

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA Béjaïa
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Thème

*Etude de la cinétique, modélisation et
optimisation du procédé d'adsorption du
Jaune Bézacryl sur le déchet de semelles de
chaussures*

Présenté par :

M^{elle} BOURAI Karima &

M^{elle} BOUGUELLID Neffissa

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente M^{me} AISSANI Farida
Rapporteur M^r BOUDRAHEM Farouk
Examinatrice M^{me} HAMAI DI Nassima
Examineur M^r YAHIAOUI Idris
Invité M^r FATMI Sofiane

Promotion 2013-2014

Remerciements

Louange A Dieu, le miséricordieux, sans lui rien de tout cela n'aurait pu être.

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

On tient à exprimer notre reconnaissance à M^{me} F. AISSANI, pour la confiance qu'elle nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire. On voudrait également lui exprimer nos remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition tout au long de la réalisation de notre mémoire.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à monsieur F. BOUDRAHEM pour avoir dirigé ce travail, pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui nous ont été d'un grand profit.

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Enfin, on tient à remercier toute personne ayant contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL À :

- ✚ Mes chers parents qui n'ont jamais cessé de m'aimer, de m'aider, de m'encourager et de subvenir à tous mes besoins durant tout mon parcours scolaire.
- ✚ Mon grand père et ma grande mère.
- ✚ Mes chères sœurs : Sabra et son mari, Samira et son mari, Fouzia et son mari, Salima et son mariset Naima.
- ✚ Mon fiancé Samir et toute sa famille
- ✚ Mes cousins , cousines et plus particulièrement Zahir, Smail et Lamia.

- ✚ Et à toute la famille BOUGUELLID et GEUMOUNI le proche et le loin.
- ✚ A tous mes amis (es), Lydia, Soraya, Lamia, Mina, Kahina, Bilal, Mohamed.
- ✚ Toute la promotion 2013-2014.
- ✚ Tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et soutenu.

*****NEFFISSA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents qui n'ont jamais cessé de m'aimer, de m'aider, de m'encourager et de subvenir à tous mes besoins durant tout mon parcours scolaire.

Ma très chère grande mère Zahia.

Mes chères sœurs et leurs maris : Saida et Mabrouk, Farida et Farid, Dalila et la petite Rebiha.

Mon cher frère : Farid.

Toute ma famille BOURAI et FOURAR le proche et le loin

Mes copines: Leila, Souhila, Linda, Chafica, Chafia, Amel et Wahiba.

Tous mes amis (es) surtout Karima, Amel, Assia, Lidia, Samira, Walid.

Souhila et sa famille.

Tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et soutenu.

Toute la promotion 2013-2014.

KARIMA

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
--------------------	---

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Adsorption	3
I.1.1. Types d'adsorption.....	3
I.1.1.1. L'adsorption physique.....	3
I.1.1.2 L'adsorption chimique.....	4
I.1.2. Applications de l'adsorption.....	4
I.1.3. Mécanisme d'adsorption.....	5
I.1.4.Facteurs influents sur l'adsorption des colorants textiles.....	6
I.1.4.1. Effet de du temps de séjour.....	6
I.1.4 .2.Effet de la concentration initiale du colorant.....	7
I.1.4 .3. Effet de la température.....	8
I.1.4 .4. Effet de la suspension.....	9
I.1.4.5. Effet de pH initial de la solution.....	10
I.1.4 .6. Effet de la granulométrie des particules.....	11
I.1.5. Les adsorbants.....	12
I.1.5. 1. Le réseau poreux des adsorbants.....	12
I.1.5.2. La surface spécifique des adsorbants.....	13
I.1.6. Isothermes d'adsorption.....	13
I.1.7. Classification des isothermes d'adsorption.....	13
I.1.7.1. Classe L.....	14
I.1.7.2.Classe S.....	15

TABLE DES MATIÈRES

I.1.7.3. Classe H.....	15
I.1.7.4. Classe C.....	15
I.1.8. Modélisation de l'adsorption.....	16
I.1.8.1. Modèle de Freundlich.....	16
I.1.8.2. Modèle de Langmuir.....	16
I.1.9 Cinétique d'adsorption.....	18
I.1.9.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	19
I.1.9.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	19
I.1.9.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	20
I.2. Les colorants textiles.....	20
I.2.1. Classification des colorants textiles.....	21
I.2.2. Les dangers évidents des effluents textiles.....	21
I.2.2.1. Eutrophisation.....	21
I.2.2.2. Sous-oxygénation.....	21
I.2.2.3. Couleur, turbidité, odeur.....	22
I.2.3. Les dangers à long terme des effluents textiles.....	22
I.2.3.1. La persistance.....	22
I.2.3.2. Bioaccumulation.....	22
I.2.3.3. Cancer.....	22

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE II

PLANS D'EXPERIENCES

II.1. Introduction.....	23
II.2. Formules de codage.....	24
II.3. Modélisation par les plans d'expériences.....	25
II.3.1. Plans factoriels complets à deux niveaux.....	26
II.3.1.1. Calcul des coefficients du modèle.....	27
II.3.1.2. Analyse statistique.....	27
II.3.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients.....	27
II.3.1.2.2. Validation du modèle.....	29
II.3.1.2.3. Coefficient de détermination.....	30
II.3.1.2.4. Analyse des résidus.....	31
II.3.2. Plans d'expériences pour surfaces de réponses.....	31
II.3.2.1. Plan central composite.....	31
II.3.2.2. Propriétés des plans composites.....	32

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Préparation des adsorbants.....	35
III.2. Caractérisation des déchets de semelles de chaussures.....	35
III.2.1. Masse volumique réelle.....	35
III.2.2. Masse volumique apparente.....	36
III.2.3. Volume poreux total.....	36
III.2.4 Porosité.....	36
III.2.5. Taux d'humidité.....	37
III.2.6. Granulométrie.....	37
III.2.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	38

TABLE DES MATIÈRES

III.2.8. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC}).....	38
III.3. Modification chimique du déchet de semelles de chaussures.....	38
III.4. Protocole expérimental de l'adsorption des colorants textiles.....	39
III.4.1. Préparation des solutions.....	39
III.4.2. Procédure expérimentale.....	40
III.4.3. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible.....	41

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Modification du déchet par traitement chimique.....	43
IV.1.2. Influence de la modification chimique sur l'adsorption du jaune bézacyl.....	43
IV.1.3. Caractérisation de déchet de semelle de chaussure.....	45
IV.1.3.1. Composition élémentaire et caractéristiques physico-chimiques de déchet de semelle de chaussure.....	45
IV.1.3.2. Analyse par Spectroscopie infra- rouge.....	45
IV.2. Etude du processus d'adsorption.....	47
IV.2.1. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption.....	47
IV.2.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale sur la quantité de colorant adsorbée.....	47
IV.2.3. Influence de la suspension sur la quantité de colorant adsorbée.....	48
IV.2.4. Effet du pH de la solution sur la quantité de colorant adsorbée.....	49
IV.2.5. Effet de la température de la solution sur la quantité du colorant adsorbée.....	50
IV.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	51
IV.3.1. Cinétique du 1 ^{er} ordre.....	51
IV.3.2. Cinétique de second ordre.....	52
IV.3.3. Modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris.....	54
IV.4. Isothermes d'adsorption.....	55
IV.5. Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	56

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE V

MODELISATION ET OPTIMISATION

V.1 Modélisation du processus de l'adsorption.....	60
V.1.1 Plan d'expérimentation.....	60
V.1.2 Elaboration du modèle de premier degré.....	62
V.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle.....	64
V.1.2.2 Analyse statistique de l'Equation de régression.....	64
V.1.2.2.1 Vérification de la signification des coefficients.....	64
V.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression.....	65
V.1.3 Elaboration du modèle de second degré.....	69
V.1.3.1 Calcul des coefficients du modèle.....	70
V.1.3.2 Analyse statistique de l'équation de régression.....	71
V.2 Optimisation.....	74
V.2.1 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses.....	74
Conclusion générale.....	82
Bibliographie.	

Chapitre I

Figure I.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	6
Figure I.2. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de lotus.....	7
Figure I.3. Effet de la concentration initiale en bleu de méthylène sur la quantité adsorbée.....	8
Figure I.4. Effet de la température sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé.....	8
Figure I.5. Effet de la température sur la quantité des colorants adsorbés. (a) Acide noire, (b) Violet basique.....	9
Figure I.6. Effet de concentration en suspension sur la quantité des colorants adsorbés.....	10
Figure I.7. L'effet du pH sur le rendement d'adsorption de (CV) et de (BF).....	11
Figure I.8. Effet de la granulométrie des particules sur la quantité des colorants adsorbés. (a) Acide noire, (b) Violet basique.....	12
Figure I.9. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	14

Chapitre II

Figure II.1: Schéma du principe des plans.....	23
Figure II.2 : Variables centrées réduites.....	25
Figure II.3: Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour $k=3$	26
Figure II.4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k = 2$).....	32

Chapitre III

Figure III.1. Schéma du dispositif de traitement	39
Figure III.2. Structure chimique du colorant textile « jaune bézacryl ».....	40
Figure III.3. Dispositif expérimental	41

Chapitre IV

Figure IV.1. Evolution de la quantité adsorbée du jaune bézacryl par le déchet modifié avec HNO₃ à différents concentrations de l’agent de modification en fonction du temps.
Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, C_{JB} = 50 mg/L, T=20°C et t_{ox} = 60min
.....44

Figure IV.2. Evolution de la quantité adsorbée du jaune bézacryl par le déchet modifié avec KOH à différents concentrations de l’agent de modification en fonction du temps.
Conditions : pH = 6, w = 400 tr/min, C_{JB} = 50 mg/L, T=20°C et t_{ox} = 60min.
.....44

Figure .IV.3. Spectre infrarouge de déchet de semelle de chaussure.....46

Figure IV.4. Evolution de la quantité du jaune bézacryl adsorbée par le déchet de semelles de chaussures à différentes concentrations en fonction du temps. **Conditions :** pH=6, w=400 tr/min et T=20°C.....48

Figure IV.5. Evolution de la quantité du jaune bézacryl adsorbée par le déchet non modifié à différentes concentrations de suspension en fonction du temps. **Conditions :** pH=6, w=400 tr/min, T=20°C et C_{JB} =50 mg/L.....49

Figure IV.6. Evolution de la quantité de jaune bézacryl adsorbée par le déchet non modifié à différents pH en fonction du temps. **Conditions :** w=400 tr/min, T=20°C et C_{JB} =50 mg/L
.....50

Figure IV.7. Evolution de la quantité du jaune bézacryl adsorbée par le déchet à différentes température en fonction du temps. **Conditions :** w=400 tr/min, pH=6 et C_{JB} =50 mg/L
.....51

Figure IV.8. Cinétique d’adsorption du second ordre « jaune bézacryl ».....53

Figure IV. 9. Représentation de la quantité de jaune bézacryl adsorbée en fonction de t^{1/2}
.....55

Figure IV.10. Isothermes d’adsorption.....56

Figure IV.11. La comparaison des différentes isothermes théoriques à l’isotherme expérimentale.....59

Chapitre V

Figure V.1 : Diagramme des résidus	69
Figure V.2 : Diagramme des résidus	74
Figure V.3 : Courbes Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_1 - x_2 ($[JB]_0$ - $[susp]$), pour $pH= 6$	76
Figure V.4 : Courbes Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_1 - x_3 ($[JB]_0$ - pH), pour $[susp]=0,1M$	77
Figure V.5 : Courbes Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_2 - x_3 ($[susp]_0$ - pH), pour $[JB]=41,9M$	78

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption.....	5
Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	21

Chapitre II

Tableau II.1 : Valeurs de $\bar{\omega}$ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite	34
---	----

Chapitre IV

Tableau. IV.1 : caractéristiques physique de déchet de semelle de chaussure.....	45
Tableau IV.2 : Principaux pics et fonctions chimiques associées.....	46
Tableau IV.3 : Constantes calculées en utilisant une cinétique du premier ordre.....	52
Tableau IV.4 : Constantes calculées en utilisant une cinétique du second ordre.....	53
Tableau IV.5 : Constantes calculées en utilisant le modèle intra particulaire	55
Tableau IV.6 : Equations des différents modèles testés.....	57
Tableau IV.7 : Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption du colorant testé sur le déchet.....	58

Chapitre V

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	60
Tableau V.2 : Matrice des expériences.....	61
Tableau V.3 : Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 8$	63
Tableau V.4 : Valeurs des rendements au centre des domaines d'études.....	63
Tableau V.5 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.....	64
Tableau V.6 : Les valeurs de t_j	65

Tableau V.7 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience.....	68
Tableau V.8 : Matrice des expériences.....	70
Tableau V.9 : Valeurs des coefficients du modèle.....	71
Tableau V.10 : Valeurs de t_j	71
Tableau V.11 : Calcul des résidus.....	73

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économique, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition d'un déséquilibre au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

La dépollution des eaux peut être réalisée par différents procédés, tels que les traitements physico-chimiques et biologiques, qui sont actuellement bien maîtrisés au niveau du laboratoire et de plus en plus appliqués à grande échelle dans l'industrie. Parmi ces méthodes, on distingue l'adsorption qui correspond à l'utilisation de différents matériaux d'origines végétale, animale ou minérale pour la fixation des polluants sur leurs surfaces. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des colorants en solutions aqueuses. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants.

Dans notre étude, le jaune bézacryl a été choisi comme colorant représentatif pour explorer l'utilisation de l'adsorption sur le déchet de semelles de chaussures pour l'élimination efficace des colorants dans un milieu aqueux. Le premier objectif était de tester le déchet de semelles de chaussures pour dépolluer les eaux chargées en colorants textiles. Le deuxième objectif est d'évaluer l'effet des paramètres expérimentaux sur la cinétique d'adsorption, tels que le temps

INTRODUCTION GÉNÉRALE

de contact adsorbant-adsorbat, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, la suspension et la température du milieu. Le troisième objectif est de modéliser le phénomène et la cinétique d'adsorption en se basant sur les modèles théoriques proposés dans la littérature. Le dernier objectif est de modéliser et optimiser par la méthodologie des plans d'expériences le rendement d'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet choisi.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le premier est scindé en trois parties dont la première est consacrée à la présentation du phénomène d'adsorption, la seconde présente une synthèse bibliographique sur les travaux ayant traité l'adsorption des colorants sur différents adsorbants et enfin la dernière partie présente les colorants et leurs dangers.

Le second chapitre présente les notions fondamentales sur les plans d'expériences. Nous nous sommes focalisés sur le plan factoriel complet à deux niveaux pour l'élaboration du modèle de premier degré et sur le plan composite centré pour l'élaboration du modèle de second degré.

Le troisième chapitre est consacré à une description du montage expérimental et du protocole suivi pour la préparation des adsorbants, de la méthodologie des essais menés pour la caractérisation de l'adsorbant utilisé et pour l'étude de la cinétique de l'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet.

Le quatrième chapitre de ce mémoire est composé de deux parties dont la première est consacrée à la présentation des résultats liés aux expériences préliminaires réalisées afin de sélectionner les paramètres opératoires ayant une influence sur la capacité d'adsorption du déchet. Une caractérisation de l'adsorbant utilisé a également été présentée. La seconde partie traite de la modélisation des isothermes d'adsorption et l'étude de la cinétique d'adsorption du colorant testé.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons élaboré les modèles de premier et second degré simulant l'adsorption du jaune bézacryl en fonction des paramètres opératoires (la concentration initiale en colorant, la concentration de la suspension et le pH de la solution) et les interprétations. Une représentation des surfaces de réponses et des courbes iso-réponse termine ce chapitre.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail.

I.1. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [1].

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes 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 physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [2].

L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et si la taille des grains de l'adsorbant est faible [1].

I.1.1. Types d'adsorption

Quand une molécule s'approche d'une surface solide, elle peut se fixer de deux manières selon les forces intervenant entre la molécule de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La fixation de la molécule peut être de type physique ou chimique [1].

I.1.1.1. L'adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions de type physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van Der Waal. [3,4]. Elle constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole ($< 50 \text{ KJ} / \text{mol}$).

La physisorption :

- S'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent structurel sur la surface ;
- Peut conduire à une couverture de la surface par adsorption en mono ou multicouches.

Donc les pores peuvent être remplis par les particules de fluide adsorbées.

- Est entièrement réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption ;
- Est caractérisée par le fait que les molécules d'adsorbat peuvent se fixer sur toute la surface de l'adsorbant et ne se limite pas à des sites particuliers [5].

I.1.1.2 L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est de l'ordre de 200 kJ/mol [6].

I.1.2. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant. Le tableau I.1 donne les caractéristiques qui permettent de différencier les deux types d'adsorption [7].

Tableau I.1 : Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption [8].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Chaleur d'adsorption	Environ 5 kcal.mol ⁻¹	Environ 10 kcal.mol ⁻¹
-Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
-Liaison entre gaz-solide	Physique	Chimique
-spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
-Désorption	Facile	Difficile
-La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
-La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
-Les énergies de liaison	0 et 40 kJ.mol ⁻¹	>40 kJ.mol ⁻¹
-Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouche

I.1.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure I.1). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [2] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;

Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

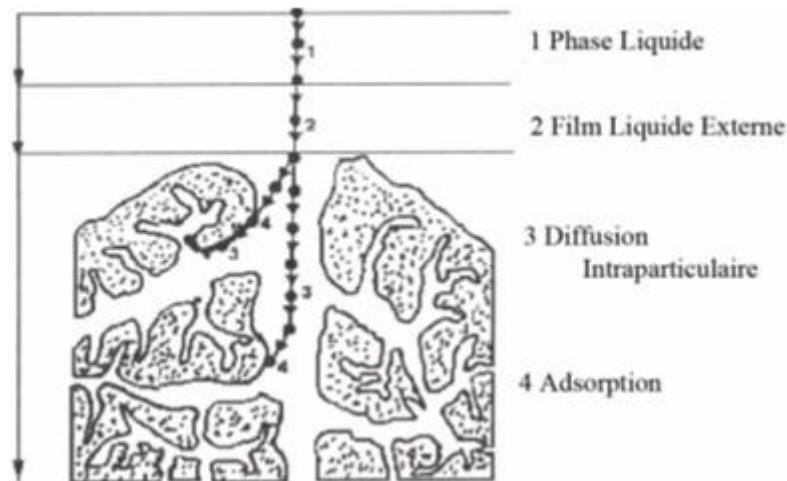


Figure I.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [2].

I.1.4. Facteurs influents sur l'adsorption des colorants textiles

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs suivants :

I.1.4.1. Effet du temps de séjour

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est un paramètre important dans le traitement des eaux chargées en polluants par le processus d'adsorption. L'établissement de l'équilibre dans une période courte signifie l'efficacité de l'adsorbant pour son usage dans le traitement des eaux résiduaires. Dans l'adsorption physique, la majeure partie du polluant est adsorbée dans un intervalle court de temps de contact. Cependant, l'adsorption chimique a besoin d'un plus long temps de contact pour l'établissement de l'équilibre. Han et al. [9] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de lotus en maintenant le pH de la solution à 7, la concentration de la suspension à 1g/L et la température à 25°C (Figure I.2). Les auteurs rapportent que la fixation du colorant testé est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface du matériau utilisé. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées. Des résultats

semblables ont été rapportés par Dogan et al. [10] pour l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et violet méthyle) en solutions aqueuses sur une sepiolite (argile).

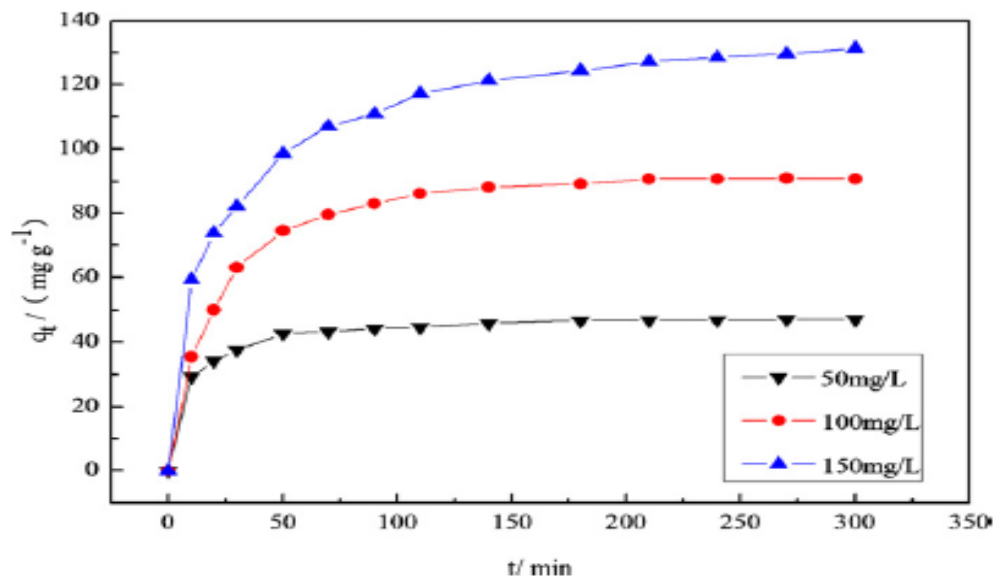


Figure I.2. Effet du temps de contact adsorbant-adsorbé sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les feuilles de lotus.

I.1.4 .2. Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans le procédé d'adsorption. Hameed et al. [11] ont rapporté les résultats présentés dans la Figure I.3, dans son étude concernant l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir une sciure de rotin en maintenant, la durée de contact adsorbé-adsorbant à 5 heures, le volume de la solution traité à 250 mL et la suspension à 0.4 g/L, constants. Les résultats obtenus (Figure I.3) montrent que l'augmentation de la concentration initiale augmente la quantité du bleu de méthylène adsorbée. Ces auteurs attribuent cette augmentation à l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant. Les mêmes observations ont été rapportées par Unuabonah et al. [12] pour l'adsorption du bleu de méthylène sur des graines de defatted *Carica papaya*.

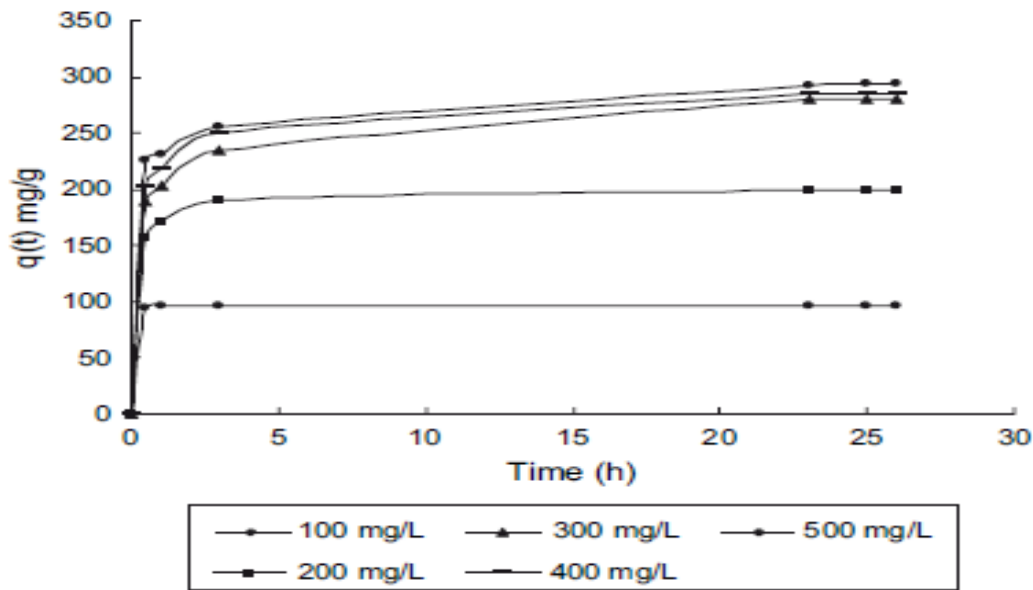


Figure I.3. Effet de la concentration initiale en bleu de méthylène sur la quantité adsorbée.

I.1.4 .3. Effet de la température

La température joue un rôle principal dans le processus d'adsorption. L'augmentation de température permet d'accroître le pouvoir d'adsorption des composés organiques dans le cas de la chimisorption. L'accélération du processus d'adsorption associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion des colorants dans les pores de la résine. Zhang et al. [13], ont observé une augmentation de la quantité de bleu de méthylène avec l'augmentation de la température variée dans l'intervalle comprise entre 25 et 60 °C.

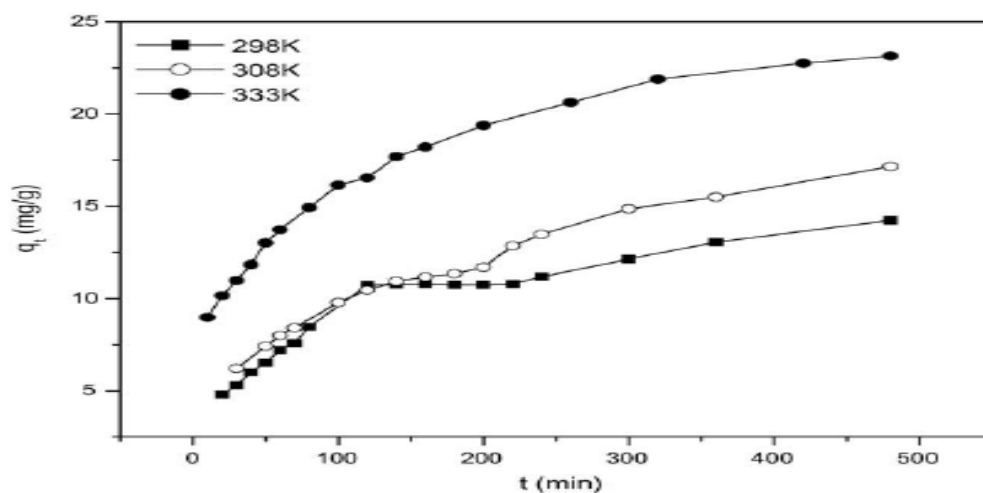


Figure I.4. Effet de la température sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé.

Les mêmes observations ont été rapportées par Wang et Li [14] (Figure I.5) pour l'adsorption du violet basique et de l'acide noire sur un charbon actif. Ces auteurs rapportent que l'augmentation de la température permet de réduire la durée de l'adsorption des colorants.

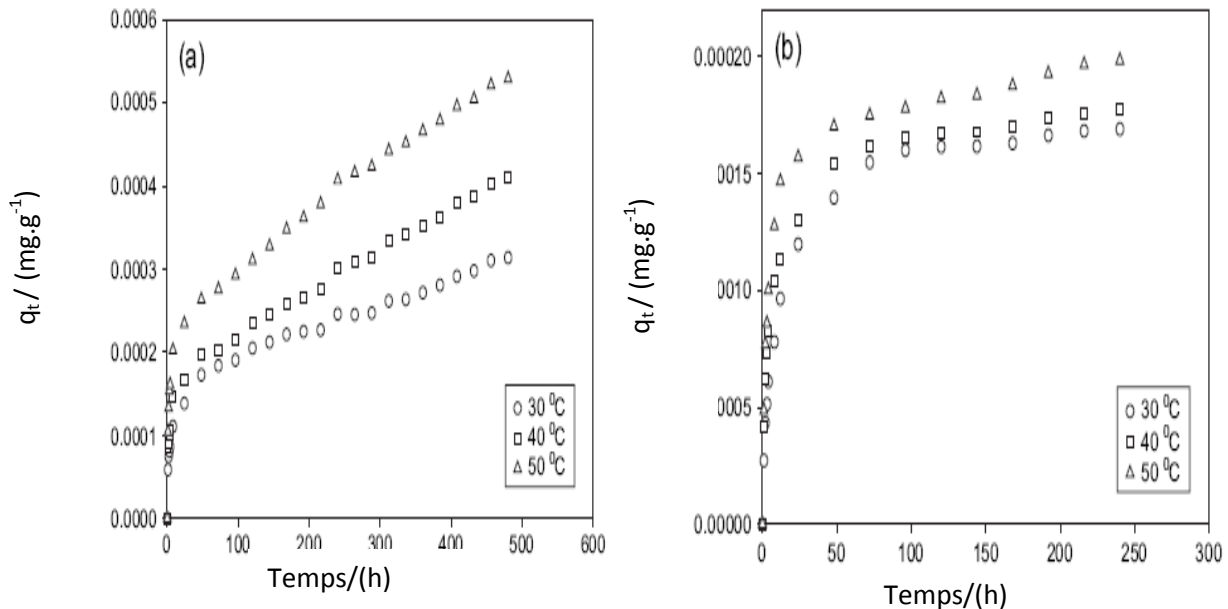


Figure I.5. Effet de la température sur la quantité de colorants adsorbés. (a) Acide noire, (b) Violet basique.

I.1.4 .4. Effet de la suspension

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption des colorants sur un adsorbant, jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption. Barka et al. [15] ont étudié l'influence de la suspension d'un charbon actif sur le rendement de l'adsorption du bleu de méthylène, jaune basique et du JK2R (Figure I.6). La concentration en suspension a été variée dans l'intervalle compris entre 0,05 et 0,4 g/L. Les auteurs rapportent que la décoloration de la solution augmente avec l'accroissement de la concentration en charbon actif. Les auteurs imputent cette augmentation par l'augmentation de la surface d'adsorption et donc un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surface participants au processus d'adsorption colorants testés sur le charbon actif.

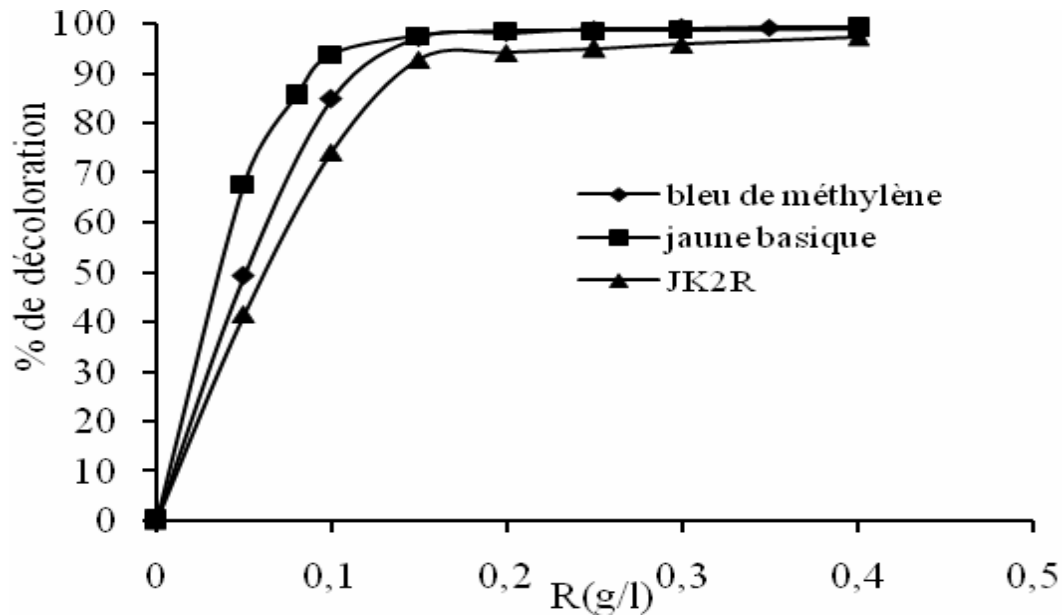


Figure I.6. Effet de concentration en suspension sur la quantité des colorants adsorbés.

I.1.4.5. Effet de pH initial de la solution

Le pH de la solution est le paramètre le plus critique affectant, aussi bien la charge de la surface de l'adsorbant que le degré d'ionisation des espèces polluantes, se trouvant en solution.

L'influence de pH de la solution sur l'adsorption du Crystal Violet (CV) et Basic Fuchsin (BF) a été suivie par Bayramoglu et al. [16] en utilisant une résine modifiée avec l'acide sulfonique pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, une température de 25 °C et une suspension de 1g/L. Les résultats obtenus (Figure I.7) montrent que les taux d'adsorption des colorants diminuent au-delà de pH 7. Ces auteurs suggèrent que cette diminution est liée aux interactions électrostatiques faibles entre les deux colorants et les groupements sulfoniques de la résine.

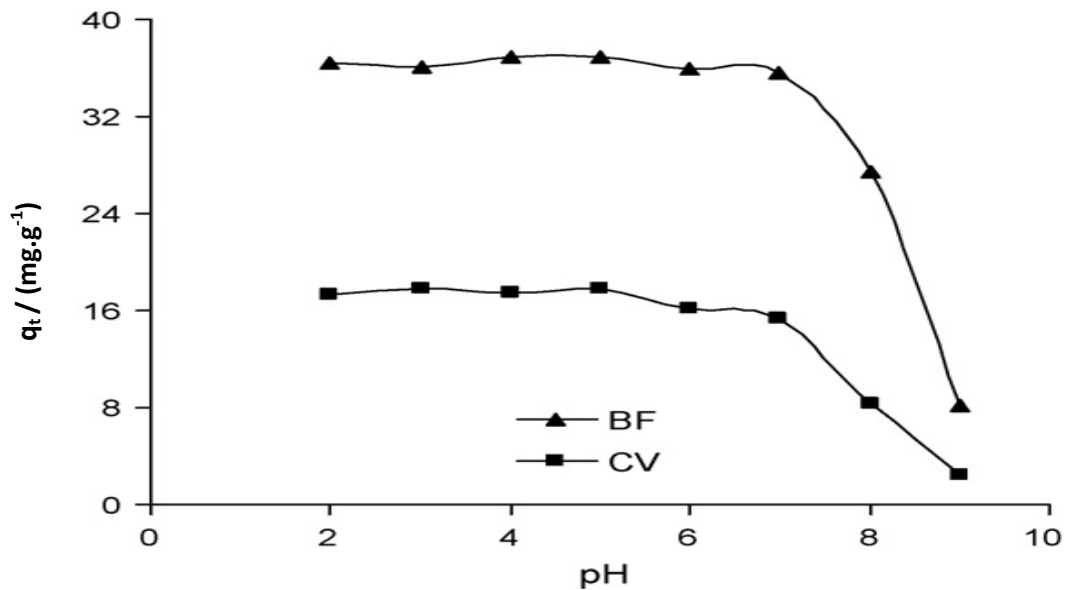


Figure I.7. L'effet du pH sur le rendement d'adsorption de (CV) et de (BF).

I.1.4 .6. Effet de la granulométrie des particules

Wang et Li [14] ont étudié l'influence de la granulométrie des particules d'un charbon actif sur le rendement de l'adsorption du violet basique et de l'acide noire (Figure I.8). En considérant des granulométries différentes, ils ont montré que la capacité de l'adsorption des deux colorants testés est inversement proportionnelle à la granulométrie des particules. D'après ces auteurs, la quantité de colorant adsorbée augmente lorsque la gamme de la taille des particules diminue, suite à l'augmentation de la surface spécifique et donc un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surfaces participants au processus de l'adsorption.

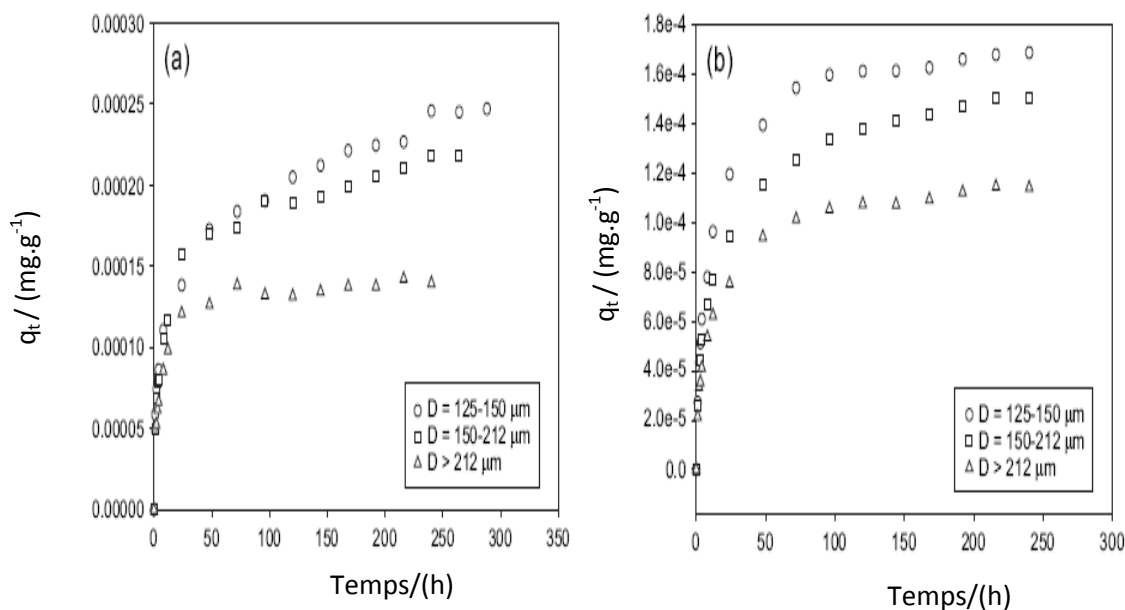


Figure I.8. Effet de la granulométrie des particules sur la quantité des colorants adsorbés. (a) Acide noire, (b) Violet basique.

I.1.5. Les adsorbants

Tous les solides utilisés comme adsorbants sont caractérisés par la 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 leur porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les charbons actifs, les gels de silice, l'alumine activée et les tamis moléculaires [7].

I.1.5. 1. Le réseau poreux des adsorbants

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm [1].

I.1.5.2. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe [7].

I.1.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté (Eq. I.1) dans un solvant donné à une température constante.

$$q_e = f(C_e) \quad (I.1)$$

Où,

q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

C_e : représente la concentration de soluté à l'équilibre (mg/L) [17].

I.1.7. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Figure I.9. Illustre la forme de chaque type d'isothermes [17].

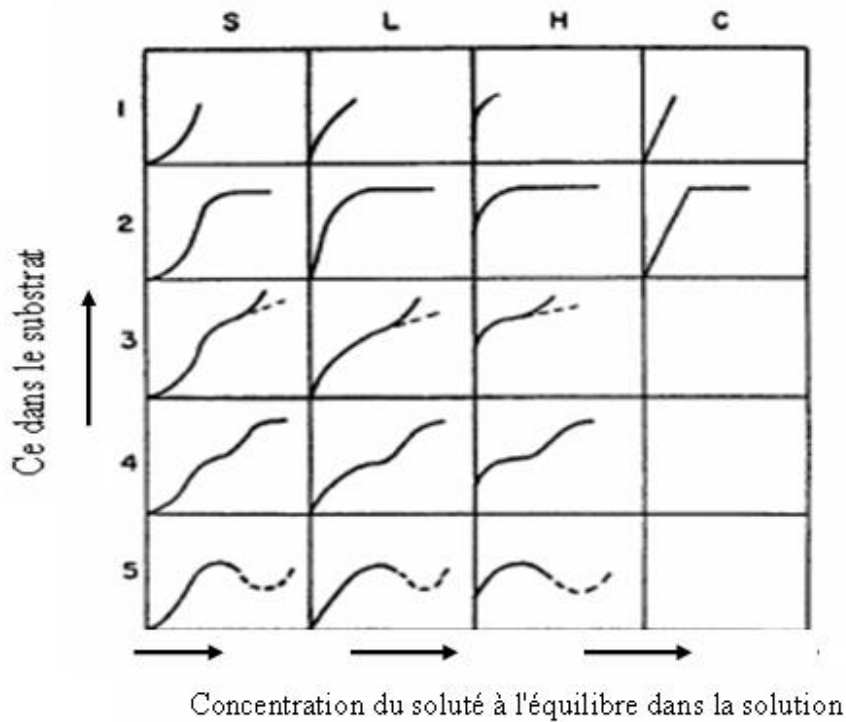


Figure I.9. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [18,19].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [2,18] :

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

I.1.7.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faibles concentrations 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 entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [17].

I.1.7.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [17].

I.1.7.3. Classe H

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 [17].

I.1.7.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [17].

I.1.8. Modélisation de l'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chaque modèle est donné sous forme d'une équation paramétrée.

I.1.8.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme concave (L ou H) est généralement l'isotherme la plus rencontrée. Le premier modèle est une équation empirique (Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909) basée sur l'adsorption sur les surfaces hétérogènes ou les surfaces soutenant des emplacements des affinités diverses. On suppose que les sites de fixation les plus forts sont occupés d'abord et que la force de fixation diminue avec l'augmentation du nombre de sites occupés. L'isotherme de Freundlich s'exprime par [20,21] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.2})$$

Où, K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \left(\frac{\text{l}}{\text{mg}} \right)^{1/n}$) et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbat.

I.1.8.2. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est valide pour l'adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Le modèle s'exprime comme suit [20,21] :

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

Où q_m (mg/g) est la quantité maximale nécessaire à la formation d'une monocouche complète sur la surface de l'adsorbant tandis que K_L (L/mg) est la constante de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimensions appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti comme suit [22] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.4})$$

Si:

- $R_L > 0$: adsorption défavorable;
- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- $0 < R_L < 1$ adsorption favorable;
- $R_L = 0$ adsorption irréversible.

Aux faibles concentrations, la quantité adsorbée q_e augmente linéairement avec C_e et l'équation de Langmuir se réduit à :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (I.5)$$

Aux fortes concentrations $K_L C_e \gg 1$, la surface du solide est complètement saturée et l'équation (I.5) est réduite à $q_e = q_m$ [20].

Le modèle de Langmuir est basé sur plusieurs hypothèses [21]:

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

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature. La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Un exemple d'isotherme à trois paramètres est le modèle de Sips [23] donné par la relation ci-dessous:

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (I.6)$$

Où, q_m (mg/g), K_L (L/mg) et n sont les trois paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Un autre exemple d'équation empirique est le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson donné par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta} \quad (\text{I.7})$$

C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce que annoncé comme pouvant s'appliquer dans une large gamme de concentration.

Où, A_R (m^3/kg), K_F (m^3/mol) et $\beta \leq 1$ sont les trois constantes de ce modèle. On peut retrouver la signification de ces paramètres en procédant à une simplification de l'équation précédente. Lorsque le taux de recouvrement est élevé, celle-ci peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A_R}{K_f} C_e^{(1-\beta)} \quad (\text{I.8})$$

Dans ce cas, (A_R/K_f) et $(1-\beta)$ représentent les paramètres K_F et n de l'équation de Freundlich. De son côté, Gimbert et al. [24] ont proposé un modèle dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

I.1.9 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [25].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [26]. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

I.1.9 .1 Modèle de pseudo-premier ordre [27]

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.10})$$

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée, on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (\text{I.11})$$

Avec :

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et k_1 la constante de vitesse (min^{-1}).

La représentation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps permet de déterminer les valeurs de q_e et de k_1 .

I.1.9.2. Modèle de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [28]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.12})$$

k_2 : constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre 0 et t et 0 et q_t pour le temps de contact adsorbant-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (\text{I.13})$$

Où, q_e et q_t représentent les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et k_2 est la constante de vitesse ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La droite obtenue en portant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer q_e et k_2 .

I.1.9.3. Modèle de la 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 diffusion intra-particulaire de Weber et Morris [29] qui s'exprime comme suit :

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + \theta \quad (\text{I.14})$$

Où,

k_d est la constante de vitesse ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) et θ une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus θ 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.

I.2. Les colorants textiles

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur sera intense. Le tableau I.2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissant. D'autres

groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [30].

Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.1. Classification des colorants textiles

On distingue les classes suivantes :

- Colorants cationiques ou basiques ;
- Colorants anioniques regroupant les colorants acides, directs et réactifs ;
- Colorants non ioniques : colorants dispersifs [2].

I.2.2. Les dangers évidents des effluents textiles

I.2.2.1. Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux présents en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [2].

I.2.2.2. Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg

de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [2].

I.2.2.3. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Willmott et al. [19] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [2].

I.2.3. Les dangers à long terme des effluents textiles

I.2.3.1. La persistance

Les colorants organiques sont des composés impossibles à éliminer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- ✓ Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- ✓ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;

La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants. Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles [2].

I.2.3.2. Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [2].

I.2.3.3. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [2].

II.1 Introduction

L'utilisation de plan d'expérience devient de nos jours un outil indispensable, particulièrement dans le domaine du développement de procédés afin d'appréhender correctement les différents mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental quelconque. En effet, la méthodologie de plan d'expérience est une démarche statistique permettant avec un minimum d'essais expérimentaux de caractériser un processus par un modèle mathématique. Cette approche statistique permet de déterminer les éventuelles interactions entre les divers paramètres régissant ce processus, d'évaluer les erreurs expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle et bien sûr, dans une optique d'optimisation, de pouvoir prédire avec justesse n'importe quelle valeur comprise dans le domaine expérimental. En d'autres termes, la méthodologie de plan d'expérience permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux (l'expérience coûte cher en temps et en moyen) afin de caractériser un processus de manière la plus précise possible. Cette méthode statistique est cependant fastidieuse et nécessite une multitude de calculs statistiques afin de trouver et de valider le modèle mathématique caractérisant le plus précisément possible le phénomène ou le processus étudié [31]. L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de types :

$$y = f(x_i) \quad (II.1)$$

Avec :

y : Réponse du système ;

x_i : Facteurs ou variables d'entrées du système, ils peuvent être continus ou discrètes, qualitatives ou quantitatives. Ils permettent d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une « boîte noire ».

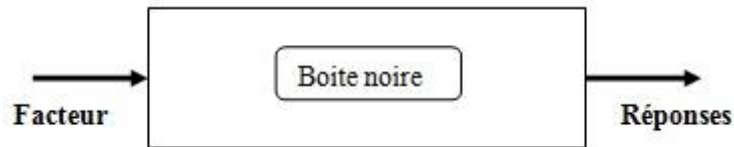


Figure II.1: Schéma du principe des plans.

Le principe de la boîte noire consiste à imposer aux facteurs d'entrées des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en déduire les relations entre facteurs et réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [32, 33].

II.2 Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, 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 [34].

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

$$\text{Où :} \quad Z_j^0 = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2\alpha} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles) ;

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : 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.

Il importe de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistique, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit Z une

variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{\min} et Z_{\max} , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et +1 respectivement (Figure II.2) [35].

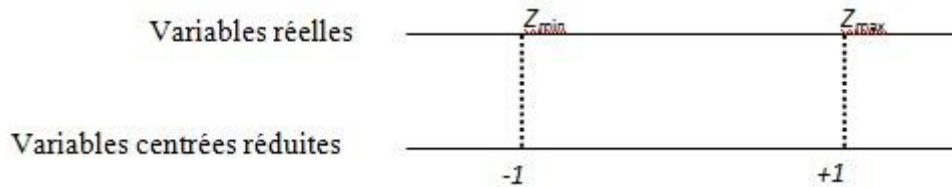


Figure II.2 : Variables centrées réduites [7].

II.3 Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [36, 37].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \tag{II.3}$$

Réponse	Facteurs	erreurs
Expérimentale	contrôlés	expérimentale

Où f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) .

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante

[38, 39] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \tag{II-4}$$

Où, x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimées en variables centrées réduites, ($j = 1, \dots, k$), \hat{y} est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [40] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \tag{II-5}$$

On appelle les coefficients :

b_0 : terme constant de l'équation de régression ;

b_j : effets linéaires ;

b_{u_j} : effets d'interactions ;

b_{jj} : effets quadratiques.

II.3.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalités c'est-à-dire que les niveaux de chaque paramètres (-1 et +1) sont combinés les uns avec les autres. Ainsi, pour k facteurs, on se retrouve avec un ensemble de 2^k valeurs possibles. Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Par exemple pour trois facteurs (X_1, X_2 et X_3), le plan factoriel peut être représenté sous la forme d'un cube (Figure II.3) dont les coordonnées spatiales correspondent aux valeurs normalisées des différents facteurs ($x = X_1; y = X_2; z = X_3$). Ainsi, dans le cas d'un plan factoriel, les essais à réaliser ($N = 2^3$) correspondent aux sommets du cube $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ [31].

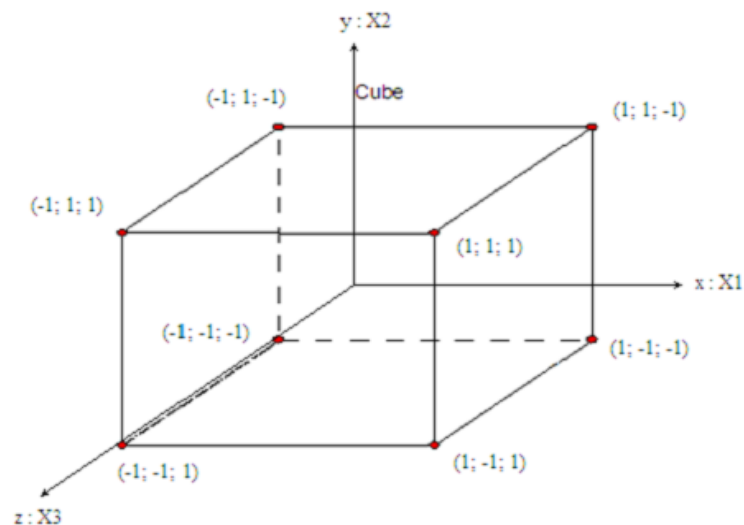


Figure II.3: Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour $k=3$ [31].

II.3.1.1 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 [32]. Le vecteur de la solution se calcule facilement comme suit :

$$B = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y \quad (\text{II-6})$$

II.3.1.2 Analyse statistique

II.3.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients [41, 33, 38]

a) Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-7})$$

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-8})$$

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:

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{II-9})$$

b) Cas où l'essai au centre est répété n₀ fois

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

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II-10})$$

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

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II-11})$$

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 :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{II-12})$$

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 :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II-13})$$

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 la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

II.3.1.2.2 Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais [38, 39, 40] : 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 $S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell}$ à $(N - \ell)$ degrés de liberté (ℓ étant le nombre de coefficients significatifs) à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

Si : $F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2} < F(0,95, N - \ell, n_0 - 1)$, 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 :

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

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II-15})$$

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 $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

II.3.1.2.3 Coefficient de détermination [38,42]

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

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

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

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

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

II.3.1.2.4 Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à comparer 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 [43].

II.3.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses

Le plan que nous avons présenté précédemment permet d'étudier et de comparer les effets des facteurs sur une réponse. L'objectif est donc d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres dans le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que le plan composite centré. Notre choix s'est porté sur ce plan car il présente l'avantage de la facilité de construction d'une part et d'autre part, il est construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet [44].

II.3.2.1 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 à 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 [31]. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel 2^{k-2} . Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile. Le nombre total d'essais N à réaliser est la somme de:

- n_f essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine ;
- n_0 essais au centre du domaine [32].

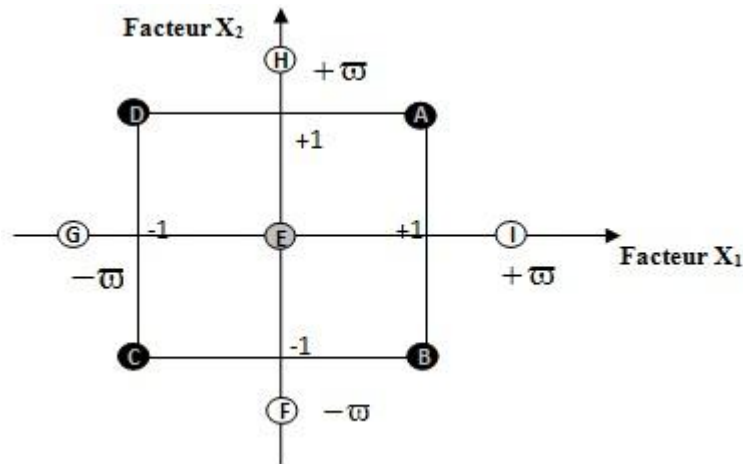


Figure II.4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k = 2$) [45].

II.3.2.2 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 [42, 45]. Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{II-18})$$

b) La matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais est la suivante [33, 44] :

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

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 [33, 44] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \tag{II-19}$$

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

$$B = [X^T.X]^{-1} \cdot [X]^T \cdot Y \tag{II-20}$$

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

c) Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [33, 39, 44].

➤ **Critère d'isovariance par rotation**

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance ϖ égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel.

Dans la littérature anglo-saxonne [46], on parle de critère de rotatabilité : ϖ est calculé en utilisant la relation suivante [47]:

$$\varpi = n_f^{1/4} \quad (\text{II.21})$$

➤ **Critère de presque orthogonalité**

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $\left[X^T . X \right]^{-1}$ est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondants aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $\left[X^T . X \right]^{-1}$ est diagonale si ϖ choisi satisfait la condition suivante :

$$\varpi = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{II.22})$$

La matrice de dispersion correspondante $\left[X^T . X \right]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

➤ **Critère de précision uniforme**

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (II.1) regroupe les valeurs de ϖ et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

Tableau II.1 : Valeurs de ϖ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite [33, 40]

K	2	3	4	5 (2^5)	5 (2^{5-1})	6 (2^6)	6 (2^{6-1})
n_0 <ul style="list-style-type: none"> • Orthogonalité • Precision uniforme • Isovariance par rotation 	8	12	12	17	10	24	15
	5	6	7	10	6	15	9
	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
$\overline{\omega}$	1,410	1,680	2,000	2,380	2,000	2,830	2,280
n_f <ul style="list-style-type: none"> • Orthogonalité • Precision uniforme 	16	26	36	59	36	100	59
	13	20	31	52	32	91	53

Nous nous proposons d'aborder dans ce chapitre les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, les méthodes employées pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. On décrira ensuite le mode de préparation des solutions et la procédure de mise en contact de l'adsorbant avec la solution de colorant ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

III.1. Préparation des adsorbants

Les déchets de semelles de chaussures ont été récoltés chez les cordonniers environnants. Ils sont lavés abondamment afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau et toutes les particules autres que la semelle de chaussures. La suspension est ensuite filtrée puis le solide est placé dans l'étuve réglée à 50 °C afin d'y subir une opération de séchage. Le déchet sec stocké à l'abri de l'humidité, servira à la préparation des adsorbants.

III.2. Caractérisation des déchets de semelles de chaussures

Les caractéristiques physiques (la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total et le taux d'humidité) et chimiques (groupements fonctionnels de surface) des déchets de semelles de chaussures, ont été déterminées en utilisant les protocoles expérimentaux suivants :

III.2.1. Masse volumique réelle

Un échantillon est placé dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures afin de le débarrasser de toute son humidité. Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit de méthanol.

La connaissance du volume du pycnomètre, de la masse de charbon utilisé et de la masse volumique du méthanol (ρ_m), permet de calculer la masse volumique réelle du déchet ($\rho_{réelle}$)

Soit :

m_1 : masse de déchet (g).

m_2 : masse de méthanol (g).

m_t : masse totale (déchet + méthanol).

V_t : volume total du pycnomètre.

ρ_m : masse volumique du méthanol.

V_m : volume du méthanol utilisé.

V_{ch} : volume réel du déchet.

$$V_m = m_2 / \rho_m \quad V_{ch} = V_t - V_m$$

$$\rho_{réelle} = m_1 / V_{ch} \quad (III-1)$$

III.2.2. Masse volumique apparente

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de déchet correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de la poudre. La connaissance de la masse de l'échantillon m_1 et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) du déchet.

$$\rho_{app} = m_1 / V_{app} \quad (III-2)$$

III.2.3. Volume poreux total

Le volume poreux total de l'adsorbant que nous avons exprimé par V.P.T est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle.

$$V.P.T = (1 / \rho_{app}) - (1 / \rho_{réelle}) \quad (III-3)$$

III.2.4 Porosité

La porosité du matériau lignocellulosique est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit :

$$\varepsilon = 1 - (\rho_{app} / \rho_{réelle}) \quad (III-4)$$

III.2.5. Taux d'humidité

Le taux d'humidité de déchet est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons de déchet de masses connues dans une étuve réglée à 110 °C. Au bout de 24 heures, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{III-5})$$

Où :

m_1 : Masse du déchet avant étuvage ;

m_2 : Masse du déchet séché à 110 °C pendant 24 heures.

III.2.6. Granulométrie

Le classement des grains de produits en fonction de leurs dimensions peut être réalisé par différentes méthodes. Dans ce travail nous avons utilisé le tamisage. Cette dernière est une opération qui permet de séparer le matériau en fractions granulaires définies par le côté de la maille carrée du tamis jusqu'à une limite inférieure à 100 µm.

Avant d'effectuer le tamisage, l'échantillon est séché dans une étuve à une température de 40 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toutes traces d'humidité qui entraînent un éventuel colmatage des grains. Le tamisage est réalisé sur un vibreur d'amplitude 60 pendant 30 min sur une série de 5 tamis donnant lieu à 6 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions des ouvertures de mailles de tamis successifs. Lorsque l'opération de tamisage est terminée, on récupère chaque fond de tamis (refus) et on le pèse. Ces derniers représentent la série de classes granulométriques de notre échantillon. Le diamètre moyen du matériau, est calculé par la relation suivante :

$$D_m = \frac{\sum_{i=1}^6 P_i * d_i}{\sum_{i=1}^6 P_i} \quad (\text{III-6})$$

Où,

D_m : Diamètre moyen des particules ;

d_i : Diamètre moyen de chaque classe granulométrique ;

P_i : Poids de chaque classe granulométrique.

III.2.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « IRAFFINITY-1 SHIMADZU », piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les pastilles des différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de l'adsorbant - KBr avec une proportion 1 – 99 %, respectivement, puis fixées sur un porte échantillon et mises à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.

III.2.8. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Selon le protocole proposé par Rivera – Utrilla et al, [48] des aliquotes de 50 ml de solution de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leurs pH sont ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH constant, 0,15 gramme de déchet de semelles de chaussures est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{PZC} correspond au point où $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ [48].

III.3. Modification chimique du déchet de semelles de chaussures

Afin d'étudier l'influence de la concentration de l'agent de modification sur le rendement et la capacité d'adsorption des adsorbants, six échantillons de 50 g de déchet de semelles de chaussures ont été traités avec six solutions aqueuses de différentes concentration en HNO_3 et KOH. L'ensemble matériau-solution est porté à un temps d'ébullition de 60 min en utilisant le montage décrit dans la figure III.1.

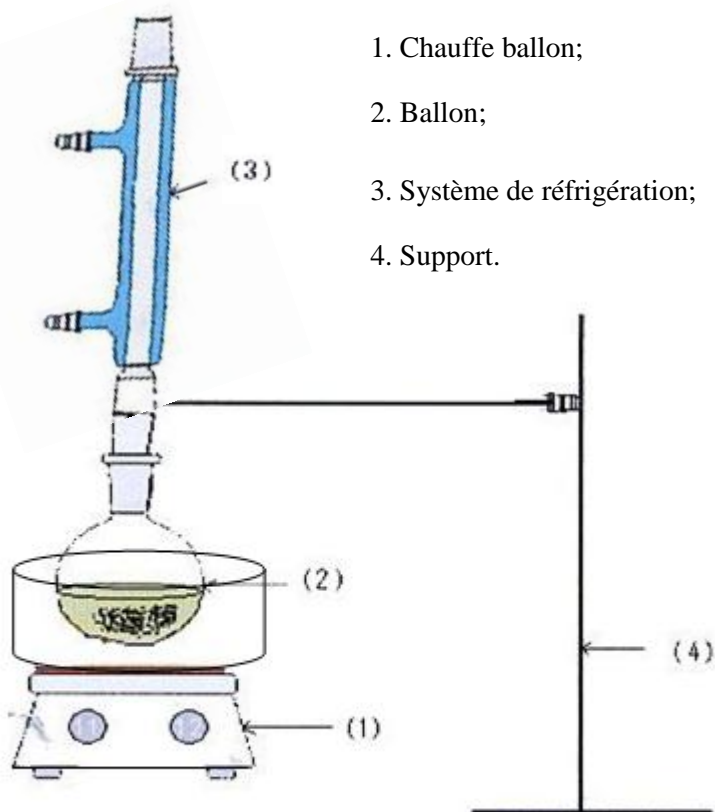


Figure III.1. Schéma du dispositif de traitement chimique.

La solution est ensuite filtrée et le solide est lavé abondamment à l'eau distillée. Le lavage est arrêté lorsque la conductivité de l'eau de lavage est pratiquement identique à celle de l'eau distillée utilisée. Cette étape de lavage a pour objectif d'éliminer le reste de l'agent d'oxydation utilisé. Le solide lavé est ensuite séché dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures.

III.4. Protocole expérimental de l'adsorption des colorants textiles

III.4.1. Préparation des solutions

Les solutions mères des colorants modèles choisis ont été préparées par dissolution de 1 g de jaune bézacryl et dans un litre d'eau distillée. C'est à partir de cette solution, que toutes les autres solutions plus faibles sont préparées par simples dilutions que ce soit pour l'étalonnage des appareils d'analyse ou pour les différents essais d'adsorption réalisés.

Les produits utilisés dans cette étude sont :

- La potasse (KOH), pureté 98 % (CHEMINOVA) ;

- L'acide nitrique (HNO_3), pureté 52,5 %, densité 1,33 (PROLABO) ;
- Le colorant jaune bézacryl, quant à lui, nous a été fourni par l'entreprise de Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). Sa structure chimique est la suivante :

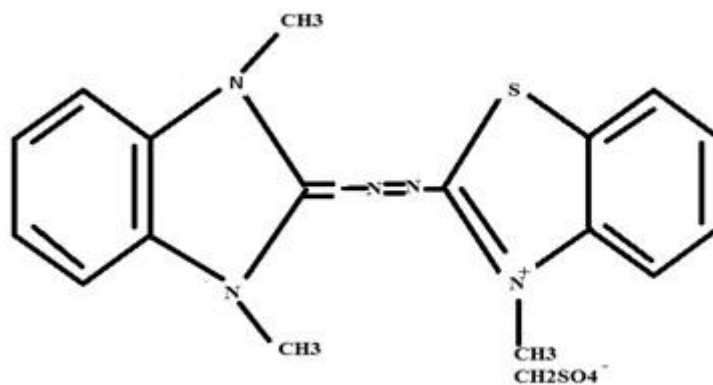


Figure III.2. Structure chimique du colorant textile « jaune bézacryl ».

III.4.2. Procédure expérimentale

L'adsorption des colorants textiles est réalisée dans un erlenmeyer en verre de 500 mL, faisant office de réacteur agité fermé. Une masse (m) connue d'adsorbant est introduite dans l'erlenmeyer, à laquelle est ajouté un volume de 250 mL de solution contenant la substance organique à la concentration désirée. L'erlen fermé est placé dans un cristalliseur qui sert de bain marie, le tout posé sur un agitateur magnétique de marque CB162. L'agitation est fixée à 400 tr/min et la température est maintenue constante, pendant toute la durée des essais jusqu'à obtention de l'équilibre.

Les prélèvements qui ont été effectués à intervalles de temps réguliers (ou de contact) ont permis de suivre l'évolution de la concentration résiduelle déduite de la mesure de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale appropriée aux colorants textiles choisis.

Le dispositif expérimental (Figure III.3) comporte essentiellement:

- 1 : Couvercle ;
- 2 : Erlenmeyer ;
- 3 : Solution de colorant contenant la suspension de Déchet de semelles de chaussures;
- 4 : Barreau magnétique de 6 cm de longueur et de 0,5 cm de diamètre;
- 5 : Agitateur magnétique chauffant;
- 6 : Bouton de réglage de la température ;
- 7 : Bouton de réglage de la vitesse de l'agitation ;
- 8 : Alimentation.

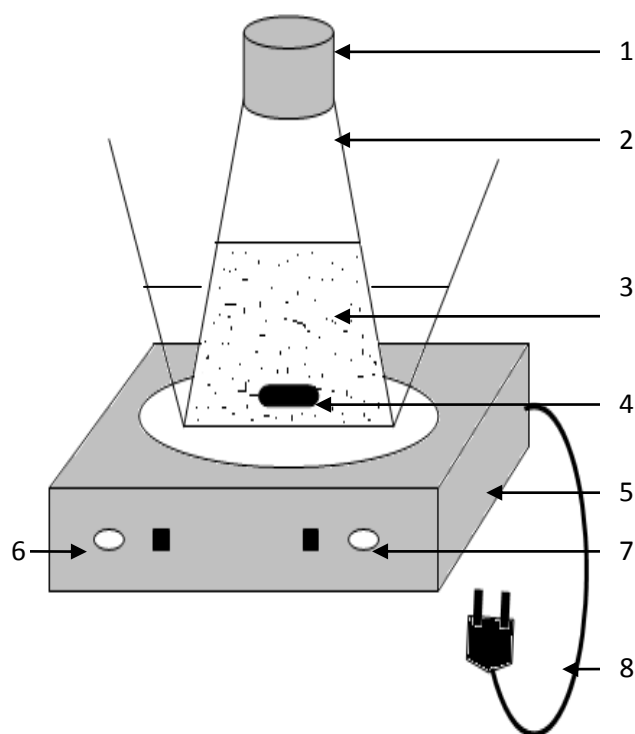


Figure III.3. Dispositif expérimental.

III.4.3. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible

La spectrophotométrie est basée sur les propriétés qu'ont les molécules à absorber de la lumière vers certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle est très utilisée en analyse quantitative dans le cas des solutions diluées (quelques milligrammes par 100 cm³ de

solution). Le domaine UV visible s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge soit entre 180 et 780 nm. Le spectre d'absorption d'une solution donnée compare l'intensité d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ passant au travers de cette solution à celle d'un autre faisceau de même longueur d'onde et de même intensité passant au travers d'une cuve contenant le solvant utilisé. Les caractéristiques d'un spectre sont la valeur de la longueur d'onde maximale λ_{\max} et le coefficient d'extinction molaire ϵ correspondant à λ_{\max} .

La mesure de la densité optique des solutions préparées s'est faite au moyen d'un spectrophotomètre UV visible de type NANOCOLOR UVvis «MACHEREY-NAGEL» spectrophotomètre

La mesure a été possible après la détermination de la droite d'étalonnage. La longueur d'onde maximale est obtenue en mesurant la densité optique (absorbance) d'une solution de concentration connue en colorant textile en fonction de la longueur d'onde. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour le jaune bécacryl est de 412 nm.

L'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet de semelles de chaussures est mis en évidence.

La cinétique du processus est étudiée et modélisée au moyen de trois modèles empiriques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra particulaire).

Les isothermes d'adsorption sont déterminées. Les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Sips, Redilich-Peterson et le modèle généralisé ont été testés afin de déterminer celui qui décrit parfaitement les isothermes d'adsorption du colorant sur le déchet.

IV.1. Modification du déchet par traitement chimique

Cette étude a été entreprise dans le but d'améliorer les capacités d'adsorption du déchet de semelles de chaussures. Deux agents d'oxydation à savoir le HNO_3 et le KOH ont été utilisés et l'effet de la concentration en HNO_3 ou KOH ont été mis en évidence.

IV.1.2. Influence de la modification chimique sur l'adsorption du jaune bézacryl

Afin d'optimiser le paramètre étudiés c'est-à-dire la concentration en agent d'oxydation, nous avons réalisé l'adsorption du jaune bézacryl en utilisant une solution à 50 mg/L en colorant à pH6 et une masse en matériau de 0,1 g/250 mL de solution. Les résultats de la modification chimique du déchet (Figures IV.1 et IV.2), ont permis d'obtenir des matériaux dont la capacité d'adsorption du jaune bézacryl est légèrement supérieure à celle du déchet de semelles de chaussures non modifié. Cependant, l'écart entre la capacité d'adsorption des déchets modifié et non modifié étant faible, il n'est donc pas nécessaire de procéder à sa modification. De ce fait, l'adsorbant utilisé pour la suite de notre étude est le déchet non modifié. L'utilisation de ce matériau sous sa forme non modifiée permet de minimiser le coût de notre procédé pour un bon rendement d'adsorption du colorant textile en question.

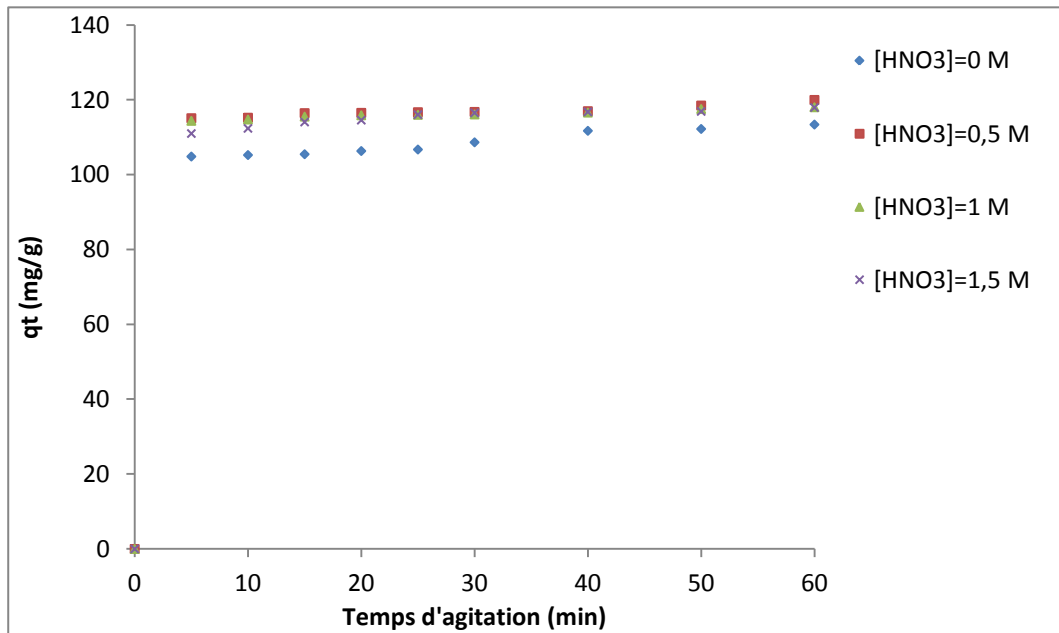


Figure IV.1. Evolution de la quantité adsorbée du jaune bézacyl par le déchet modifié avec HNO_3 en fonction du temps. **Conditions :** $\text{pH} = 6$, $w = 400$ tr/min, $C_{\text{JB}} = 50$ mg/L, $T=20^\circ\text{C}$ et $t_{\text{ox}} = 60$ min.

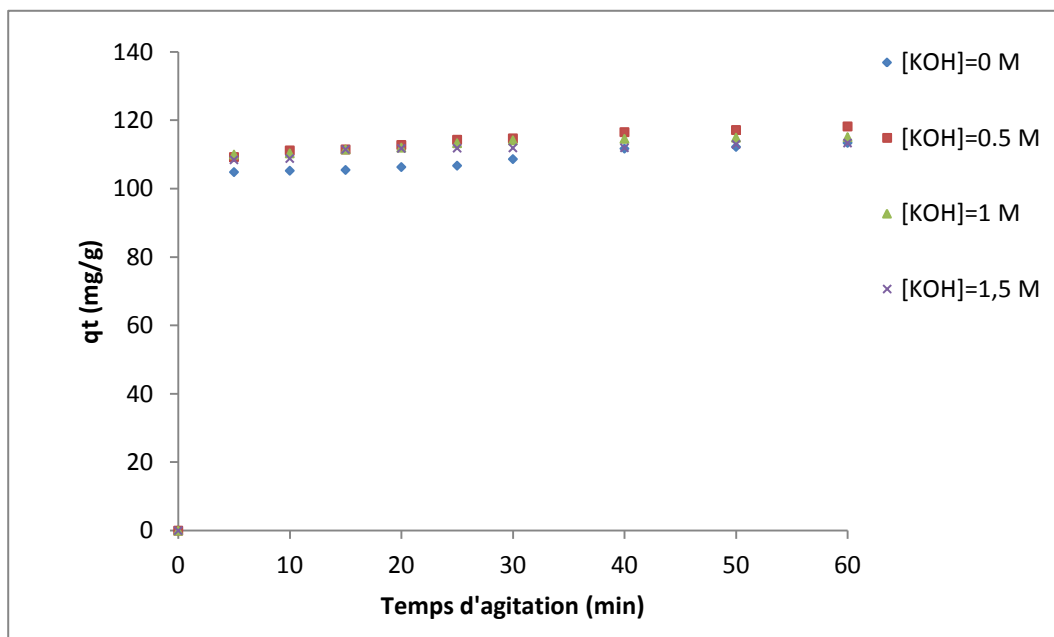


Figure IV.2. Evolution de la quantité adsorbée du jaune bézacyl par le déchet modifié avec KOH en fonction du temps. **Conditions :** $\text{pH} = 6$, $w = 400$ tr/min, $C_{\text{JB}} = 50$ mg/L, $T=20^\circ\text{C}$ et $t_{\text{ox}} = 60$ min.

IV.1.3. Caractérisation de déchet de semelles de chaussures

IV.1.3.1. Composition élémentaire et caractéristiques physico-chimiques du déchet

Les caractéristiques physiques du déchet de semelles de chaussures sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau. IV.1 : caractéristiques physiques du déchet de semelle de chaussure.

diamètre moyen des particules (μm)	89,80
Masse volumique apparente : ρ_{app} (g/cm^3)	0,369
Masse volumique réelle : $\rho_{\text{réelle}}$ (g/cm^3)	0,815
Taux d'humidité (%)	2
V.P.T (Cm^3/g)	1,298
Porosité (ϵ)	0,547
pH_{pzc}	8

IV.1.3.2. Analyse par Spectroscopie infra- rouge

En vue d'une identification des fonctions de surface, les adsorbants ont été soumis à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure.IV.3. Dans le tableau IV.2, nous avons présenté les principales bandes identifiées ainsi que les fonctions chimiques qui leurs sont associées.

Globalement, l'analyse des spectres montre que les groupements fonctionnels actifs à la surface de ces matériaux sont constitués principalement par les liaisons N–H, C=O du polyuréthane et les liaisons du type $-\text{CH}_2$ et C–C du polychlorure de vinyle.

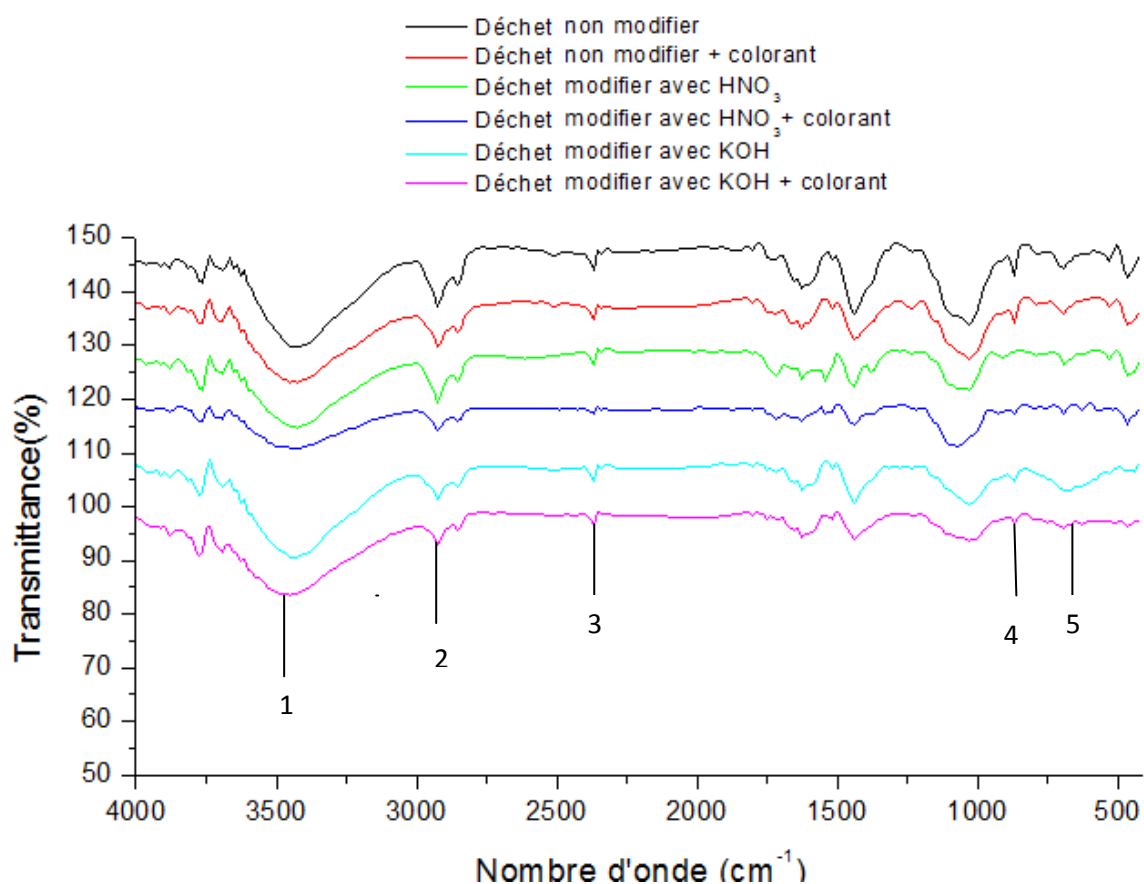


Figure IV.3. Spectre infrarouge de déchet de semelle de chaussure.

Tableau IV.2 : Principaux pics et fonctions chimiques associées.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Structure associée
3427	Liaison N—H amide
2923	Déformation de la Liaison N—H et élongation de CH ₂
2369	Elongation de la Liaison C≡N
1668	Elongation de la Liaison C=O au C=C
869	Déformation de CH ₂ et C—H de cycle Benzoïque
697	Liaison C—Cl

IV.2. Etude du processus d'adsorption

IV.2.1. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption

Comme il a été précisé précédemment, au début du chapitre, l'un des objectifs visés par cette étude est de mettre en évidence l'influence de certains paramètres qui sont liés, d'une part, à la nature physique de l'adsorbant (concentration en groupements fonctionnels de surface) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la polarité, le poids moléculaire, la taille...) et sans oublier les conditions opératoires tels que le temps de contact adsorbant-adsorbat, le pH de la solution, la concentration initiale du soluté, la masse de l'adsorbant utilisé et la température sur le processus d'adsorption.

IV.2.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale sur la quantité de colorant adsorbé

Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer la majeure partie du colorant, nous avons suivie la quantité de jaune bézacryl adsorbé en fonction du temps. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est réalisée pour différentes concentrations en soluté en maintenant le pH des solutions à 6 pour une agitation de 400 tr/min et à 20 °C.

Les résultats obtenus révèlent que la fixation du colorant est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre (Figure IV.4). La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de matériau utilisé. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption probablement due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et ceux adsorbés.

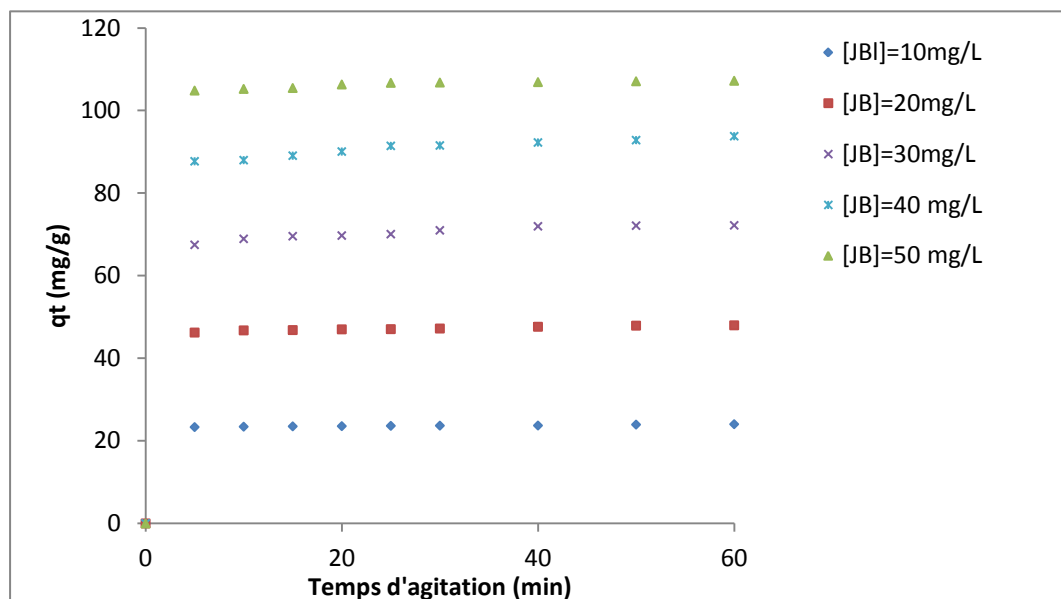


Figure IV.4. Evolution de la quantité du jaune bézacyrl adsorbée par le déchet à différentes concentrations en fonction du temps. **Conditions :** pH=6, w=400 tr/min et T=20°C.

Ces résultats révèlent également que la quantité de colorant adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorants entre la solution et la surface de l'adsorbant.

La durée des essais a été fixée à 60 minutes afin de nous assurer que le phénomène de désorption des colorants n'apparaît pas avec l'allongement de la durée de contact adsorbant-adsorbant.

IV.2.3. Influence de la suspension sur la quantité de colorant adsorbée

La surface de contact entre un adsorbant et la solution joue un rôle déterminant sur le phénomène de l'adsorption. La capacité d'adsorption d'un solide aussi bien que le temps requis pour atteindre l'équilibre est liés également à ce paramètre. L'effet de la suspension sur la quantité de colorant adsorbée par le déchet non modifié a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de 0,1 à 1 g / 250 mL. La cinétique de l'adsorption a été effectuée pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, un pH6, une agitation de 400 tr/min et une température de 20 °C. Les résultats des expériences sont présentés sur la (Figure IV.5).

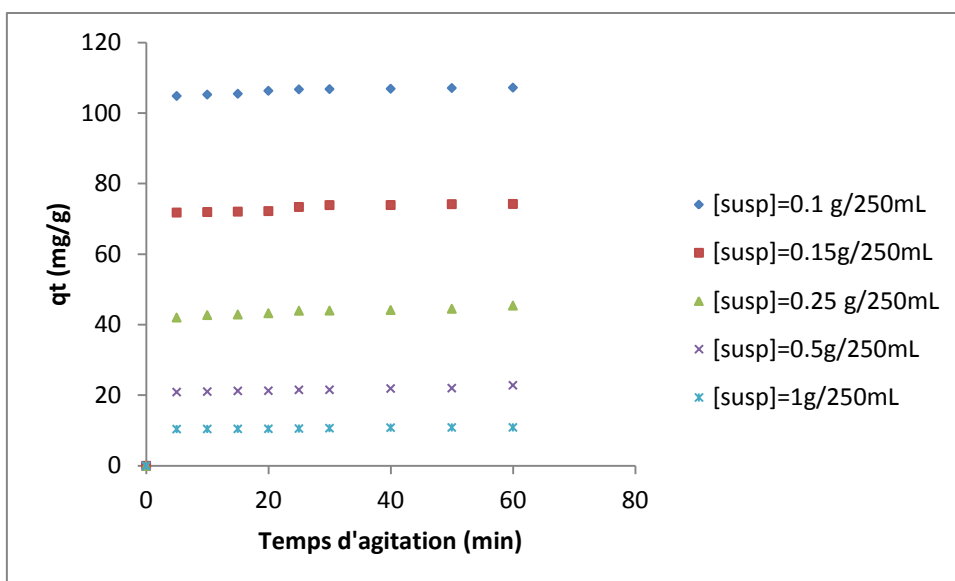


Figure IV.5. Evolution de la quantité du jaune bézacryl adsorbée par le déchet non modifié à différentes concentrations de suspension en fonction du temps. Conditions : pH=6, $w=400$ tr/min, $T=20^{\circ}\text{C}$ et $C_{\text{JB}}=50$ mg/L.

Ces figures montrent que la quantité du jaune bézacryl adsorbée diminue lorsque la suspension des particules passe de 0,1 à 1 g/L. Cette diminution peut s'expliquer par l'agglomération des particules de la biomasse. Ceci nous permet de conclure que la concentration optimale de la suspension est 0,1 g/ 250 ml. Celle-ci sera utilisée dans la suite de notre étude.

IV.2.4. Effet du pH de la solution sur la quantité de colorant adsorbé

L'adsorption du colorant en solution aqueuse sur la surface d'un solide dépend non seulement de la porosité mais également de la surface de la biomasse et du degré de dissociation de la charge superficielle du solide. Ce dernier facteur est en relation avec le pH du milieu. L'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet non modifié a été étudiée en fonction du pH de la solution. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L et une température de 20°C .

La Figure IV.6 donne la quantité de colorant adsorbé en fonction du pH de la solution. Ces courbes, montrent une augmentation de la quantité du colorant adsorbé lorsque le pH augmente entre 2 et 6. Cependant, pour des pH supérieurs à 8, les courbes obtenues sont pratiquement confondues.

A faibles valeurs du pH, la concentration en ions H_3O^+ est largement supérieure à celle du jaune bézacryl, ce qui leur permet de rentrer en compétition avec le colorant pour l'occupation des sites d'adsorption de déchet. Ceci explique la faible quantité de colorant adsorbé. Le pH optimal qui est égal à 6 correspond à une élimination maximale en colorant.

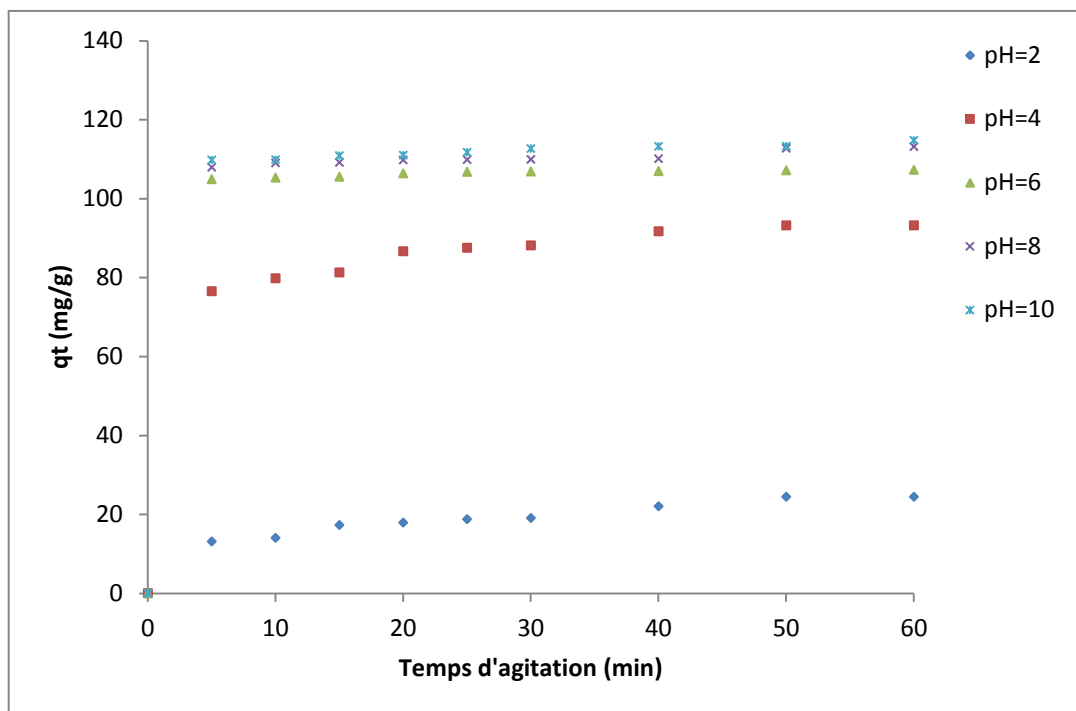


Figure IV.6. Evolution de la quantité de jaune bézacryl adsorbée par le déchet non modifié à différents pH en fonction du temps. **Conditions :** $w=400$ tr/min, $T=20^{\circ}C$ et $C_{JB} = 50$ mg/L.

IV.2.5. Effet de la température de la solution sur la quantité de colorant adsorbé

L'effet de la température de la solution sur la quantité de colorant adsorbé a été étudié dans un domaine de température allant de 20 à 50 °C.

D'après les courbes de la Figure IV.7, nous constatons que pour des temps de contact adsorbant-adsorbé supérieurs à 40 min, la température n'a pratiquement pas d'influence sur la quantité du jaune bézacryl adsorbé. En revanche, la quantité adsorbée augmente de manière significative pour des solutions dont le temps de contact adsorbant-adsorbé est inférieur à 40 min. Cette augmentation est probablement due à la diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion du jaune bézacryl dans les pores du déchet.

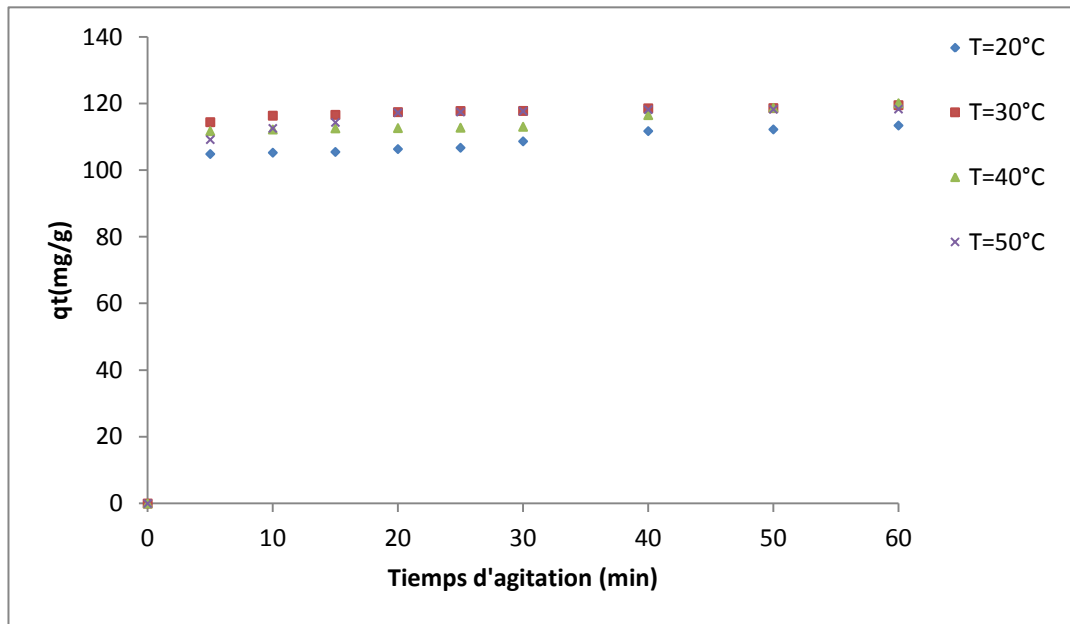


Figure IV.7. Evolution de la quantité du jaune bézacyrl adsorbée par le déchet à différentes températures en fonction du temps. **Conditions :** $w=400$ tr/min, $pH=6$ et $C_{JB} = 50$ mg/L.

IV.3. Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du jaune bézacyrl sur le déchet de semelles de chaussures à été étudiée à différentes concentrations en ce colorant afin de déterminer l'étape limitante, et de déterminer le temps au bout duquel la concentration n'évolue plus. Pour ce faire, nous avons testé les trois modèles décrits dans la partie théorique pour différentes concentrations initiales en jaune bézacyrl à une température de 20°C.

IV.3.1. Cinétique du 1^{er} ordre

Pour examiner le mécanisme d'adsorption, nous avons déterminé les constantes de vitesse K_1 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Constantes calculées en utilisant une cinétique du premier ordre.

C (mg /L)	Jaune bézacryl (JB)			
	q_e^{exp}	q_e^{th}	K_1	R^2
10	24,05	0,93	0,0367	0,8554
20	48,00	03,01	0,0612	0,8599
30	72,22	11,16	0,0915	0,9143
40	93,82	08,27	0,0433	0,9806
50	107,25	17,71	0,0974	0,6448

D'après ces résultats (Tableau IV.5.), on constate que les coefficients de corrélation des droites de lissage des points expérimentaux sont en générale très faibles et un écart important entre q_e^{exp} et q_e^{th} , calculé à partir de l'ordonnée à l'origine des droites est obtenu. Ces résultats permettent de conclure que la cinétique d'adsorption du jaune bézacryl n'est pas du premier ordre.

IV.3.2. Cinétique de second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéaire c'est-à-dire en portant t/q_t en fonction de t (Figure IV.8). Ces figures ont permis de calculer les constantes de vitesse K_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues (Tableau IV.4).

Les forts coefficients de corrélation ($R^2 \geq 0,999$) des droites tracées en portant t/q_t en fonction de t et le faible écart entre q_e^{exp} et q_e^{th} (Tableau IV.4) nous permettent de conclure que la cinétique est du second-ordre.

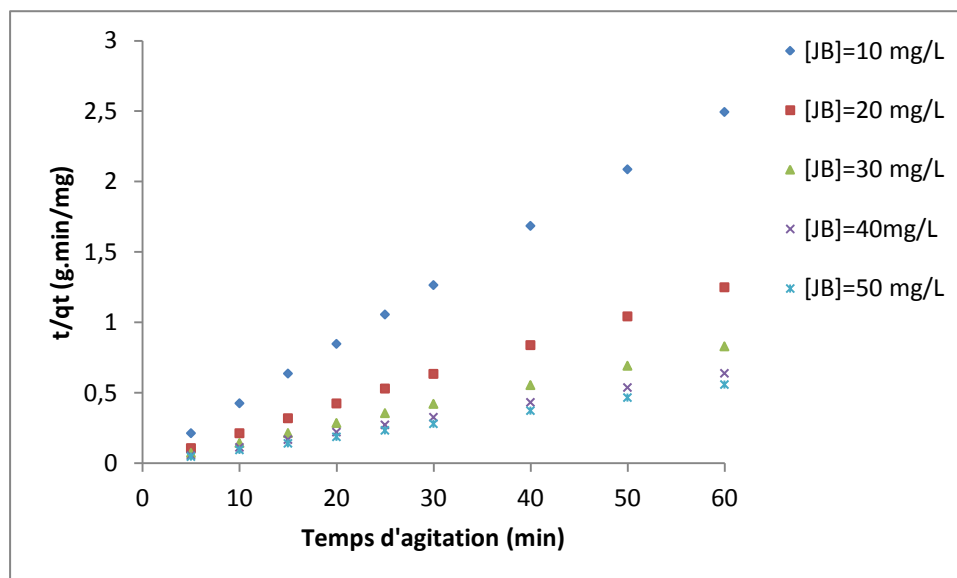


Figure IV.8. Cinétique d'adsorption du second ordre « jaune bézacryl ».

Tableau IV.4 : Constantes calculées en utilisant une cinétique du second ordre.

C (mg /L)	Jaune béZacryl (JB)			
	q_e^{exp}	q_e^{th}	K_2	R^2
10	24,05	24,09	0,1133	0,999
20	48,00	48,07	0,0562	0,999
30	72,22	72,99	0,0195	0,999
40	93,82	94,33	0,0135	0,999
50	107,25	107,52	0,0455	1

IV.3.3. Modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris

Modèle dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps a été proposé par Weber et Morris. Il s'exprime comme suit :

$$q_t = K_d t^{0.5} + \theta \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

K_d : constante de diffusion intra-particulaire ;

θ : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption. C'est le cas dans notre étude.

La Figure IV.9 donne la cinétique d'adsorption du colorant testé sur le déchet, pour les différentes concentrations initiales à 20 °C. Cette figure présente un segment de droite. Ce dernier est relatif à la diffusion du soluté dans les pores du matériau. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse K_d .

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus θ est grand, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus.

Les valeurs des constantes de vitesse pour le système d'adsorption étudié sont rassemblées dans le tableau IV.5.

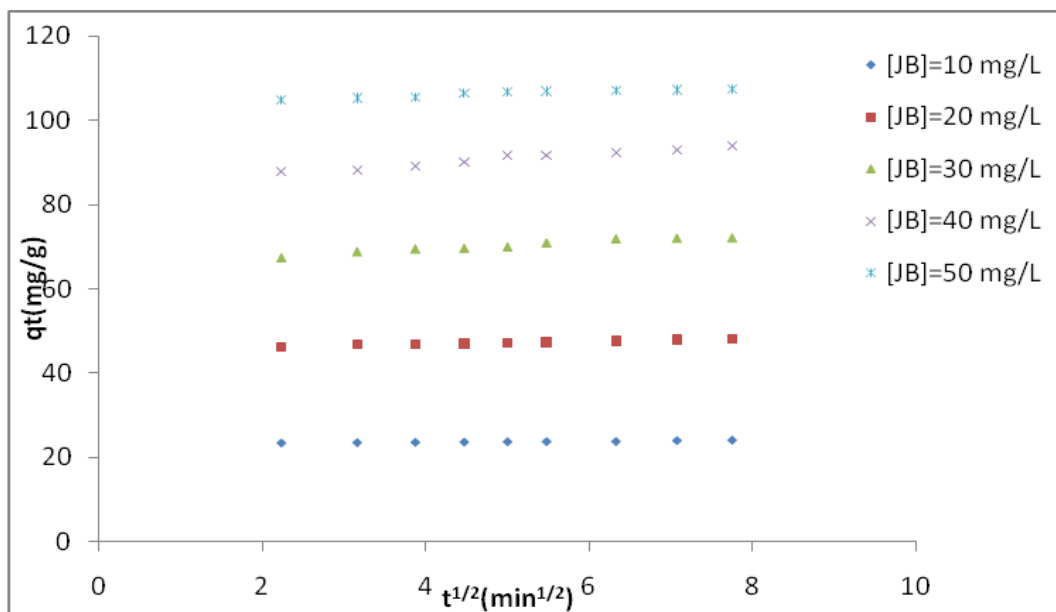


Figure IV. 9. Représentation de la quantité de jaune bézacryl adsorbé en fonction de $t^{1/2}$.

Tableau IV.5 : Constantes calculées en utilisant le modèle intra particulaire.

C_0 (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	K_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	θ	R^2
10	24,05	0,122	23,049	0,961
20	48	0,311	45,629	0,973
30	72,22	0,872	65,971	0,954
40	93,82	1,167	84,895	0,967
50	107,27	0,458	104,01	0,897

IV.4. Isothermes d'adsorption

La représentation de la répartition du jaune bézacryl à l'équilibre (60 minutes) entre la solution aqueuse et la surface du déchet, conduit au tracé de l'isotherme d'adsorption (Figure IV.10) obtenue dans ces conditions : température 20 °C, pH et vitesse d'agitation de 6 et 400 tr/min, respectivement.

L'allure de l'isotherme est de type L d'après la classification de Giles et al. [18]. La forme de cet isotherme indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule du colorant et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.

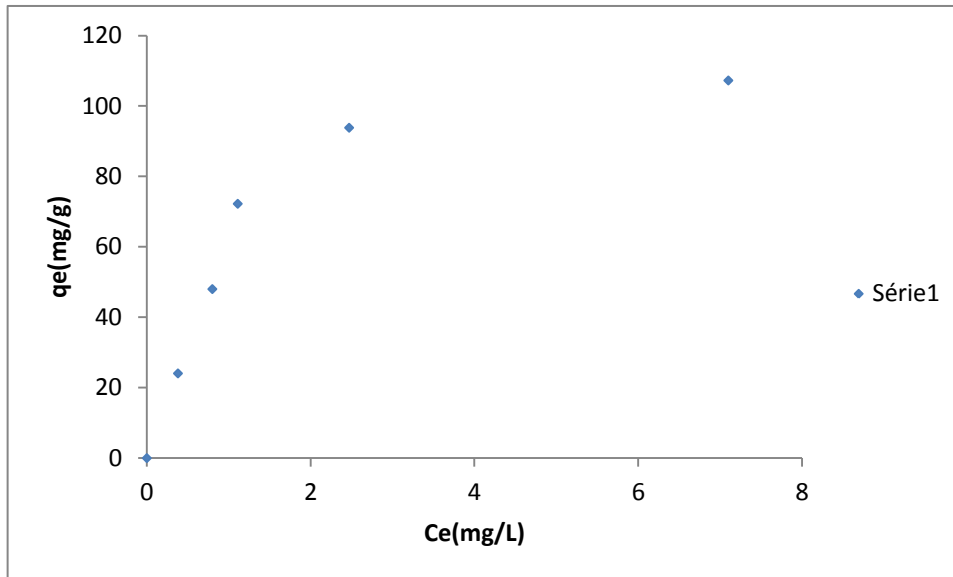


Figure IV.10. Isothermes d'adsorption.

IV.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrits dans la littérature (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Equations des différents modèles testés.

Modèles	Equations
Langmuir	$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right]$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Redlich Peterson	$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta}$
Sips	$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \right]$
Modèle Généralisé	$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right]^{1/n}$

Afin de déterminer les constantes de ces modèles, nous avons procédé par la méthode non linéaire en utilisant la fonction Solveur du Microsoft Excel. Cette technique est une méthode mathématiquement rigoureuse qui utilise l'équation du modèle sous sa forme d'origine (non linéaire).

Les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) ont été déterminés en minimisant la somme des erreurs au carré en utilisant le solveur (Microsoft Excel) comme logiciel (tableau IV.7).

Tableau IV.7 : Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption du colorant testé sur le déchet.

Matériaux		Jaune bézacryl
Langmuir	q_m (mg/g)	129,59
	K_L	0,87
	R^2	0,985
Freundlich	K_F	57,54
	$1/n$	0,355
	R^2	0,833
Sips	q_m (mg/g)	129,59
	K_L	0,87
	$1/n$	1
	R^2	0,985
Redilsch-Peterson	A_R	112,812
	K_F	0,87
	β	1
	R^2	0,985
Modèle généralisé	q_m (mg/g)	129,59
	K_L	0,87
	$1/n$	1
	R^2	0,985

La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale (Figure IV.11), indique que les modèles de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé

qui décrivent le processus d'adsorption. La surface du déchet valorisé en adsorbant est donc énergétiquement homogène.

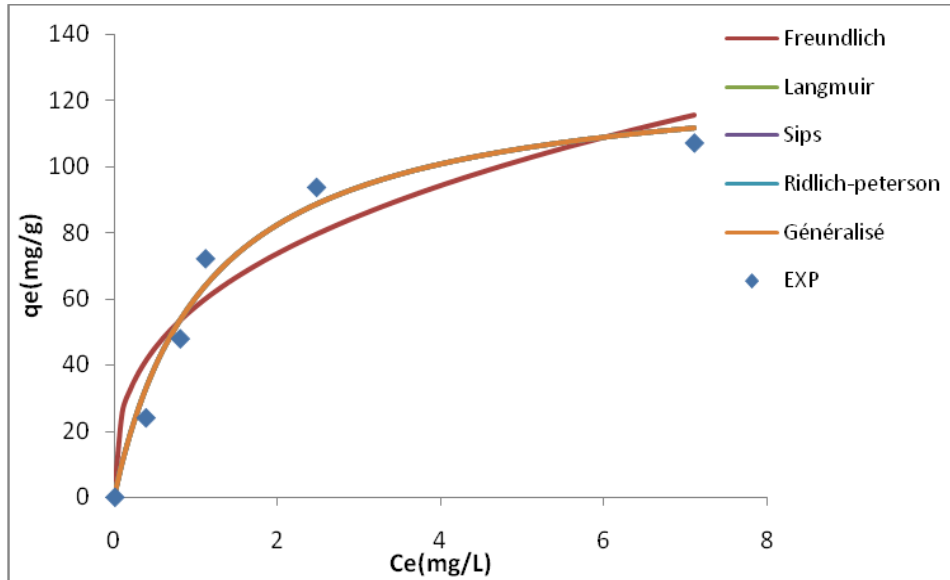


Figure IV.11. Comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale.

L'étude portant sur l'élimination de jaune bézacryl par adsorption sur déchet de semelles de chaussures a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. L'objectif de cette étude a été de construire un plan en surface de réponses permettant de modéliser le processus d'adsorption. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration de jaune bézacryl (JB) ;
- La masse de déchet de semelles de chaussures ;
- Le pH ;

Un plan factoriel tout d'abord a été construit pour évaluer les effets des différents paramètres et de leurs interactions éventuelles puis celui-ci a été complété par un plan en étoile pour aboutir à un plan central composite permettant de décrire le processus dans le domaine expérimental choisi.

V.1 Modélisation du processus de l'adsorption

V.1.1 Plan d'expérimentation

Les niveaux des facteurs et leurs correspondances en variables centrées réduites ainsi que l'ensemble des expériences réalisées, sont donnés respectivement dans les tableaux V.1 et V.2. Les paramètres suivants gardent une valeur fixe tout le long des essais : la durée de l'expérience (1h), le volume de la solution (250 mL) et la température ambiante (20 °C).

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveaux bas		Point central	Niveaux hauts	
		-1,68	-1		0	1
Z ₁ : [JB] (mg/L)	x ₁	10	18.1	30	41.9	50
Z ₂ : [Susp] (M)	x ₂	0.1	0.29	0.55	0.81	1
Z ₃ : pH	x ₃	2	3.62	6	8.38	10

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 et x_3 correspondent respectivement aux variables réelles Z_1 , Z_2 et Z_3 , déterminées par l'application des formules de passage.

Tableau V.2 : Matrice des expériences.

Expérience n°	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	0	0	0
15	-1,68	0	0
16	+1,68	0	0
17	0	-1,68	0
18	0	+1,68	0
19	0	0	-1,68
20	0	0	+1,68

- Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeurs centrées réduites :
 - 0 : représente le centre du domaine ;
 - 1 et 1 : sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel ;
 - 1,68 et +1,68 : sont respectivement, le niveau bas et haut pour les points axiaux.
- L'ordre des essais indiqués dans le tableau V.2 correspond à l'ordre de construction de la matrice des expériences et non à l'ordre dans lequel les essais ont été effectués.
- La réponse (y) à modéliser est le rendement de la dégradation du jaune bézacryl par le procédé d'adsorption, calculé comme suit :

$$y(\%) = \frac{[JB]_0 - [JB]_t}{[JB]_0} * 100 \quad (V-1)$$

Avec :

$[JB]_0$: concentration initiale en jaune bézacryl ;

$[JB]_t$: concentration de la solution à l'instant t.

V.1.2. Elaboration du modèle de premier degré

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

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Avec:

\hat{y} : la réponse estimée par ce modèle;

x_1, x_2, x_3 : variables centrées réduites ;

Les 8 coefficients sont :

b_0 : la valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2, b_3 : les effets linéaires ;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : les effets d'interaction double ;

b_{123} : l'effet d'interaction triple.

Les valeurs des variables naturelles Z_j et codées x_j des différents paramètres opératoires ainsi que le rendement obtenu pour chaque essai après 1h d'expérience, sont regroupés dans le tableau V.3, appelé matrice des expériences.

Tableau V.3 : Matrice des expériences pour $k = 3$ et $N = 8$.

N°essai	Z_1 mg/L	Z_2 (g/0.25L)	Z_3	x_0	x_1	x_2	x_3	$y(\%)$
1	18.1	0.29	3.62	1	-1	-1	-1	93.92
2	18.1	0.29	8.38	1	-1	-1	1	85.52
3	18.1	0.81	3.62	1	-1	1	-1	70.11
4	18.1	0.81	8.38	1	-1	1	1	87.4
5	41.9	0.29	3.62	1	1	-1	-1	82.45
6	41.9	0.29	8.38	1	1	-1	1	87.85
7	41,9	0,81	3,62	1	1	1	-1	97,7
8	41,9	0,81	8,38	1	1	1	1	86,42

Pour obtenir un plan ayant les propriétés d'orthogonalité et d'isovariance par rotation, le nombre (n_0) d'expériences à réaliser au centre du domaine doit être supérieur ou égal à 1. Dans cette étude, nous avons réalisé 6 expériences au centre du domaine. Les valeurs de la réponse pour chacun de ces essais sont rassemblées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Valeurs des rendements au centre du domaine expérimental.

n_0	$y_0(\%)$
1	88,26
2	91,63
3	89,30
4	87,40
5	90,50
6	90,00

Le rendement moyen : $\bar{y}_0 = 89,52 \%$

V.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle

Les valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression sont obtenues par le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j correspondantes qu'on divise par le nombre d'essais N (tableau V.5).

Tableau V.5 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.

Terme constant	Effets linéaires		
b_0	b_1	b_2	b_3
86,42	2,18	-1,01	0,38
Effets d'interactions			
b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
4,47	-1,85	1,13	-5,30

V.1.2.2 Analyse statistique de l'Equation de régression

V.1.2.2.1 Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de student. Les valeurs de t_j sont calculées à partir :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \tag{V-2}$$

La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre de domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \tag{V-3}$$

y_i : valeur du rendement de dégradation de l'essai i ;

\bar{y}_0 : moyenne des 6 essais au centre, qu'est de 89,52 %.

On obtient une variance de : $S^2_{rep} = 2,35$ et un écart quadratique de : $S_{bj} = 0,54$

Les valeurs des t_j sont rassemblées dans le tableau V.6

Tableau V.6 : Valeurs de t_j .

Terme constant	Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3
159,30	4,03	1,87	0,69
Effets d'interactions			
t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
8,24	3,40	2,08	9,76

En utilisant la table de student relative a un test bilatéral (Annexe B), on lit la valeur de t_α (f) pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le de degré de liberté $f = n_0 - 1 = 5$, soit $t_{0,05} (5) = 2,57$. Comme les valeurs de t_2 , t_3 , et t_{23} sont inférieures à la valeur tabulée du test de student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

V.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression

- **Recherche de biais**

La recherche de biais se fait à l'aide de test de Fisher comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S^2_{rés}}{S^2_{rep}} \tag{V-4}$$

Où la variance de reproductibilité :

$$S^2_{rep} = 2,35$$

Et la variance résiduelle pour (N-1) degré de liberté est donnée par :

$$S^2_{rés} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} = 6,50 \tag{V-5}$$

\hat{y} : valeur du rendement de dégradation calculée à partir du modèle pour $N = 8$, $\ell = 5$ (ℓ est le nombre de coefficients significatifs).

La valeur calculée de F est : 2,76

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0,95}(N - \ell, n_0 - 1) = F_{0,95}(3, 5)$ est égale à 5,41. Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, le modèle est alors sans biais.

- **Test de signification de la régression**

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide de test de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} = 17,29 \quad (\text{V-6})$$

D'après la table de Fisher, $F_{0,95}(\ell - 1, N - \ell) = F_{0,95}(4, 3)$ est égale à 9,12. Cette dernière étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est validé à 95%. L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 86,42 + 2,18 x_1 + 4,47 x_1 x_2 - 1,85 x_1 x_3 - 5,30 x_1 x_2 x_3 \quad (\text{V-7})$$

L'analyse du modèle a permis de constater que le paramètre le plus influent est la concentration initiale en jaune bézacryl avec un effet de (+2,18)

Le modèle a mis en évidence l'existence de trois interactions. L'analyse des ces dernières, nous a permis de conclure que :

- Une forte interaction existe entre la concentration initiale en jaune bézacryl et la concentration en suspension (+4,47)
- Une forte interaction existe entre la concentration initiale en jaune bézacryl, la concentration en suspension et le pH de la solution (-5,30).

- **Calcul de coefficient de détermination**

La valeur du coefficient de détermination est trouvée égale à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,96 \quad (\text{V-8})$$

Et celle du coefficient corrigé est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} = 0,90 \quad (\text{V-9})$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est adéquat.

- **Validation du modèle par le point au centre**

On compare la valeur du rendement de dégradation calculée à partir du modèle au centre du domaine d'étude $\hat{y}(0, 0, 0) = 86,42\%$ à la moyenne des 6 expériences au centre, soit $\bar{y}_0 = 89,52\%$. L'écart absolu entre ces deux valeurs étant de l'ordre 3,1% donc inférieur à 5%. Ceci confirme parallèlement aux tests statistiques de validation précédant, que le modèle linéaire de premier degré, simule bien le procédé d'adsorption de JB sur le déchet pour le niveau de signification choisi.

- **Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales**

D'après le tableau V.7 et la figure V.1, nous remarquons que le rendement donné par le modèle et celui mesuré n'atteint pas 3,5% ce qui confirme que l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience.

Tableau V.7 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience.

essais	y (%)	\hat{y} (%)	Résidus (e_i)	Erreurs (%)
1	93.92	92.16	-1.76	1,91
2	85.52	85.26	-0.26	0,31
3	70.11	72.63	2.52	3,46
4	87.4	86.91	-0.49	0,56
5	82.45	80.69	-1.76	2,19
6	87.85	87.59	-0.26	0,30
7	97.7	100.22	2.30	2,51
8	86.42	85.93	-0,49	0,57

$$\text{Erreurs (\%)} = \left(\frac{|\hat{y} - y|}{|\hat{y}|} \right) * 100$$

$$\text{Le résidu } e_i = (\hat{y} - y_i) \quad (\text{V-10})$$

- **Analyse des résidus**

Calcul de la moyenne des résidus

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 0.00 \quad (\text{V-11})$$

D'après la valeur moyenne des résidus et le diagramme des résidus (Figure V.1), nous constatons que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.

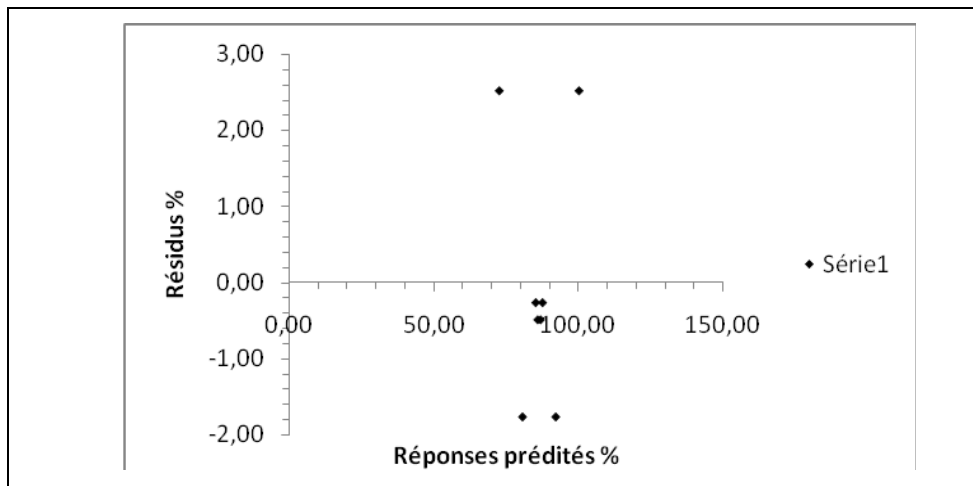


Figure V.1 : Diagramme des résidus.

V.1.3 Elaboration du modèle de second degré

L'équation du modèle de second degré avec interactions pour trois paramètres opératoires s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{V-12})$$

Pour élaborer le modèle de second degré, on conserve les résultats des 8 essais du plan factoriel complet avec interactions ainsi que les 6 essais effectués au centre du domaine d'étude et on réalise les 6 expériences complémentaires du plan en étoile.

La matrice des expériences du plan du second degré est présentée dans le tableau V.8.

Tableau V.8 : Matrice des expériences

N° essais	Z ₁ (mg/L)	Z ₂ (g/0.25L)	Z ₃	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	y (%)
1	18,1	0,29	3,62	1	-1	-1	-1	93,92
2	18,1	0,29	8,38	1	-1	-1	1	85,52
3	18,1	0,81	3,62	1	-1	1	-1	70,11
4	18,1	0,81	8,38	1	-1	1	1	87,4
5	41,9	0,29	3,62	1	1	-1	-1	82,45
6	41,9	0,29	8,38	1	1	-1	1	87,85
7	41,9	0,81	3,62	1	1	1	-1	97,7
8	41,9	0,81	8,38	1	1	1	1	86,42
9	30	0,55	6	1	0	0	0	88,26
10	30	0,55	6	1	0	0	0	91,63
11	30	0,55	6	1	0	0	0	89,3
12	30	0,55	6	1	0	0	0	87,4
13	30	0,55	6	1	0	0	0	90,5
14	30	0,55	6	1	0	0	0	90
15	10	0,55	6	1	-1,68	0	0	81,2
16	50	0,55	6	1	+1,68	0	0	85,82
17	30	0,1	6	1	0	-1,68	0	94,3
18	30	1	6	1	0	+1,68	0	90
19	30	0,55	2	1	0	0	-1,68	23,43
20	30	0,55	10		0	0	+1,68	80,36

V.1.3.1 calcul des coefficients du modèle

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot [X]^T \cdot Y \quad (V-13)$$

$[X^T \cdot X]^{-1}$: Matrice de dispersion (Voir Annexe A).

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau V.9 suivant :

Tableau V.9 : Valeurs des coefficients du modèle.

Terme constant		Effets linéaires			
b_0		b_1	b_2	b_3	
89,13		1,85	-1,12	7,23	
Effets d'interactions et quadratiques					
b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}
4,47	-1,85	1,13	0,30	3,35	-10,91

V.1.3.2 Analyse statistique de l'équation de régression

➤ Vérification de la signification des coefficients

La valeur de la variance de reproductibilité S_{rep}^2 est la même que celle calculée pour le plan factoriel, $S_{rep}^2 = 2,35$. Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{ij} de la diagonale de la matrice de dispersion $[X^T \cdot X]^{-1}$ par cette variance : $S_{bj}^2 = C_{ij} \cdot S_{rep}^2$

Les valeurs de t_j du test de Student sont rassemblées dans le tableau V.10 suivant :

Tableau V.10 : Valeurs de t_j .

Terme constant	Effets linéaires				
t_0	t_1	t_2	t_3		
227,61	10,73	6,51	41,90		
Effets d'interactions					
t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{11}	t_{22}	t_{33}
15,18	6,27	3,83	1,80	20,46	66,56

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = (n_0 - 1) = 5$, la valeur tabulée du test de Student $t_\alpha (f)$ est égale à 2,57 (voir annexe B). Comme la valeur de t_{11} est inférieure à $t_\alpha (f)$, le coefficient b_{11} est donc non significatif et par conséquent éliminé de l'équation de régression.

➤ **Test de validation de l'équation de régression**

a) Recherche de biais

La valeur calculée de la variance résiduelle pour $N = 20$ et $\ell = 9$ est donnée par :

$$S_{\text{res}}^2 = 142,26 \text{ Ce qui donne : } F = 1,59.$$

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres de degrés de liberté $(N - \ell) = 11$ et $(n_0 - 1) = 5$ varie entre 4,74 et 4,68 (voir Annexe B). Cet intervalle étant supérieur à la valeur calculée, le modèle est alors considéré sans biais.

b) Test de signification de la régression

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres de degrés de liberté $(\ell - 1) = 8$ et $(N - \ell) = 11$, la valeur du test de Fisher calculée et tabulée est de 2,95. La valeur de F calculée étant supérieure à celle tabulée, l'équation de régression est adéquate et le modèle est validé à 95%. L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc :

$$\hat{y} = 89,13 + 1,85x_1 - 1,12x_2 + 7,23x_3 + 4,47x_1x_2 - 1,85x_1x_3 + 1,13x_2x_3 + 3,35x_2^2 - 10,91x_3^2 \quad (\text{V-14})$$

L'analyse du modèle indique que les paramètres les plus influents sont la concentration initiale en colorant et le pH de la solution avec des effets positifs 1.85, et 7.23, respectivement. La concentration en suspension influe négativement avec une valeur de - 1.12.

c) Validation du modèle par le point au centre

La valeur du rendement de dégradation donnée par le modèle au centre du domaine d'étude est $\hat{y} = 84,18\%$ et celle des résultats des 6 essais au centre est $\bar{y}_0 = 89,52\%$, ce résultat indique que le modèle obtenu est adéquat et simule parfaitement l'expérience.

- **Analyse des résidus**

L'évaluation de la qualité du modèle de second degré peut être faite par une analyse des résidus.

Tableau V.11 : Calcul des résidus

N° essai	y(%)	\hat{y} (%)	Résidu (e_i)
1	93,92	77,37	-16,55
2	85,52	93,27	7,75
3	70,11	63,93	-6,18
4	87,4	84,34	-3,06
5	82,45	75,83	-6,62
6	87,85	84,34	-3,51
7	97,7	80,26	-17,44
8	86,42	93,28	6,86
9	88,26	89,13	0,87
10	91,63	89,13	-2,50
11	89,3	89,13	0,17
12	87,4	89,13	1,73
13	90,5	89,13	-1,37
14	90	89,13	-0,87
15	81,2	86,02	4,82
16	85,84	92,24	6,40
17	94,3	100,49	6,19
18	90	96,71	6,71
19	23,43	46,20	22,77
20	80,36	70,49	-9,87

La moyenne des résidus est égale à 0,20.

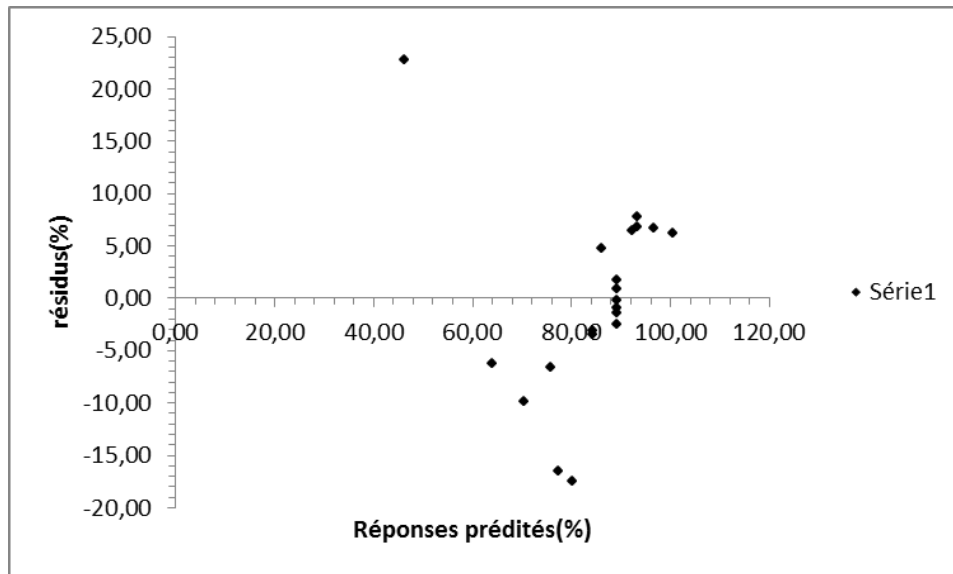


Figure V.2 : Diagramme des résidus.

Le diagramme ci-dessus ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus, car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'informations dans les résidus donc toute l'information est expliquée par le modèle de régression choisi.

En conclusion, le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé de l'élimination; il sera donc exploité pour l'optimisation du rendement de ce procédé.

V.2 Optimisation

Après l'étape de la validation du modèle qui nous a permis d'aboutir à un modèle de second degré traduisant l'effet de la variation des trois paramètres opératoires étudiés sur le taux d'adsorption du JB sur le déchet utilisé, la recherche des valeurs optimales de ces paramètres a été réalisée par le tracé des courbes de surfaces de réponses et iso-réponses, tracées à l'aide du logiciel STASTICA.

V.2.1 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

A partir de l'équation ci-dessous :

$$\hat{y} = 89,13 + 1,85 x_1 - 1,12 x_2 + 7,23 x_3 + 4,47 x_1 x_2 - 1,85 x_1 x_3 + 1,13 x_2 x_3 + 3,35 x_2^2 - 10,91 x_3^2$$

Les courbes de surfaces de réponses et iso-réponses ont été tracées dans le plan x_1 , x_2 et x_3 correspondant respectivement, à la concentration en (JB) ; la concentration en suspension et le pH de la solution.

- La figure V.3 correspond à la courbe de surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_1 , x_2 et en fixant x_3 à 0. Un rendement d'adsorption du JB de 98,24 % est obtenu.
- La figure V.4 correspond à la courbe de surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_1 , x_3 et en fixant x_2 à -1,68. Un rendement d'adsorption du JB de 96,36 % est obtenu.
- La figure V.5 correspond à la courbe de surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_2 , x_3 et en fixant x_1 à 1.68. Un rendement d'adsorption du JB de 95,73% est obtenu.

Le domaine ou le taux d'adsorption du jaune Bézacryl maximal (98,24 %) est :

- $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration initiale colorant} < 19,88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration en suspension} < 0,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- pH de la solution = 6.

Ou encore :

- $40,71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration initiale colorant} < 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $0,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration en suspension} < 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- pH de la solution = 6.

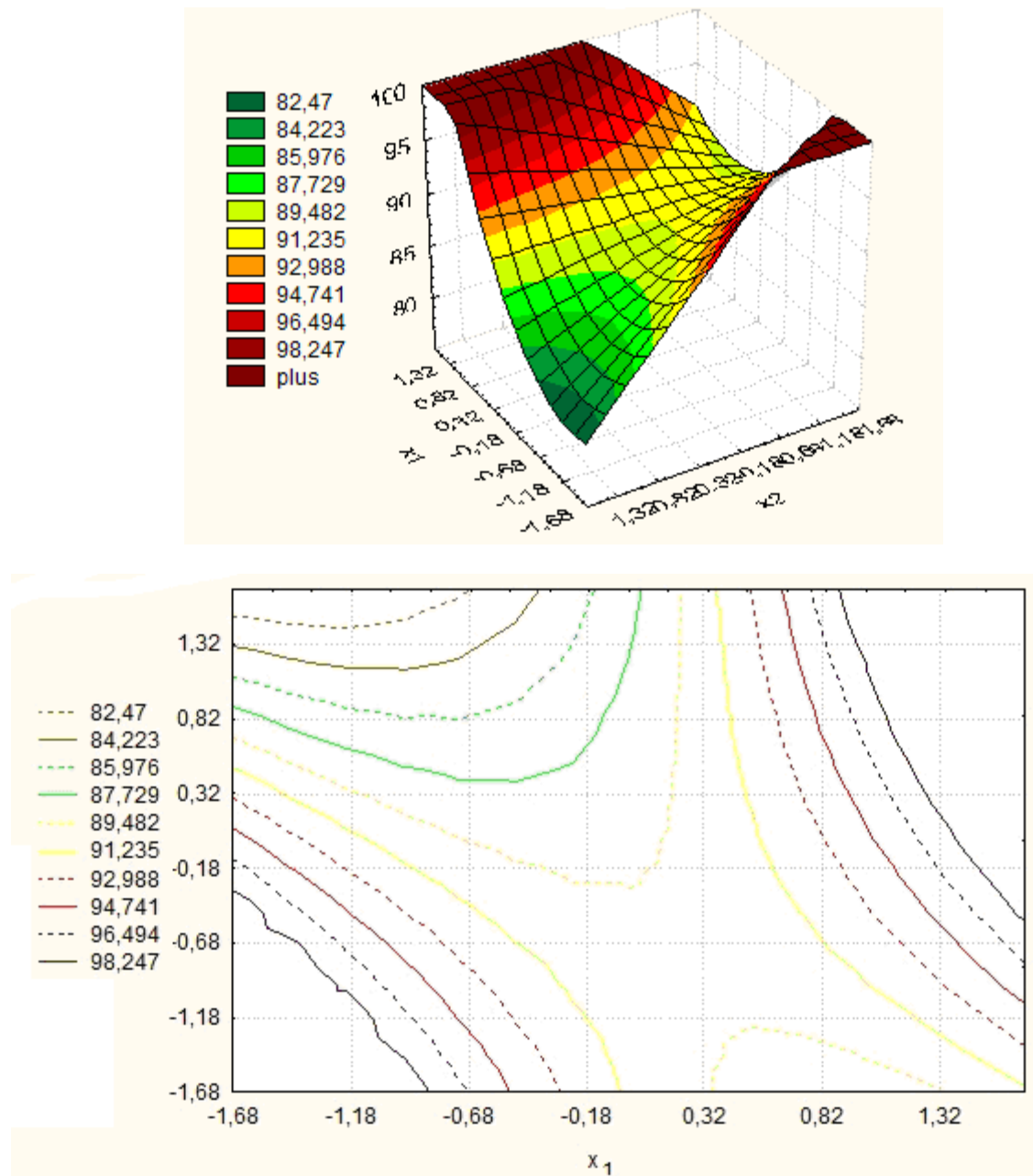


Figure V.3 : Courbes Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_1 - x_2 ($[JB]_0$ - [susp]), pour pH= 6.

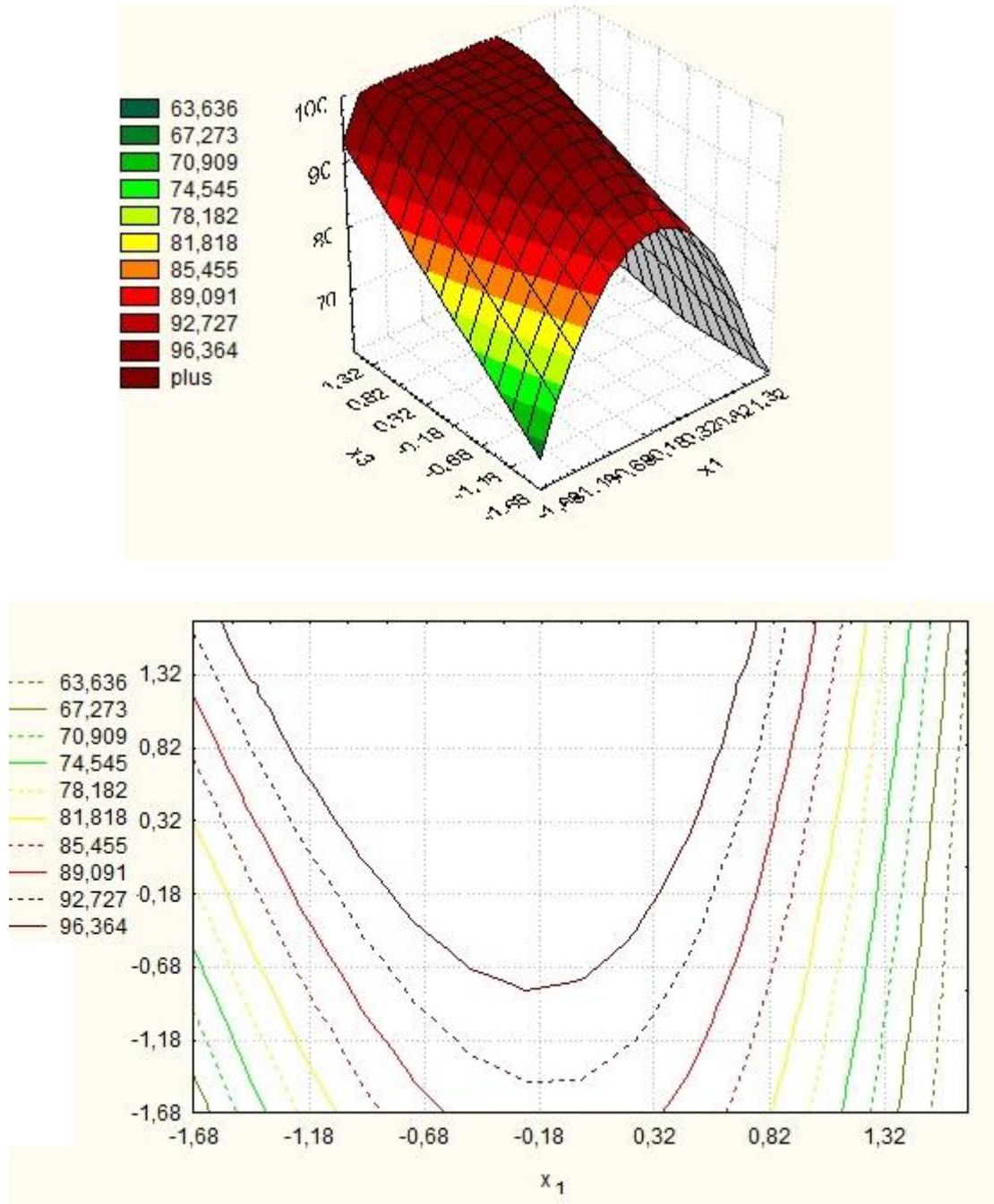


Figure V.4 : Courbes Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_1 - x_3 ($[JB]_0$ -pH), pour $[susp]=0,1M$.

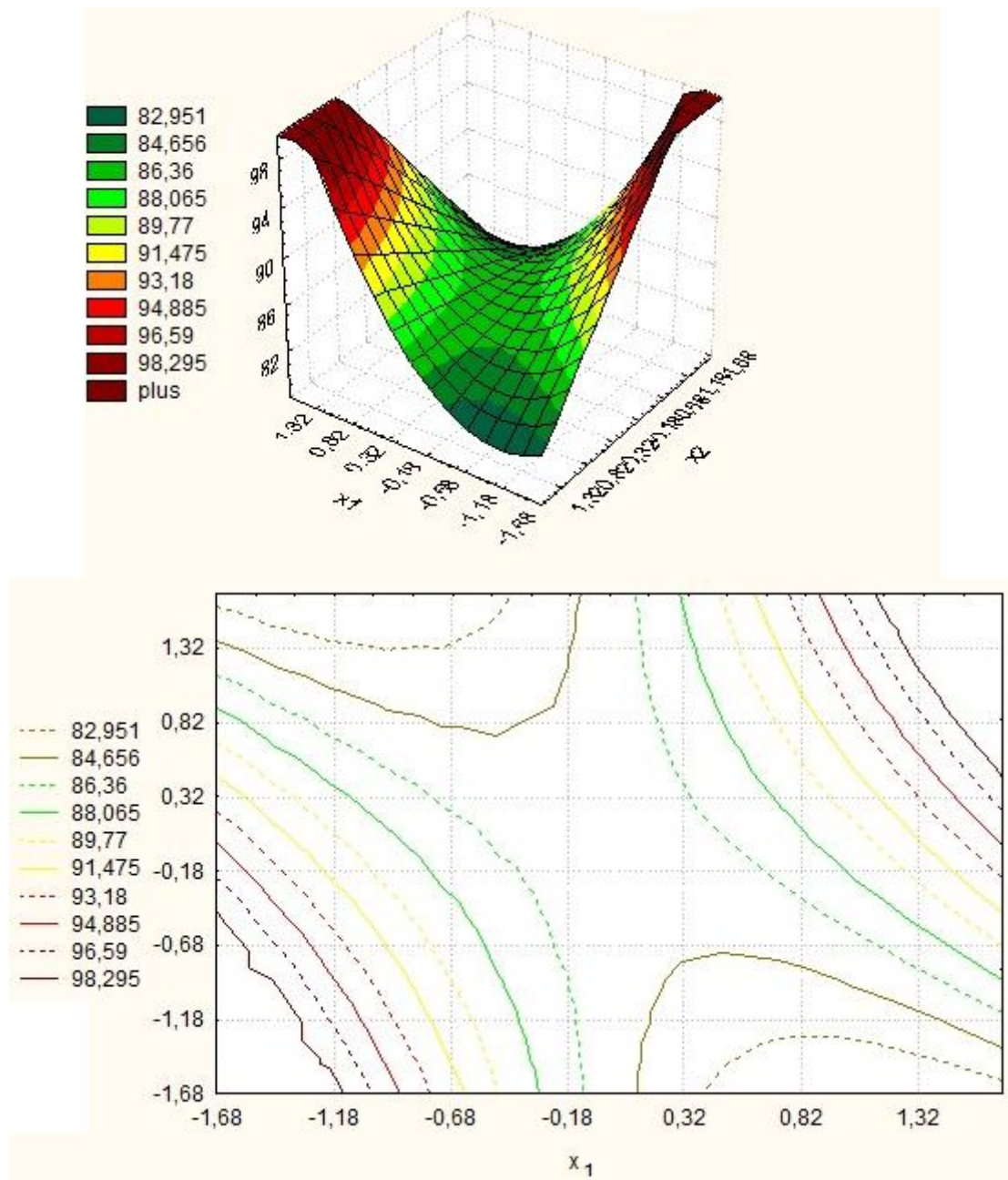


Figure V.5 : Courbes Surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan x_2 - x_3 ($[\text{susp}]_0$ -pH), pour $[\text{JB}] = 41,9$ M.

Le travail entrepris dans ce mémoire avait un double objectif puisque il concerne l'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet de semelles de chaussures et la modélisation du phénomène et la cinétique d'adsorption du jaune bézacryl en solution aqueuse d'une part, et d'autre part, la modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences du rendement d'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet.

Un mode de préparation des adsorbants à partir du déchet oxydé chimiquement avec du HNO_3 ou du KOH a été testé.

L'étude de l'influence de la concentration en agent d'oxydation HNO_3 et KOH sur l'adsorption du colorant adsorbé a montré que les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues avec le déchet non modifié. Ce résultats nous a permis n'en seulement de réduire le coût de revient du produit, sans répercussion sur le rendement du processus de récupération du colorant textile en question.

Les essais réalisés dans un réacteur agité fermé ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption du jaune bézacryl en solution aqueuse. Nous avons limitée cette étude à l'influence du temps de contact adsorbant-adsorbat de la concentration initiale en colorant, la concentration de la suspension, la température de la solution et le pH.

Les résultats obtenus ont montré que la quantité du jaune bézacryl adsorbé augmente avec l'augmentation du temps de contact adsorbant-adsorbat et cela quelle que soit la concentration initiale en colorant. Concernant l'influence de la concentration initiale en colorant (C_0) sur la quantité adsorbée, nous avons constaté que cette dernière augmente avec l'augmentation de C_0 . Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant.

Le pH de la solution est un facteur très important car d'une part, il affecte la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes. pH 6 est celui qui donne le meilleur rendement d'adsorption.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur l'adsorption du jaune bézacryl a montré que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la concentration en matériau, donc l'optimum est obtenu pour une concentration de la suspension de 0,4 g/L.

L'étude de l'influence de la température a montré que la capacité d'adsorption de colorant ne varie pratiquement pas dans l'intervalle de température considéré. Ce qui indique que nous sommes bien en présence d'un phénomène physique.

Pour la cinétique d'adsorption, les modèles de pseudo-premier ordre et le modèle de second-ordre ainsi que le modèle intraparticulaire ont été testés. Le modèle de second-ordre est celui qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en colorant ont permis de tracer les isothermes d'adsorption. Ces dernières sont de type L. L'application des modèles de Langmuir et Freundlich, Redlich Peterson, Sips et le modèle généralisé a révélé que les modèles de Langmuir, de Sips, de Redlich-Peterson et le modèle généralisé sont ceux qui décrivent de manière très satisfaisante l'adsorption du jaune bézacryl. Ces résultats indiquent que la surface du déchet est énergétiquement homogène.

L'estimation et la comparaison des effets des facteurs ont été réalisées à l'aide d'un plan composite central composite. Ce plan a conduit à un modèle mathématique de deuxième ordre permettant la prévision du taux d'adsorption du jaune bézacryl. Le modèle obtenu simule parfaitement le procédé étudié. L'analyse du modèle a permis également de constater que le paramètre le plus influent est : La concentration initiale en jaune bézacryl avec un effet de (+2,18)

Le modèle a mis en évidence l'existence de trois interactions. L'analyse de ces dernières, nous a permis de conclure que :

- Une interaction existe entre la concentration initiale en jaune bézacryl et la concentration en suspension (+4,47).
- Une interaction existe entre la concentration initiale en jaune bézacryl, la concentration en suspension et le pH de la solution (-5,30).

Le tracé des surfaces de réponses et des courbes iso-réponses a permis de visualiser le domaine où le taux d'adsorption du jaune bézacryl maximal (98,24 %).

- $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration initiale colorant} < 19,88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration en suspension} < 0,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $\text{pH de la solution} = 6$.

Ou encore :

- $40,71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration initiale colorant} < 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $0,41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} < \text{Concentration en suspension} < 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- $\text{pH de la solution} = 6$.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par :

- Elargir le domaine de variation des paramètres étudiés ;
- Une étude comparative pour différentes molécules organiques (antibiotiques) avec un intérêt particulier pour les solutions contenant 2 ou plus de molécules ;
- Etude de l'adsorption de polluants issus des effluents industriels ;

Etude de l'influence d'autres paramètres tels que la température, le temps d'oxydation ou de modification et l'agitation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **A. Errougani**, Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de rabat, thèse de doctorat, Université de Agadir, 2007.
- [2] **N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de doctorat, Université de Agadir, 2008.
- [3] **M.A. Slasli**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimental, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [4] **Z. Mehdi**, Etude phénoménologique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile, mémoire de magister, Université de Annaba, 2003.
- [5] **F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing**, Chapter I, Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and applications, (1999) p1-26.
- [6] **C. Manole Creang**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organique non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [7] **O. Bouras**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [8] **K.V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi, S. Sivanesan**, Solid Liquid Adsorption fort wastewater Treatment: Principle Desing and operation, Anna University in Chennai-India, 2004.
- [9] **X. Han, W. Wang, X. Maa**, Adsorption of acid dyes onto bentonite modified with polycations: Kinetics study and process design to minimize the contact time, Chemical Engineering Journal 171 (2011) 1-8.
- [10] **M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan**, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. Dyes and Pigments 75 (2007) 701-713.
- [11] **B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff**, Adsorption of basic dye (Methylene Blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes and Pigments 75 (2007) 13-149.
- [12] **E.I. Unuabonah, G.U. Adie, L.O. Onah, O.G. Adeyemi**, Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds, Chemical Engineering Journal 155 (2009) 567-579.
- [13] **X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, Q. Zhang**, Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution, Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1115-1122.
- [14] **S. Wang, H. Li**, Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned

BIBLIOGRAPHIE

carbon, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 308-314.

[15] **N. Barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait ichou**, Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : Comparaison avec le charbon actif. *COVAPHOS* 4 (2006) 195-203.

[16] **G. Bayramoglu, B. Altintas, M.Y. Arica**, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 339-346.

[17] **M. Belmouden**, Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, thèse de doctorat, Université de Agadir, 2000.

[18] **C.H. Giles, D. Smith**, A general treatment and classification of the solute adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.

[19] **A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak**, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review, *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1058.

[20] **F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah**, Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent, *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1804-1812.

[21] **F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Ait-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, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3031-3039.

[22] **F. Boudrahem, 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, *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1946-1955.

[23] **A.B. Perez, V. Meseguer, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Llorens**, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Materials* B139 (2007) 122-131.

[24] **Y.S. Ho**, Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods, *Journal of Environmental Studies* 15 (2006) 81-86.

[25] **Y. Önal**, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from wast apricot, *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1719-1728.

[26] **V. Fierro**, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 419-431.

[27] **L. Khenich**, Adsorption de composé aromatique sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café, thèse de magistère, Université de A. MIRA de Béjaia, 2007-2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [28] **F.A. Batzias, D.K. Sidoras**, Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems, *bioresource technology* 98 (2007) 1208-1217.
- [29] **V. Fierro**, Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH, *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 419-431.
- [30] **F. Boudrahem**, Contribution à l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur le charbon actifs dans un réacteur agité fermé, thèse de magistère, Université de A.MIRA de Béjaia, 2007.
- [31] **F. Zaviska**, Traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduairees par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse, thèse de doctorat, Université du Québec, Juin 2011.
- [32] **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 l'ingénieur, Université A.MIRA de Béjaia, Juin 2010.
- [33] **G. Sado, M.C. Sado**, Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, Ed. Afnor Technique, 1991.
- [34] **E.P.G. Box, G.W. Hunter, J.S. Hunter**, *Statistics for Experimenters*, 2^e Ed. John Wiley and Sons, New-York, 2005.
- [35] **D. Benoit, Y. Taurbier, S. Germain**, *Plans d'expériences, construction et analyse*, Technique et Documentation, Ed. Lavoisier, Paris, 1994.
- [36] **J. Faucher**, Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [37] **J. Goupy**, Unconventional experimental designs theory and application, *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 33, (1996), pp 3-16.
- [38] **V. Kafarov**, *Méthodes cybernétique et technologie chimique*, Ed. MIR Moscou, 1974.
- [39] **P. Ozil**, *Plans d'expériences : Méthode de TAGUCHI*, E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG, 1997.
- [40] **H. Simard**, *Outils technologiques en gestion de la qualité : Trois exemples d'application des statistiques industrielles*, thèse de magistère, Université de Montréal, 1996.
- [41] **J. Goupy**, *Introduction aux plans des expériences*, 2^e Ed. Dunod, Paris, 2001.
- [42] **S. Adjabi**, *Méthodes statistiques de la prévision*, Ed. LAMOS, Université A.MIRA de Béjaia, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [43] **J. Goupy**, Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 80 (2006), pp 156-166.
- [44] **J. Goupy**, *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*, Ed Dunod, Paris, 1999.
- [45] **J. Goupy**, What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?, *Analytica Chimica Acta* 544 (2005), pp 184-190.
- [46] **I. Yahiaoui, F. Aissani, F. Fourcade, A. Amrane**, Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture, *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 418-425.
- [47] **I. Yahiaoui**, Etude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent (Ag⁺) dans un réacteur à lit fixe, mémoire de Magister, Université A.MIRA de Béjaia, 2007.
- [48] **Y. Guo, D.A. Rockstraw**, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* 98 (2007) 1513-1521.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire avait un double objectif puisque il concerne l'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet de semelles de chaussures et la modélisation du phénomène et la cinétique d'adsorption du jaune bézacryl en solution aqueuse d'une part, et d'autre part, la modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences du rendement d'adsorption du jaune bézacryl sur le déchet.

Mots clé : Adsorption, Déchet de semelles de chaussures, Jaune bézacryl.

Abstract

This work presented in this memory had a double objective since it relates to the study of the influence of several parameters on the capacity of adsorption of the yellow bezacryl on the waste of soles of shoes and the modeling of the phenomenon and the kinetics of adsorption of the yellow bezacryl in aqueous solution on the one hand, and on the other hand, the modeling and optimization by the methodology of the experimental plans of the output of adsorption of the yellow bezacryl on the waste.

Keywords: Adsorption, Waste of soles of shoes, Yellow bezacryl