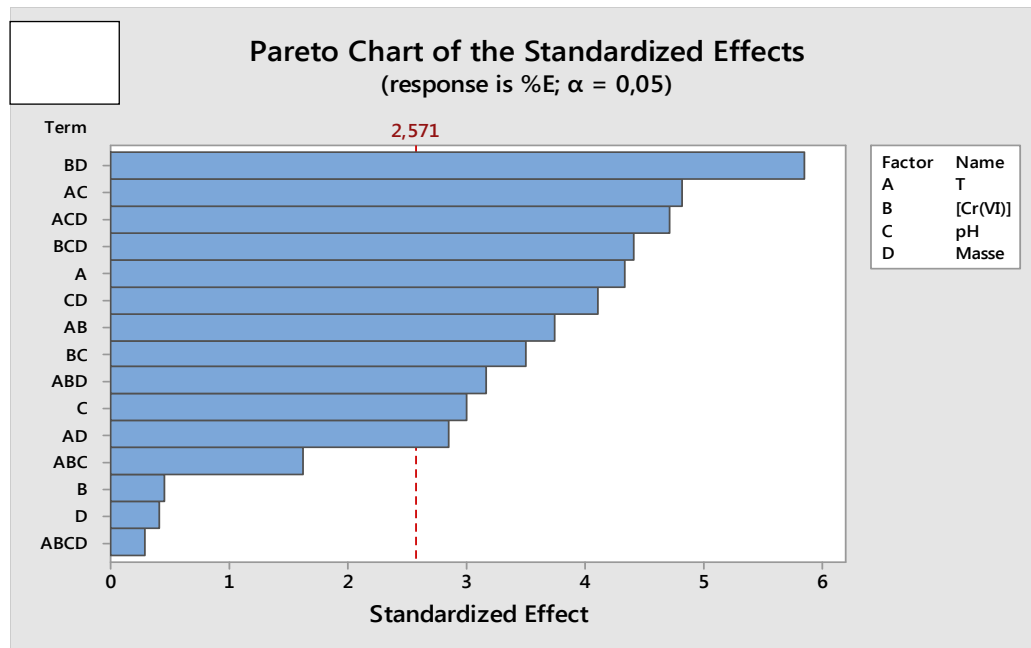


Figure (IV -2) : Diagramme de l'effet de Pareto chart.

-(A) la quantité adsorbée -(B) l'efficacité d'adsorption

IV.1.3.2. Analyse de la variance :

D'après l'analyse de la figure (IV-3 (a)) on peut déduire que les facteurs qui ont un effet positif sur l'efficacité d'adsorption est le pH et la concentration [Cr(VI)] . Par contre Pour la masse de la résine et la température ont un effet négatif sur l'efficacité.

De la même façon, en analysant la figure (IV-3(b)) on peut déduire que la concentration du chrome et la température ont un effet positif sur la quantité adsorbée. La masse de la résine a un effet négatif. Par contre, le pH n'a pas d'effet significatif sur la quantité adsorbée du chrome.

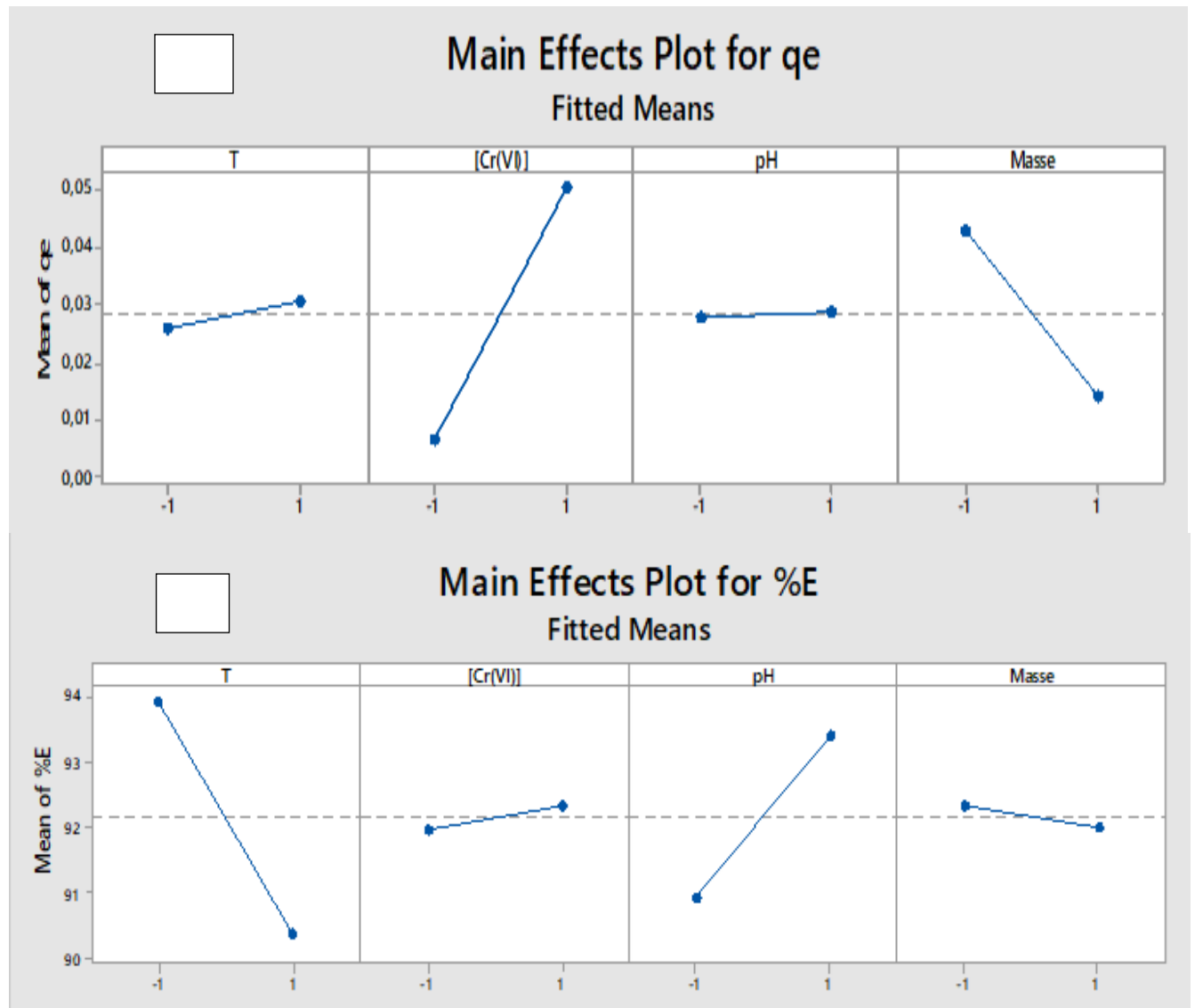


Figure (IV-3) : Les effets individuels des paramètres. -(a) l'efficacité d'adsorption -(b) la quantité adsorbée.

IV.1.3.3. Effets des interactions

L'effet des interactions est relatif à l'influence combinée des deux paramètres en question. Certaines interactions ont un effet positif et d'autres un effet négatif sur le déroulement du processus.

La figure (IV-4) représente l'effet d'interaction entre les différents paramètres à deux niveaux -1 et +1 par rapport à l'efficacité d'adsorption E et la quantité adsorbée q_e . Leur disposition d'après la figure (IV-4 (a)) montre que les interactions qui sont significatives (forte interaction) sont : T*pH, C*T,T*m,C*PH, C*m,pH*m, La disposition des interactions des

paramètres d'après la figure (IV-4 (b)) montre que les interactions qui sont significatives sont : $pH * T$ et $C * pH, C * m$. D'autre part, les interactions : $pH * m$, $C * T$, $T * m$ sont non significatives

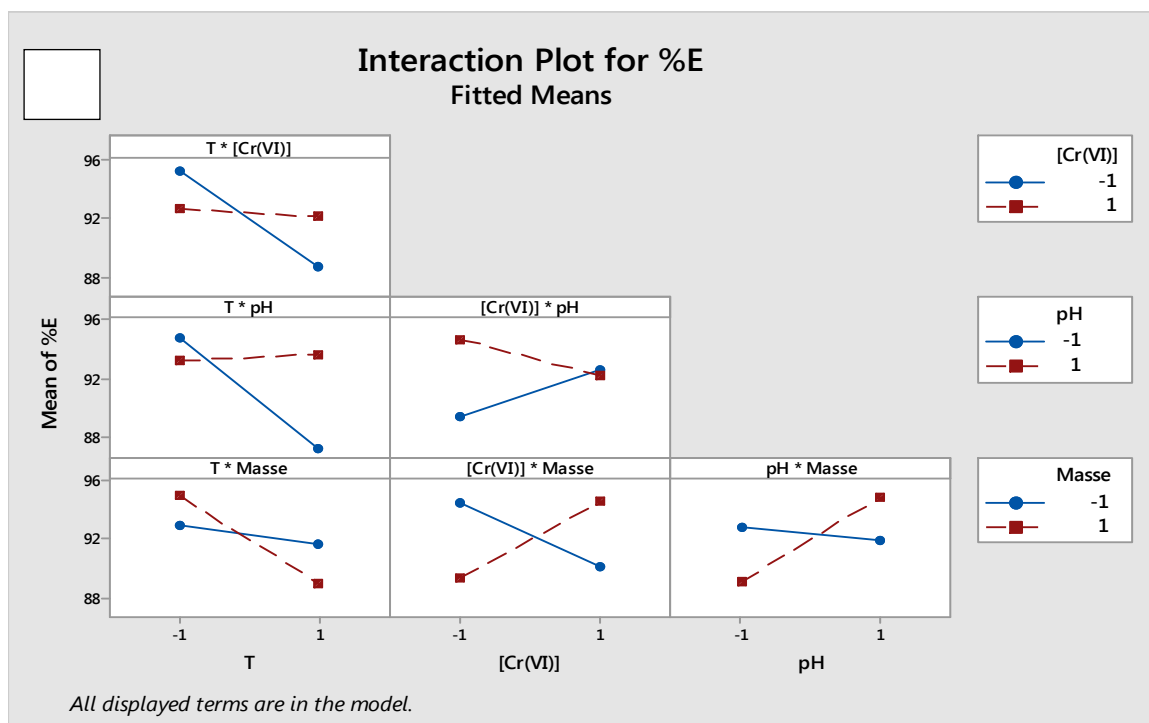
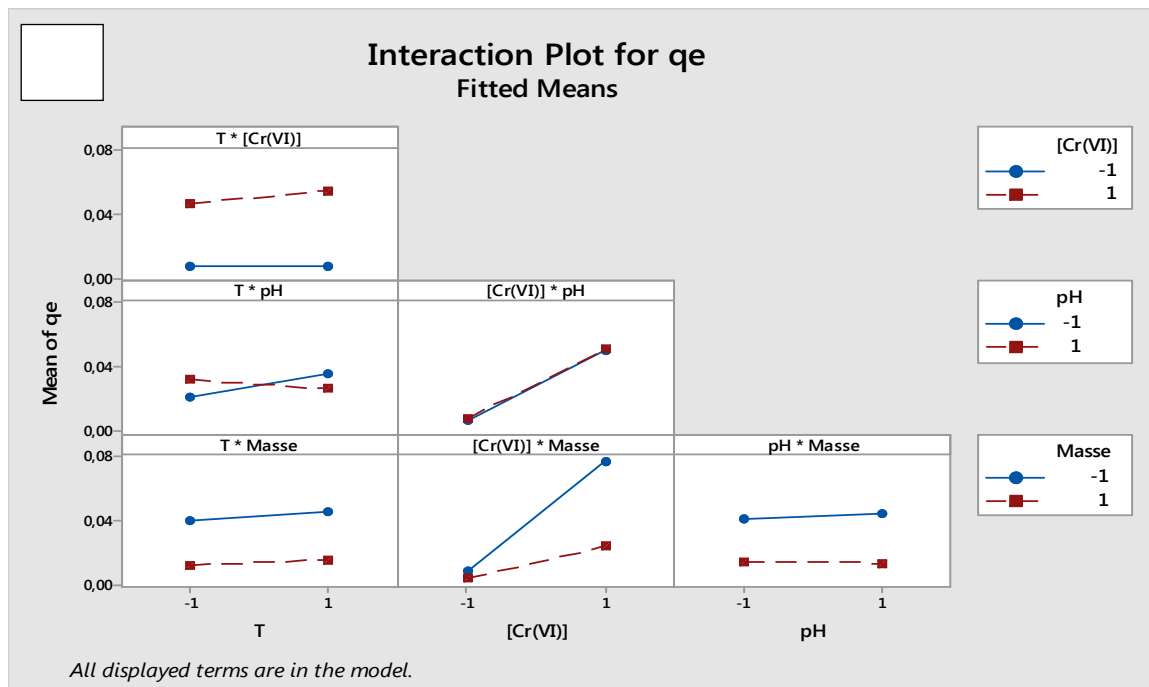
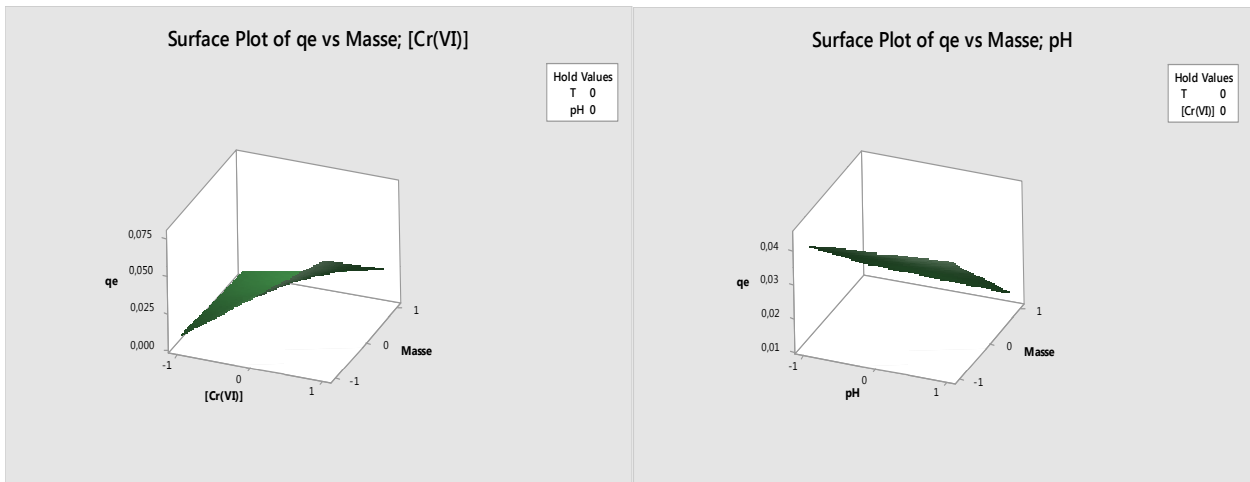


figure (IV-4) : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée

IV.1.4. Analyse et interprétation des réponses**IV.1.4.1. Surface de réponse**

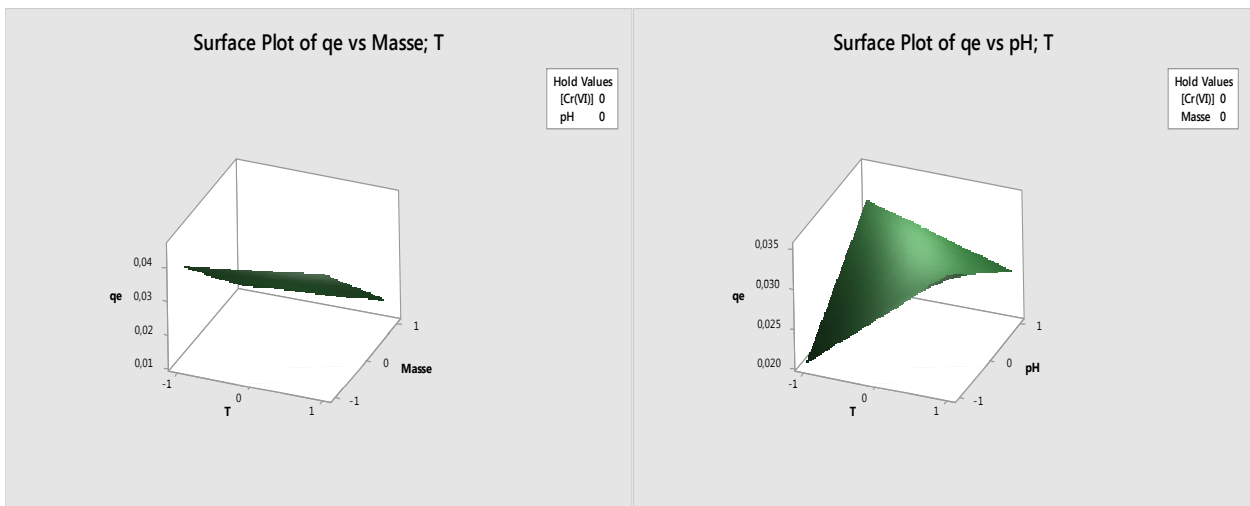
Le tracé des courbes surfaces de réponse (IV.5) et (IV.6) permettent de localiser la région du domaine d'étude où cet optimum apparaît ainsi que toutes les conditions opératoires qui mènent à ce dernier.

La figure(IV.5) représente les interactions (m- pH; m - [Cr(VI)]; pH -[Cr(VI)] ; m -T ; pH - T ; [Cr(VI)]- T) sur la quantité adsorbée son maximale .La figure (IV-6) montre que les interactions ([Cr(VI)] -T; pH -[Cr(VI)] ; pH- l'efficacité T) sur d'adsorption son maximale, par contre les interactions (m -p H; m -T; m-[Cr(VI)]) son faible.



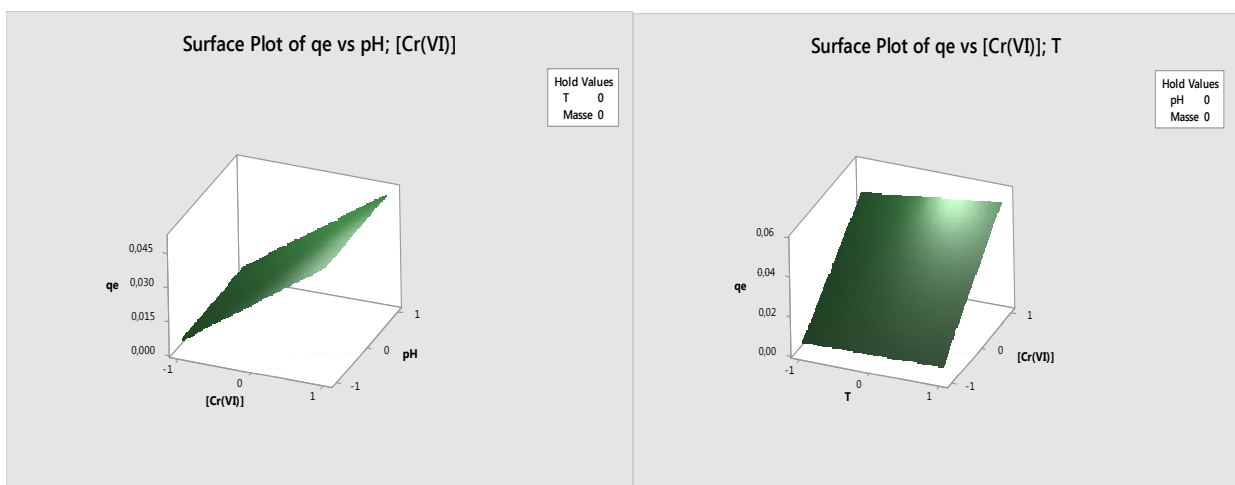
(a)

(b)



(c)

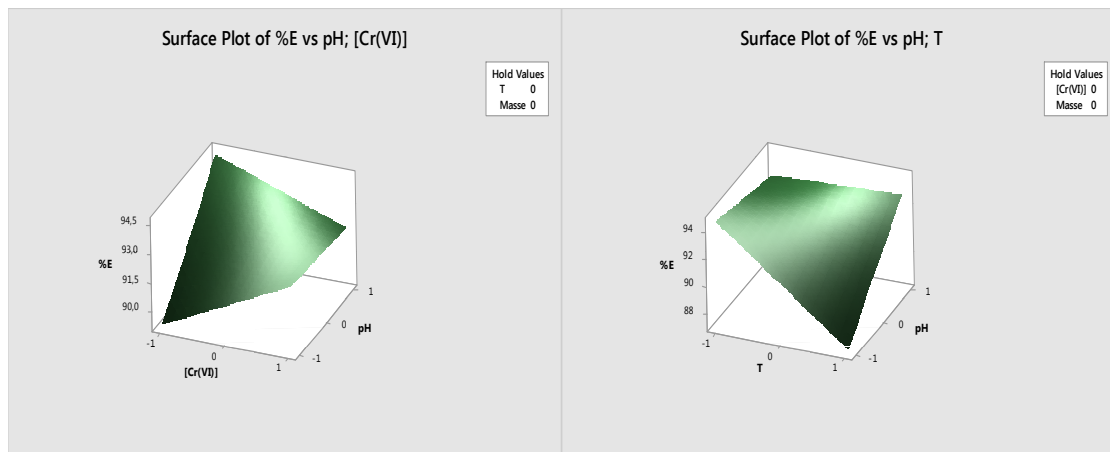
(d)



(e)

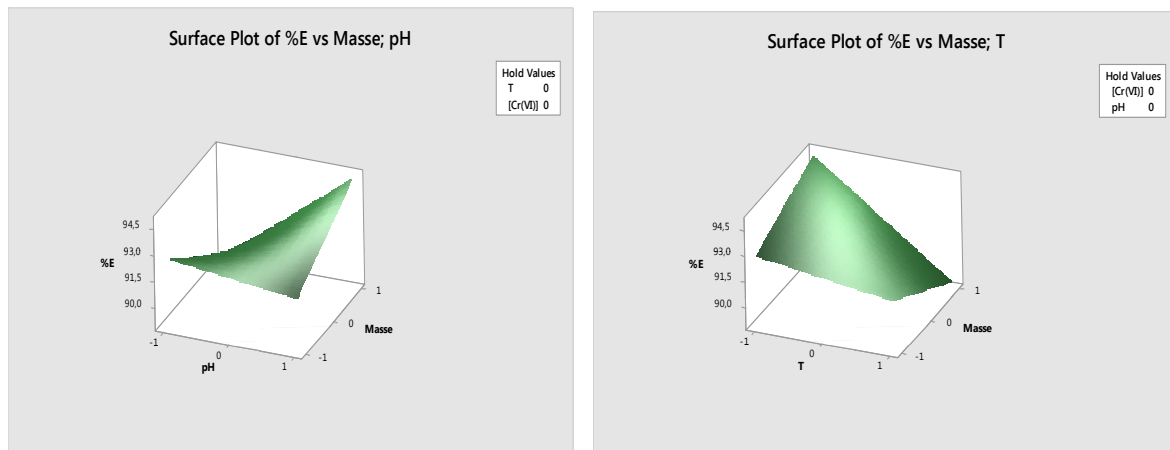
(f)

Figure (IV-5) : La surface de réponse de la quantité adsorbée.



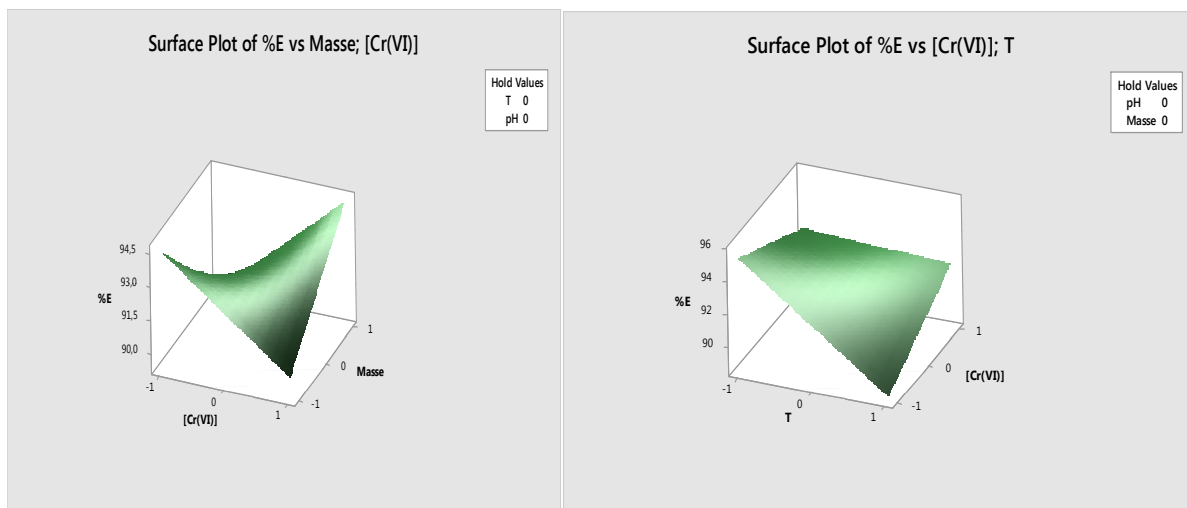
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figure (IV-6) : La surface de réponse de l'efficacité d'adsorption

IV.1.4.2. Découpe de réponse

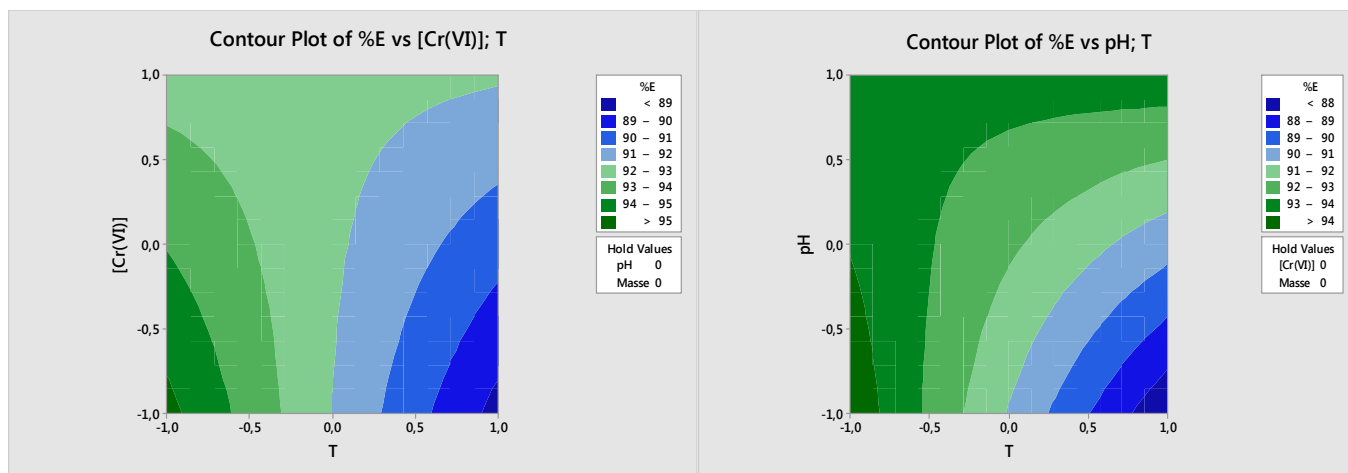
Les courbes iso-réponses présentent un double avantage. Généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent, en plus du repérage visuel de la région du domaine expérimental où la réponse est maximale, de connaître les différentes combinaisons des facteurs opératoires permettant de conduire à une réponse désirée.

Sur les plans de contours (a, b, c, d et f) de la figure (IV-7) on remarque que :

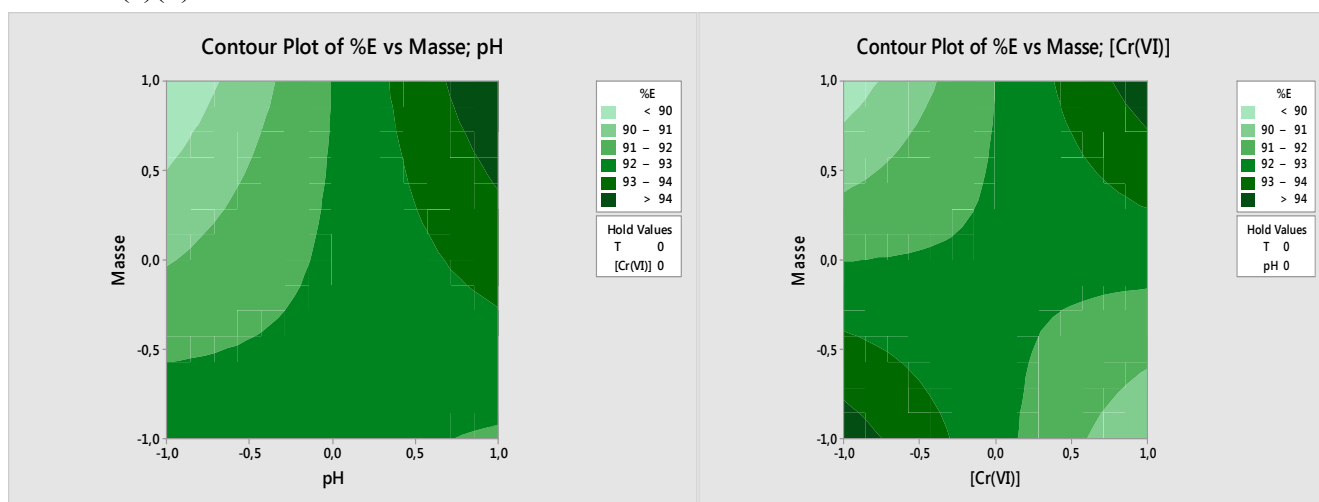
- D'après la figure IV.7.(A) l'efficacité d'extraction est meilleure (supérieure à 95%) quand la concentration du Cr (VI) et la température sont faibles.
- La figure IV.7. (B,C ,D) montre que l'efficacité d'extraction est plus de 94% quand la température, le pH, la masse et la concentration sont faibles.
- La figure IV.7.(E) montre que l'efficacité d'extraction est supérieure à 94% quand la concentration et le pH sont élevés.
- La figure IV.7. (F) montre que l'efficacité d'extraction est plus de 94% quand la température est faible et la masse est élevée.

Sur les plans de contours (a, b, c, d et f) de la figure (IV-8) on remarque que :

- La quantité adsorbée est supérieure à 0,05 quand le pH et la concentration sont élevés (a)
- La quantité adsorbée est supérieure à 0,045 quand la température est élevée et la masse de faible valeur (b)
- La quantité adsorbée est supérieure à 0,034 quand le pH et la température sont élevés (c)
- La quantité adsorbée est supérieure à 0,05 quand la température est faible et la concentration est élevée (d)
- La quantité adsorbée est supérieure à 0,040 quand le pH est élevé et la masse de faible valeur (e)
- La quantité adsorbée est supérieure à 0,070 quand la concentration est élevée et la masse de faible valeur (f)
-

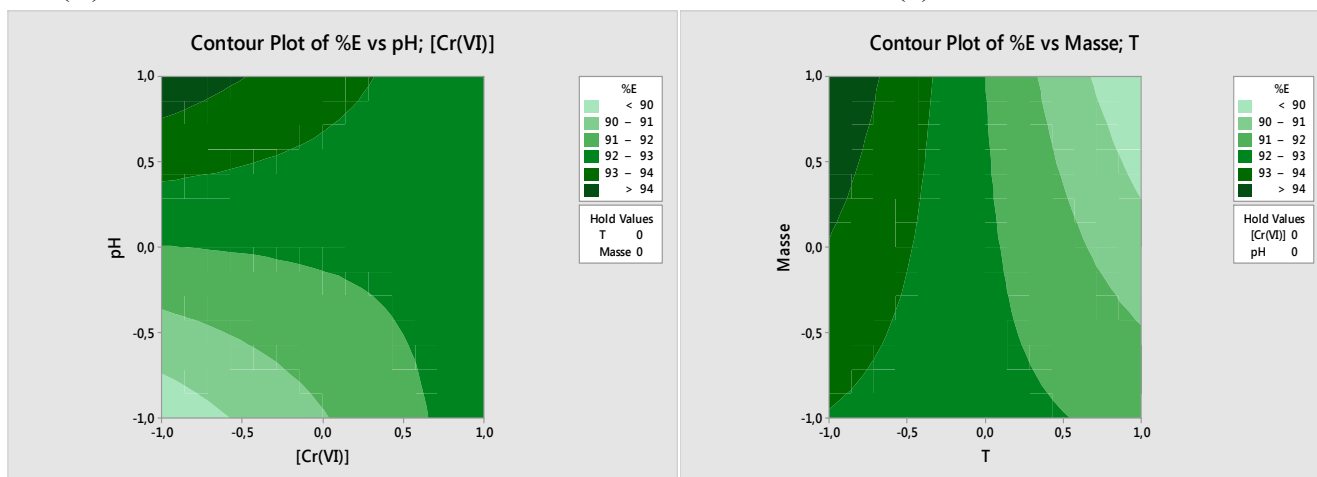


(a)(b)



(c)

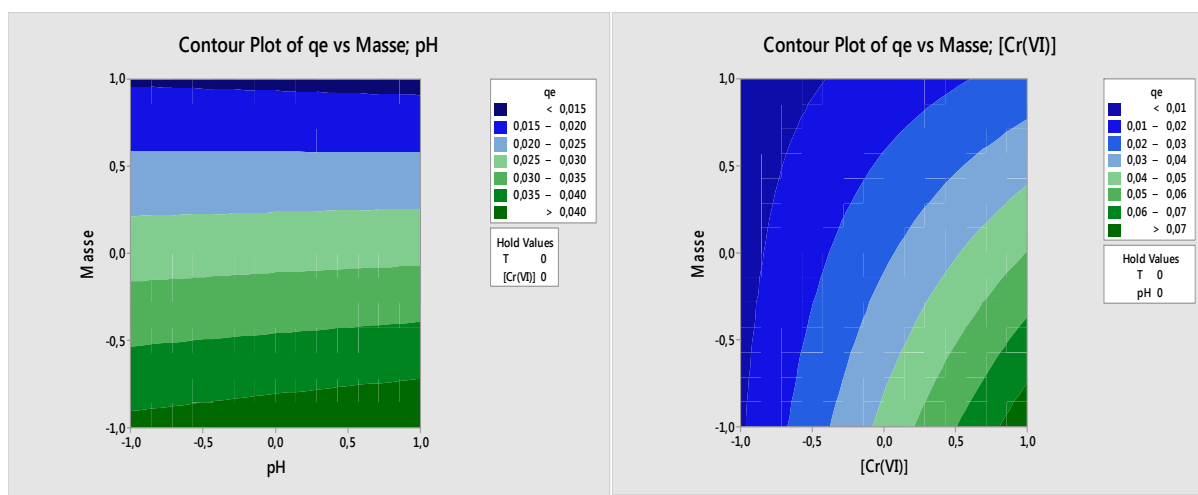
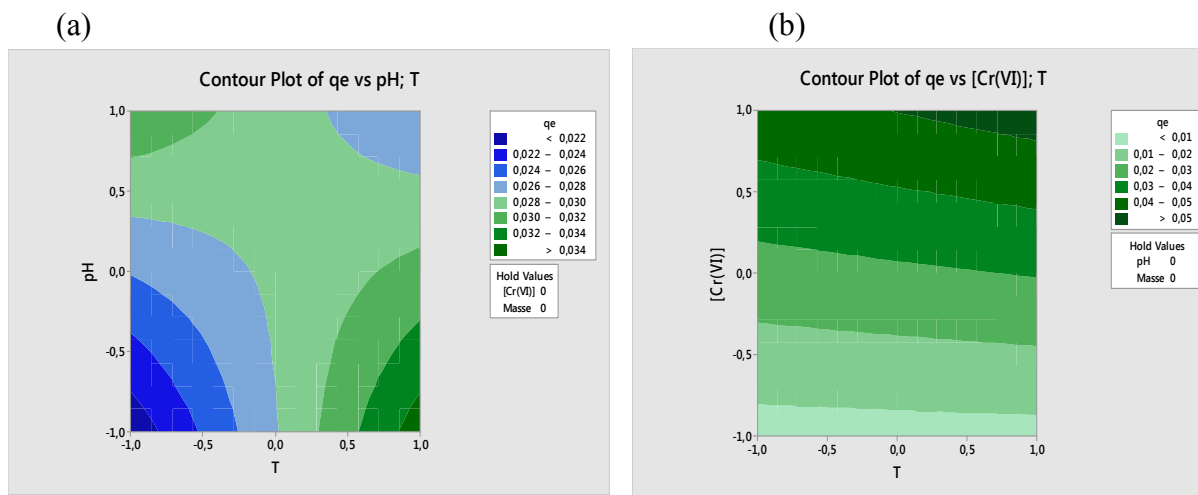
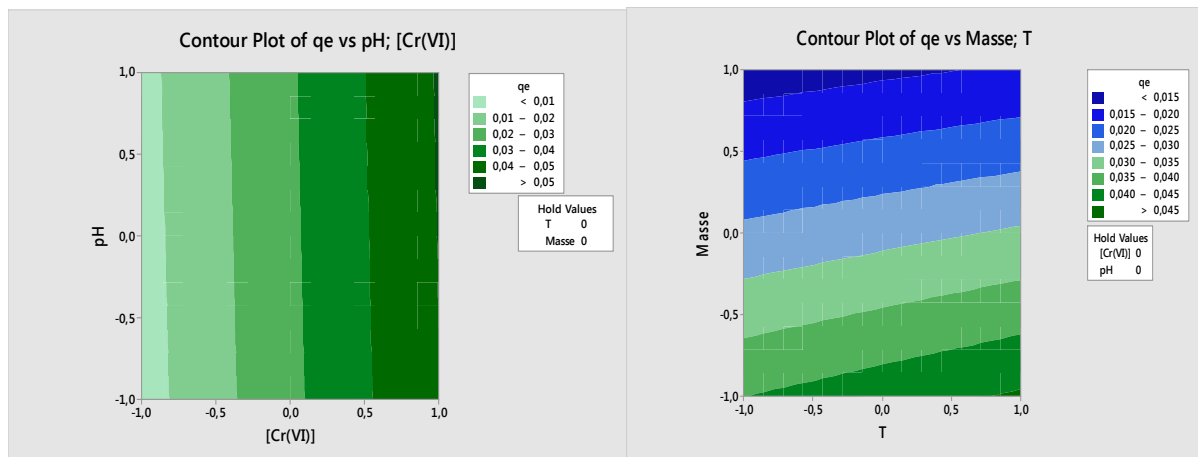
(d)



(e)

(f)

Figure (IV-7) : Surface de découpe de l'efficacité d'adsorption



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Figure (IV-8) : Surface de découpe de la quantité adsorbée

IV.1.5.Optimisation des deux réponses simultanément :

L'objectif de ce travail est d'obtenir les valeurs optimales des différents paramètres auxquelles on obtient une meilleure efficacité d'adsorption et une grande quantité adsorbée.

De la figure(IV.9) on constate que l'efficacité d'adsorption pourrait être optimisée pour une valeur de 90.3972, et une quantité adsorbée prédit à une valeur de 0.0828.

Les conditions optimales obtenues pour la quantité adsorbée sont représentés sur la figure (IV-9) : un pH de -1, une concentration de +1, une température de +1 et une masse de la résine de -1. Ces valeurs réduites correspondent à un pH de 2, une concentration de 50 mg/l, une température de 50 °C et une masse de la résine de 0,65 mg respectivement.

Pour l'efficacité d'adsorption sont comme suit :un pH de -1, une concentration de -1, une température de +1 et une masse de la résine de +1. Ces valeurs réduites correspondent à un pH de 2, une concentration de 10 mg/l, une température de 50 °C et une masse de la résine de 1,3 mg respectivement

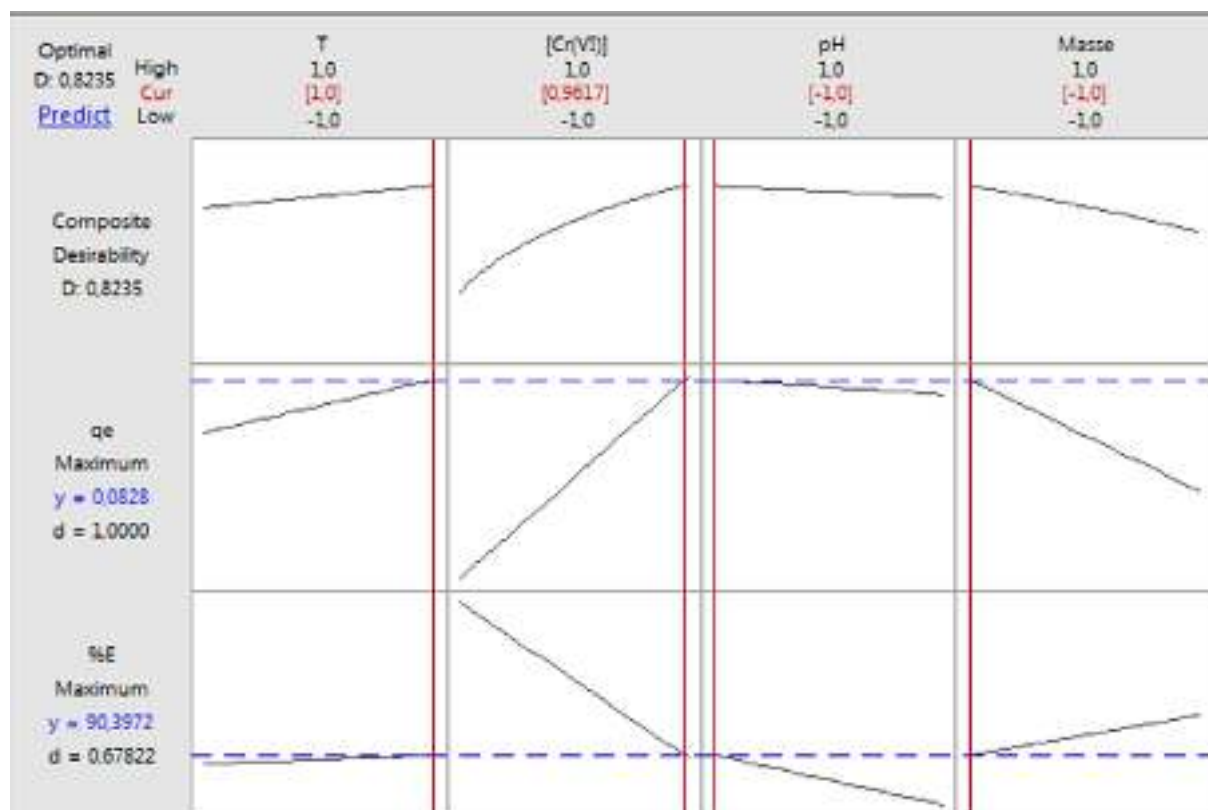


Figure (IV.9) : Optimisation des paramètres expérimentaux pour les deux réponses E et qe simultanément.

- [1] L. M. Camacho, J. A. Fox, J. O. Ajedegba. Optimization of electrodiolys metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology. *Desalination*, 403 (2017) 136- 143.



Conclusion générale

Dans notre étude, la résine à base de divinyle benzène fonctionnalisée avec un groupement de chlorure d'ammonium quaternaire, est utilisée pour l'adsorption de chrome(VI).

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences ; plan factoriel complet à deux niveaux (2^K) pour la modélisation de l'adsorption de chrome par les résines, nous a permis de conclure que la concentration et le pH influent positivement sur l'efficacité d'adsorption. Cependant, un effet négatif a été enregistré pour la masse et la température.

En ce qui concerne la quantité d'adsorption, la concentration du chrome(VI) et la température ont des effets positifs contrairement à la masse de la résine. Pour le pH n'a pas effet significatif sur la quantité adsorbée.

Les différents résultats obtenus pour les différents paramètres et leurs influences ont montré que :

- Les paramètres les plus influents sont : la concentration de la solution et la masse des résines sont les facteurs les plus influents sur l'efficacité d'adsorption et la quantité adsorbée.

- les interactions qui sont significatives (forte interaction) sont : T^*pH , C^*T , T^*m , C^*PH , C^*m , pH^*m , sur l'efficacité d'adsorption, les interactions qui sont significatives sont : pH^*T et C^*pH , C^*m . D'autre part, les interactions : pH^*m , C^*T , T^*m sont non significatives sur la quantité adsorbée.

- les conditions expérimentales optimales de la quantité adsorbée sont : $T= 50^\circ C$, $[Cr (VI)]= 50mg/l$, $m=0.65g$, $pH=2$.

- les conditions expérimentales optimales de l'efficacité sont : $T= 50^\circ C$, $[Cr (VI)]= 10mg/l$, $m=1.3 g$, $pH=2$.

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la récupération du chrome (VI) par les résines à base divinyl benzène fonctionnalisées avec un groupement de chlorure d'ammonium quaternaire.

La modélisation du procédé d'adsorption du chrome (VI) par la méthodologie des plans d'expériences a été appliquée et un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisi pour optimiser les paramètres du système. Cela a permis de mettre en évidence les différentes interactions significatives entre les paramètres choisis. Par conséquent, pour un rendement optimal de 90,3972 %, les conditions optimales sont: $[\text{Cr(VI)}] = 10 \text{ mg/L}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $m=1.3\text{g}$, $\text{pH}= 2$. Cependant, pour la quantité adsorbée optimale de 0.0828 g/mg, les conditions suivantes sont nécessaires à savoir : Température de 50°C , une concentration du Cr(VI) de 50mg/l, une masse de résine de 0,65g et un pH de 2.

Mots clés : Cr(VI), adsorption, résines