



Mémoire de Master

Présenté par :

- BENCHABANE Salima
- BENNACER Sonia

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

Spécialité : Analyse chimique

Thème :

Etude Cinétique et Optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponses de
L'adsorption du Phénol sur le Charbon Actif

Soutenu le : 29/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUKEROUI A. Hamid	Chimie	Président
KECHROUD Nassima	Génie des Procédés	Examinatrice
BOUROUINA Mustapha	Chimie	Encadreur
HAMAIDI Nassima	Génie des Procédés	Co-encadreur

2015-2016

Remerciements

Avons tous, nous remercions Dieu qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Mr M.BOUROUINA pour avoir accepté de nous encadrer, nous le remercions vivement pour son précieux conseil, sa disponibilité et son aide durant toute la période du travail.

Nous tenons aussi à remercier Mme N.HAMAIDI, notre Copromotrice pour son aide et sa gentillesse et ces précieux conseils.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Comme on tient à remercier toute l'équipe du laboratoire pour leur aide.

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tous leurs amours, et soutien et stimulante fierté,

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

A mes deux chères grands-mères que le bon dieu les protège,

Pour mes deux chers frères Lahlou et Mohand et a ma chère belle-sœur Hafsa que le bon dieu vous protège,

A mes chères amies,

A mon cher binôme Salima,

A tous ceux qui me sont proches et chers.

Sonia

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tous leurs amours, et soutien et stimulante fierté,

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

A mes deux chères grands-mères que le bon dieu les protège,

Pour mes trois chers frères Riad, Toufik et Rafik que le bon dieu vous protège,

A mes chères cousines, et cousins à Salima et sa tante Fatima,

A mes chères amies,

A mon cher binôme Sonia,

A tous ceux qui me sont proches et chers.

Salima

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale1

Chapitre I : pollution et phénol

I.1 Introduction **2**

I.2 Définition2

I.3 Classification selon le type de polluant2

I.3.1 Pollution physique2

I.3.2 Pollution chimique2

I.3.3 Pollution biologique2

I.4 Classification selon l'origine de la pollution3

I.4.1 Pollution domestique.....3

I.4.2 Pollution urbaine3

I.4.3 Pollution agricole.....3

I.4.4 Pollution accidentelle.....3

I.4.5 Pollution industrielle..... 3

I.5 Conséquences de la pollution.....4

I.5.1 Conséquences sanitaires.....4

I.5.2 Conséquences écologiques.....4

I.5.3 Conséquences esthétiques.....4

I.5.4 Conséquences agricoles.....5

I.5.5 Conséquences industrielles..... 5

I.6 Définition du phénol.....6

I.7 Propriétés physiques et chimiques du phénol.....6

I.8 Principales sources d'exposition.....7

I.9 Les différentes voies d'utilisation du phénol.....8

I.10 Toxicité du phénol..... 8

I.11 Traitements des eaux résiduaires phénoliques.....	8
I.12 Analyse des phénols dans les effluents liquide.....	9

Chapitre II : Adsorption et Adsorbants

II.1 Introduction.....	10
II.2 Définition de l'adsorption.....	10
II.3 Types d'adsorption.....	10
II.3.1 Adsorption physique.....	10
II.3.2 Adsorption chimique.....	10
II.4 Mécanisme d'adsorption.....	11
II.5 Facteurs influençant l'adsorption.....	12
II.5.1 Nature de l'adsorbat.....	12
II.5.2 La porosité.....	12
II.5.3 La polarité.....	12
II.5.4 La température.....	13
II.5.5 Le pH.....	13
II.6 Les isothermes d'adsorption.....	13
II.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	13
II.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	15
II.7 Cinétique d'adsorption.....	18
II.7.1 Modèle du premier ordre.....	19
II.7.2 Modèle du second ordre.....	19
II.7.3 Modèle basé sur la diffusion.....	20
II.8 Les adsorbants industriels.....	20
II.8.1 Gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$).....	21
II.8.2 Alumines activées.....	21
II.8.3 Les zéolites.....	21
II.8.4 Charbon actif.....	21
II.9 Application du charbon actif.....	25

Chapitre III : Les plans d'expériences

III.1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences.....	26
III.2 Terminologie.....	26

III.3 Surfaces de réponse.....	27
III.4 Modélisation.....	28
III.4.1 Analyse de régression sous forme matricielle.....	28
III.4.2 Coordonnées centrées réduites.....	30
III.5 Types des plans d'expériences.....	31
III.5.1 Plans factoriels complets à deux niveaux.....	31
III.5.2 Détermination de l'équation du modèle.....	32
III.6 Test du modèle (analyse de régression).....	34
III.6.1 Test de signification des coefficients (test de Student).....	34
III.6.2 Validation de modèle (test de FICHER).....	35
III.6.3 Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple).....	36
III.7 Avantage et inconvénient.....	37
III.8 Plans composites centrés.....	37
III.8.1 Modèle mathématique postulé.....	38
III.8.2 Matrice des essais.....	38
III.9 Optimisation.....	39
III.9.1 Définition.....	39
III.9.2 Tracé des isoréponses.....	39

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1 Introduction.....	40
IV.2 Matériels et méthodes.....	40
IV.2.1 Matériels utilisés	40
IV.2.2 Produits utilisés.....	40
IV.2.3 Caractérisation de l'adsorbant.....	41
IV.2.3.1 Analyses physico-chimiques.....	41
IV.2.3.2 Analyses spectrales.....	44
IV.2.4 Essais de cinétique.....	45
IV.2.5 Calcul de la quantité adsorbée (qt).....	45
IV.2.6 Détermination du taux d'élimination.....	46
IV.2.7 Préparation des solutions étalon.....	46

Chapitre V : Résultats et Discussions

V.1 Analyse physico-chimiques et spectral du charbon utilisée.....	47
V.2 Etude Cinétique.....	48
V.2.1 Paramètres influents sur la cinétique d'adsorption.....	48
V.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol.....	51
V.3 Equilibre d'adsorption.....	55
V.3.1 Type d'adsorption.....	55

Chapitre VI : Calcul du Plan d'expérience

VI.1 Modélisation par la méthode des plans d'expérience.....	59
VI.2 Modélisation.....	59
VI.2.1 Programmation des essais.....	59
VI.2.2 Expérimentation.....	59
VI.3 Estimation des coefficients par Régression pour la réponse q_e	61
VI.4 Analyse des Variances pour q_e	62
VI.5 Optimisation	63

Conclusion générale.....	64
--------------------------	----

Bibliographie

Annexe

Nomenclature

Symboles Latins

Abs : Absorbance

B_j : coefficient de l'équation de régression

B_{D-R} : constante de D-R ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol)

C₀ : concentration initiale de la solution (mg/L)

C_e : concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

C' : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

C_t : concentration à l'instant t de la solution (mg/L)

E : l'énergie d'adsorption (kJ/mol)

K_F : la constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

K₁ : la constante de vitesse du premier ordre

K₂ : la constante de vitesse de second ordre

K_L : la constante d'adsorption de langmuir (L/g)

K_t : coefficient de diffusion externe ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)

K_{int} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)

M : masse de l'adsorbant (g)

n : paramètre de Freundlich relatif à l'intensité d'adsorption

N_f : sommets d'un plan factoriel

N₀ : points au centre du domaine

N _{α} : points en étoiles

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_{max} : la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g)

q_t : quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g)

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

R_L : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption

t_j : valeur du test de Student pour le Jieme coefficient

t^{0.5} : temps de demi-adsorption (s)

t : temps (min , s)

T : la température absolue (K)

Nomenclature

V : volume de la solution (L)

X_j : variable centrée réduite

X : matrice de régression

X^{-1} : inverse de la matrice X

X^t : transposée de la matrice X

\hat{y} : équation de régression

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

y_{0i} : valeur du $i^{\text{ème}}$ essai au centre

Y : vecteur des réponses expérimentales

\hat{Y} : vecteur des réponses prédites

\hat{Y}^t : transposé de \hat{Y}

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

Z^0_j : valeur centrale de l'intervalle en unité courante

$Z_{j\text{max}}$: valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur j

$Z_{j\text{min}}$: valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur j

Symboles Grecs

ϵ : est la constante de Polanyi

ΔZ_j : le pas de variation de la variable Z_j

Abréviations

A. E. P	alimentation en eau potable
OMS	organisation mondiale de la santé
HPLC	chromatographie liquide haute performance
UV	ultraviolet
IR	infrarouge
IUPAC	union internationale de chimie pure et appliquée
CA	charbon actif
CAP	charbon actif en poudre
CAG	charbon actif en grain
MSR	méthode des surfaces de réponse

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physiques du phénol.....	7
Tableau II.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	11
Tableau III-1 :Matrice d'expériences 2^3	32
Tableau III-2 :Matrice des effets.....	33
Tableau V-1 : Résultats d'analyses physico-chimiques effectuées sur le charbon actif.....	47
Tableau V-2 : Résultats d'analyse de l'infrarouge.....	48
Tableau V-3 : Les paramètres de la cinétique de premier ordre.....	52
Tableau V-4 : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de deuxième ordre.....	53
Tableau V-5 : Les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire.....	54
Tableau V-6 : Représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés pour les pH (3, 5, 8).....	56
Tableau VI-1 : Matrice des expériences avec facteurs codés, non-codés et la réponse.....	60
Tableau VI-2 Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse q_e	61
Tableau VI-3 : Résultats d'analyse des variances.....	62

Listes des figures

Figure I-1 : Structure de la molécule de phénol.....	6
Figure I-2 : Schéma récapitulatif des différentes méthodes de traitements des eaux résiduaires phénoliques.....	9
Figure II-1 :Le mécanisme d'adsorption.....	12
Figure II-2 :Classes des isothermes d'après Gilles et coll.....	14
Figure II-3 :Représentation schématique d'une structure des charbons actifs.....	22
Figure II-4 : Représentations schématisées d'un grain poreux.....	23
Figure II-5 :Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.....	24
Figure III-1 : Domaine de variation du facteur.....	26
Figure III-2 : Effet d'un facteur.....	27
Figure III-3 :L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.....	28
Figure III-4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs.....	38
Figure V-1 : Evaluation de concentration initiale en fonction de temps de contact.....	49
Figure V-2 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée.....	49
Figure V-3 : Evaluation de la masse de CA en fonction de temps de contact.....	49
Figure V-4 :Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse de charbon.....	50
Figure V-5 : Evolution de la quantité d'adsorption en fonction de PH.....	51
Figure V-6 : Modèle d'isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif.....	55
Figure V-7 : Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA avec celle obtenue expérimentalement (pH=3).....	58
Figure V-8 : Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA avec celle obtenu expérimentalement (pH=5).....	58
Figure V-9 :Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA avec celle obtenue expérimentalement (pH=8).....	58
Figure VI-1 : courbe des résidus de q_e	62
Figure VI-2 : Plans de contours.....	63

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude. En effet, elle constitue une source de dégradation de l'environnement et un danger pour la santé humaine pour cela elle suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1]

Le phénol et ses dérivés sont des polluants très dangereux, une fois dissous dans l'eau, ils seront souvent difficiles à traiter.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et éliminer les effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [2].

La méthode la plus favorable est l'adsorption, elle est devenue une méthode analytique de choix ; très efficace et simple dans son utilisation. L'adsorption est couramment utilisée dans l'industrie pour traiter les eaux contenant les composés phénoliques. Le charbon actif est un adsorbant particulièrement recommandé pour le traitement des solutions diluées.

L'objectif de notre recherche est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux (la concentration initiale du l'adsorbat, la masse de l'adsorbant, pH) sur le pouvoir adsorbant de charbon actif. Afin de déterminer les conditions optimales de l'adsorption du phénol, nous avons optimisé les variables les plus influentes sur le procédé par la méthode des surfaces de réponse.

Notre travail est subdivisé en deux parties la première est consacrée à regrouper toutes les notions de base sur le procédé d'adsorption, le charbon actif, le phénol et les plans d'expérience. La deuxième partie est purement expérimentale. Elle consiste à rassembler les résultats et l'interprétation de l'étude entreprise sur la cinétique d'adsorption du phénol sur un charbon actif commercial, ainsi que les paramètres influençant ce phénomène.

I.1 Introduction

L'eau est un élément majeur du monde minéral et biologique et aussi le vecteur de la vie et de l'activité humaine. Ses sources sont diverses et de qualité variable, mais le choix d'une source particulière dépend de l'utilisation que l'on veut faire de l'eau. On trouve l'eau de surface plus vulnérable face à la pollution due à la présence de matières organiques dans l'air rejetée par les industries. Cette pollution chimique provoque une modification au niveau de l'odeur, de la couleur et de la saveur de l'eau et parmi les composées organiques redoutés on y trouve le phénol et ses dérivés.

I.2 Définition

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.) [3].

I.3 Classification selon le type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique [4].

I.3.1 Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

I.3.2 Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

I.3.3 Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).

I.4 Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue cinq catégories : pollution domestique, urbaine, agricole, accidentelle et pollution industrielle.

I.4.1 Pollution domestique

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.).

I.4.2 Pollution urbaine

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité. Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

I.4.3 Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [5].

I.4.4 Pollution accidentelle

Les polluants peuvent se retrouver dans l'eau, soit accidentellement, suite à des incidents industriels, des incidents dus aux trafics, entraînement des pesticides, etc., ou suite à un phénomène naturel (volcans, tremblement de terre).

I.4.5 Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés

sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte [6].

I.5 Conséquences de la pollution

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en cinq catégories principales : sanitaires, écologiques, esthétiques, agricoles, industrielles.

I.5.1 Conséquences sanitaires

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité. Elles peuvent être liées à l'ingestion de l'eau, de poissons intoxiqués...etc., mais aussi, au simple contact avec le milieu aquatique (cas de nombreux parasites). On peut noter qu'il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiate, les conséquences sanitaires pouvant intervenir au travers de phénomènes complexes, que nous ne développerons pas ici. La conséquence sanitaire d'une pollution est variable dans le temps en fonction de l'usage de l'eau : par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate, mais peut en avoir longtemps après, si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable (A. E. P.).

I.5.2 Conséquences écologiques

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état du milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait été sans pollution. Ceci n'a rien d'évident, la pollution se traduisant parfois uniquement par l'accentuation d'un phénomène naturel. D'une manière générale, les conséquences écologiques sont à considérer au travers de la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, ...) [7].

I.5.3 Conséquences esthétiques

Il s'agit de pollutions n'ayant pas de conséquences sanitaires ou écologiques importantes, mais perturbant l'image d'un milieu (par exemple, par des bouteilles plastiques). Les conséquences esthétiques sont, par définition, les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience. On peut également distinguer deux autres conséquences liées à l'utilisation de l'eau comme produit. Elles sont énoncées ci-dessous [8].

I.5.4 Conséquences agricoles

L'eau est, dans certaines régions, largement utilisée pour l'arrosage ou l'irrigation sous forme brute (non traitée). La texture du sol (complexe argilo humique), sa flore bactérienne, les cultures et le bétail, sont sensibles à la qualité de l'eau. De même, les boues issues du traitement des eaux usées pourront, si elles contiennent des toxiques (métaux lourds) être à l'origine de la pollution des sols, en cas d'épandage [5].

I.5.5 Conséquences industrielles

L'industrie est un gros consommateur d'eau : il faut par exemple 1m^3 d'eau pour produire 1kg d'aluminium. La qualité requise pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (pour limiter la minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problème de biofouling, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes). Le développement industriel peut donc être stoppé ou retardé par la pollution. Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures, en plus des déjections domestiques et animales. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : des dizaines, voire des centaines de millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé. En définitive la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possible. La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants:

- ✓ L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes .
- ✓ L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations .
- ✓ Les aspects scientifiques et technologiques qui correspondent à l'amélioration des procédés de dépollution [6].

I.6 Définition du phénol

Le phénol, C_6H_5OH , pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa structure est en effet formée d'un cycle à six atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple et par une liaison double: le phénol dérive du benzène. Chacun des atomes de carbone supporte, de plus, un atome d'hydrogène. Dans le phénol, l'atome d'hydrogène d'un des six carbones du cycle benzénique a été substitué par un groupement hydroxyle (-OH) comme le montre la figure I-1 [9].

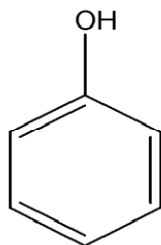


Figure I-1 : Structure de la molécule de phénol [9].

I.7 Propriétés physiques et chimiques du phénol

a. Propriétés physiques

Le phénol est partiellement soluble dans l'eau jusqu'à une température de $68^{\circ}C$. Au delà de cette température, il est entièrement soluble dans l'eau, et il est facilement soluble dans la plupart des solvants organiques comme les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les acides et les hydrocarbures halogénés. D'autres propriétés physiques du phénol sont rassemblées dans le tableau I-1 [10].

&

Tableau I-1 : propriétés physiques du phénol [10].

Masse moléculaire	94 g/mol
Point d'ébullition	182°C
Point de fusion	41°C
Masse spécifique à 50°C	1050 Kg/m ³
Densité des vapeurs (air=1)	3,24
Coefficient de dilatation thermique volumique à 50°C	0,00088 ml/g K
Pression de vapeur	à 20°C : 0,2mbar à 58°C : 5mbar à 69°C : 10mbar
Point 'éclair	79°C
Limites d'explosion dans l'air	1,3-9,5 vol %
Température d'auto inflammation dans l'air sous 1atm	715°C
constante d'acidité (pKa)	9,95

b. Propriétés chimiques

Le phénol est un produit stable dans des circonstances normales. Il n'y a pas de risque de polymérisation dangereuse. Cependant, il existe des substances avec lesquelles des réactions violentes peuvent être initiées. Le phénol n'est pas compatible avec le nitrobenzène, le chlorure d'aluminium, le brome, l'hypochlorite de calcium, le formol, le nitrite de sodium, le nitrate de sodium. A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc [10].

I.8 Principales sources d'exposition

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol.

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les

usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [11].

I.9 Les différentes voies d'utilisation du phénol

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires afin de synthétiser des résines, aussi pour la fabrication de médicaments, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huile [12].

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol (A) utilisé dans la fabrication des résines thermodurcissables du type phénol formaldéhyde, de caprolactame utilisé dans la fabrication de nylon, d'alkyl-phénols, d'acide salicylique, de diphenyl-éthers, de chlorophénols et autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine et l'acide picrique [13].

I.10 Toxicité du phénol

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que les maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions [14].

I.11 Traitements des eaux résiduaires phénoliques

Pour diminuer ou supprimer les nuisances des produits phénoliques contenus dans les eaux, divers processus chimiques, biologiques ou physicochimiques sont utilisés en vue de leur récupération ou leur destruction complète ou partielle. La figure I-2 récapitule les différentes méthodes de traitement des eaux résiduaires phénoliques [15].

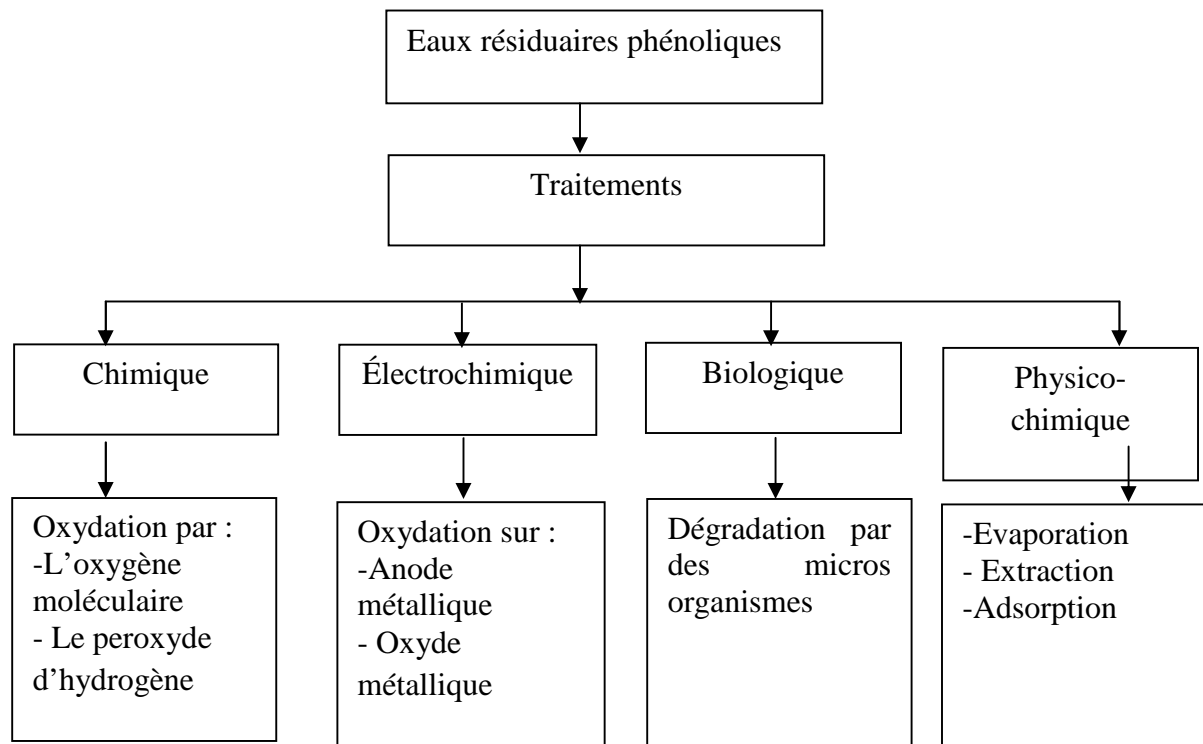


Figure I-2 : Schéma récapitulatif des différentes méthodes de Traitements des eaux résiduaires phénoliques [15].

I.12 Analyse des phénols dans les effluents liquides

Parmi les méthodes utilisées pour détecter la présence des phénols dans les effluents liquides, on peut citer [16] :

1. La spectrophotométrie UV-visible.
2. Les méthodes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse.
3. La méthode de chromatographie liquide haute performance (HPLC).
4. Les biocapteurs électrochimiques à tyrosinase (phénol oxydase).

II.1 Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz (processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse), un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheele en 1777. Enfin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [17].

II.2 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption se réfère à l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases liquide-solide ou gaz-solide. La substance accumulée à l'interface est appelée adsorbât et le solide sur lequel l'adsorption se produit est adsorbant.

L'adsorption est dite physique ou chimique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbât à la surface de l'adsorbant [18].

II.3 Types d'adsorption

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

II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible due principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbât et les sites actifs en surface de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 5 à 40 kJ/mole [19].

II.3.2 Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène irréversible due à la formation d'une liaison covalente permanente à la surface de l'adsorbant. L'adsorbât n'est plus libre de migrer sur la surface et ne peut se libérer de celle-ci. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 80 kJ/mole [19].

Le tableau suivant illustre les principales différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique :

Tableau II-1: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [20].

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Vitesse du processus	En général rapide	Appréciable
Effet de la température sur la capacité de fixation	diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Nature de la couche	Mono et multicouches	Monocouche seulement
Transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électrons, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant

II.4 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus est décrit par quatre étapes (figure II-1) [21].

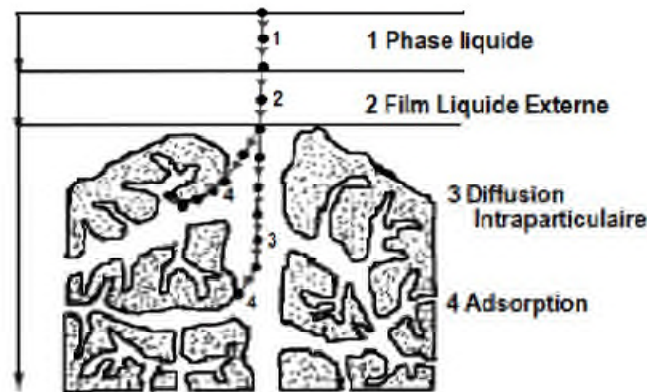


Figure II-1 : Le mécanisme d'adsorption [21].

1. Transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
3. Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
4. Adsorption sur les sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.5 Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.5.1 Nature de l'adsorbat

Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement. D'après la règle de Lundelius : «moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [22].

II.5.2 La porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [23].

II.5.3 La polarité

Une solution polaire aura plus d'affinité pour le solvant (ou pour l'adsorbant) le plus polaire [24].

II.5.4 La température

L'adsorption physique s'effectue à de basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [25].

II.5.5 Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [26].

II.6 Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât 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 dans un solvant donné à une température constante [27].

II.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications des isothermes d'adsorption ont été proposées. On distingue celle de l'IUPAC, celle de Branauer et coll. et celle de Giles et coll. Cette dernière les a répertoriées en quatre principales classes pour des solutés à solubilité limitée (Figure II-2) [28].

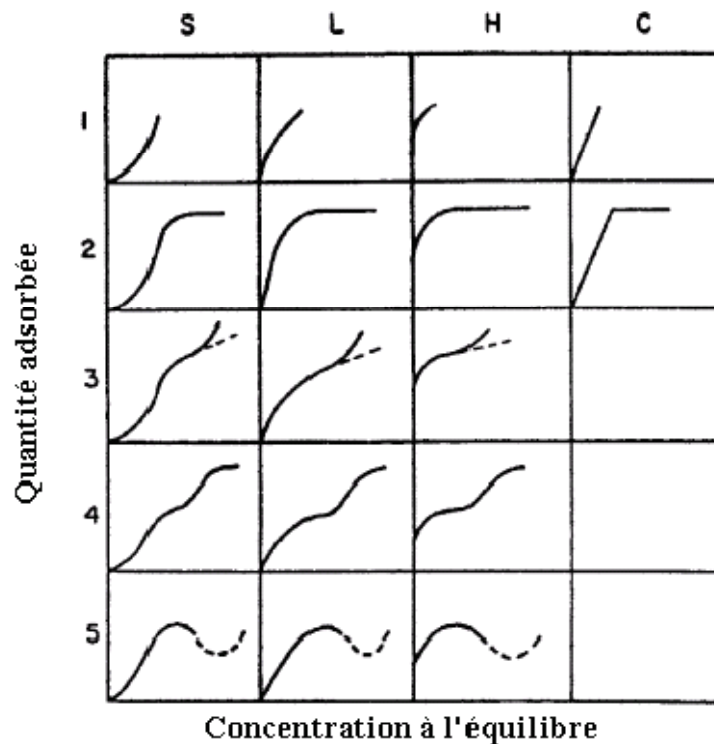


Figure II-2 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll [28].

On obtient des courbes de [29, 30,31]:

Type S : lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.

L'explication proposée, est qu'il existe un effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Type L : (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Type H : ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, indiquant ainsi une haute affinité. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses et encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption initiale de soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui

permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue. Ce mécanisme n'est probable que si l'affinité du solvant pour le substrat est beaucoup plus faible, que celle du soluté.

Type C : sous forme de ligne droite, signifient qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant. Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, dans le sens d'un serrement qui pourrait donner lieu à la formation d'un film compact condensé ou bien à la formation de multicouches.

II.6.2 Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption

Des modèles capables de rendre compte de l'allure des isothermes expérimentales ont été élaborés dès le début du vingtième siècle.

Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

a. Modèle de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte son nom. Elle est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogène et est basée sur les hypothèses suivantes [32]:

- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur les autres (il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées).
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide.
- Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot k_L \cdot c_e}{1 + k_L \cdot c_e} \quad (\text{II} - 1)$$

Où: q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

c_e : concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L);

q_{\max} : est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g);

K_L : est la constante d'adsorption de langmuir (L/mg).

La linéarisation de l'équation nous donnera l'équation:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \frac{1}{K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (\text{II} - 2)$$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L en fonction de la constante de Langmuir comme est présenté ci-dessous:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (\text{II} - 3)$$

R_L : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption.

Si :

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$ adsorption irréversible.

b. Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum [33].

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation:

$$q_e = K_F (c_e)^{1/n} \quad \text{avec } n > 1 \quad (\text{II} - 4)$$

Où: q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L);

K_F : la constante de Freundlich qui dépend du nombre total des sites d'adsorption (mg/L);

n : une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante:

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

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$ devrait être une droite qui permet d'accéder aux constantes K_F et n .

La valeur de $\frac{1}{n}$ représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de $\frac{1}{n}$, on distingue les cas suivants:

- $\frac{1}{n} = 1$: l'isotherme est linéaire de type C ;
- $\frac{1}{n} > 1$: l'isotherme est convexe de type S et l'adsorption est défavorable;
- $\frac{1}{n} < 1$: l'isotherme est concave de type L et l'adsorption est favorable;
- $\frac{1}{n} \ll 1$: l'isotherme est de type H.

c. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. En effet, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [34].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T c_e) \quad (\text{II} - 6)$$

La linéarisation nous donne:

$$q_e = BT \ln K_T + BT \ln C_e \quad (\text{II} - 7)$$

Avec:

$$B = \frac{R}{b} \quad (\text{II} - 8)$$

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

T : la température absolue (K);

K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg^{-1});

BT: constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln c_e)$.

d. Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [34].

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_{\max} \exp(-B_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{II} - 9)$$

Sa linéarisation nous donne:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{II} - 10)$$

ε est la constante de Polanyi et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c_e) \quad (\text{II} - 11)$$

Ou: B_{D-R} : constante de D-R ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

q_{\max} : capacité maximale de sorption (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

La constante B_{D-R} donne l'énergie d'adsorption E et peut être calculée en utilisant le rapport:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (\text{II} - 12)$$

La courbe $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous permet de déterminer q_{\max} et E .

II.7 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbât 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. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière. [35]

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Dans notre cas, trois modèles ont été sélectionnés à savoir :

II.7.1 Modèle du premier ordre

Lagergren (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II} - 13)$$

Où: q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg/g ;

q_t : quantité de soluté adsorbé à un instant t en mg/g ;

K_1 : constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{II} - 14)$$

Où: V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_t : concentration à l' instant t de la solution (mg/L);

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbât-adsorbant

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II} - 15)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre (K_1) [36].

II.7.2 Modèle du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de second ordre et son équation différentielle s'écrit [36].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II} - 16)$$

Avec: K_2 est la constante de vitesse de second ordre.

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II} - 17)$$

Dans ce cas, la représentation de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à q_e théorique [37].

II.7.3 Modèles basés Sur la diffusion

a. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [38].

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -K_t \frac{A}{V} t \quad (\text{II} - 18)$$

Avec:

K_t : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$);

$\frac{A}{V}$: Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm^{-1}).

Notons que K_t est déterminé en traçant :

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = f(t) \quad (\text{II} - 19)$$

b. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire Proposé par Weber et Morris [39].

$$q_t = K_{\text{int}} \sqrt{t} + c' \quad (\text{II} - 20)$$

Avec:

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$);

c' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

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

II.8 Les adsorbants industriels

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants potentiels mais seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent présenter des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ceux-ci sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants industriels les plus couramment utilisés sont les charbons, les zéolites, les gels de silice ainsi que les alumines activées [40].

II.8.1 Gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)

Les gels de silice sont préparés par coagulation d'une solution colloïdale d'acide silicique produite par action d'un acide sulfurique ou chlorhydrique sur une solution de silicate de soude, dans des conditions opératoires rigoureusement contrôlées. Le mélange acide silicate se coagule en un gel, qui est ensuite lavé, séché, activé et finalement porté à une température suffisante pour lui conférer son activité.

La surface des gels de silice, rendue polaire par les groupements hydroxyle, facilite l'adsorption des molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage et la séparation des composés organiques [40].

II.8.2 Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par la déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [40].

II.8.3 Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant d'enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium, car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par une action échangeable [40].

II.8.4 Charbon actif

Un charbon actif (CA) est un matériau carboné poreux qui a été activé afin d'accroître sa porosité. L'activation peut être physique (gazéification partielle du carbonisât avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone), ou chimique (ajout d'additifs tels que le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique, pendant ou après la carbonisation).

Le charbon actif peut être préparé à partir de très nombreux corps: bois, pâte à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumineux, lignite, tourbe, déchets et coques de noix de coco [41].

a. Forme du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous différentes formes à savoir [42,24]:

- **Charbon actif en poudre (CAP):** le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique.
- **Charbon actif en grain (CAG):** le charbon actif en grain ou en granulé est formé de particules de 0,5 à 10 mm.
- **Charbon actif extrudé:** il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900° C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux.

b. Structure de charbon actif

La structure du charbon actif correspond à un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués d'une succession de cycles aromatiques encore appelés de graphène. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (figure II.3) [43].

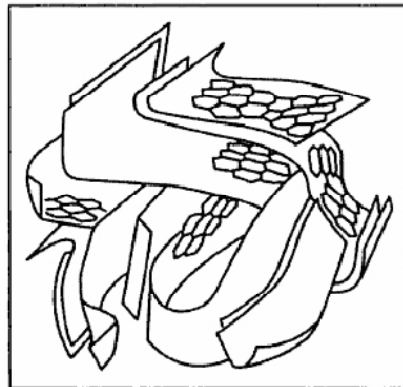


Figure II-3: Représentation schématique d'une structure des charbons actifs [44].

c. Propriétés du charbon actif

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif:

- **Le volume poreux et la taille des pores**

Selon la classification de L'IUPAC (L'Union Internationale de la chimie Pure et Appliquée), les tailles des pores sont réparties en trois groupes [44,45] :

- ✓ Les micropores de diamètres inférieurs à 2 nm;

- ✓ Les mésopores de diamètres compris entre 2 et 50nm;
- ✓ Les macropores de diamètres supérieurs à 50nm.

Seul les micropores et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons actifs [46].

Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77K et par porosimétrie au mercure (pour les macropores). Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1cm³.g⁻¹[44].

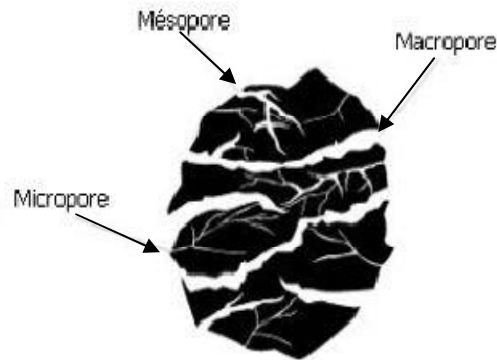


Figure II-4 : Représentation schématisée d'un grain poreux [47, 48].

- **La surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m²/g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question. En effet, il suffit de connaître la quantité nécessaire pour couvrir le solide d'une couche monomoléculaire et la surface occupée par une molécule de soluté pour accéder à la surface spécifique de l'adsorbant. Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II-5).

La première est la surface microporeuse et mésoporeuse représentées par les parois des micropores, elle peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe qui comprend les parois des macropores. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m²/g environ [44].

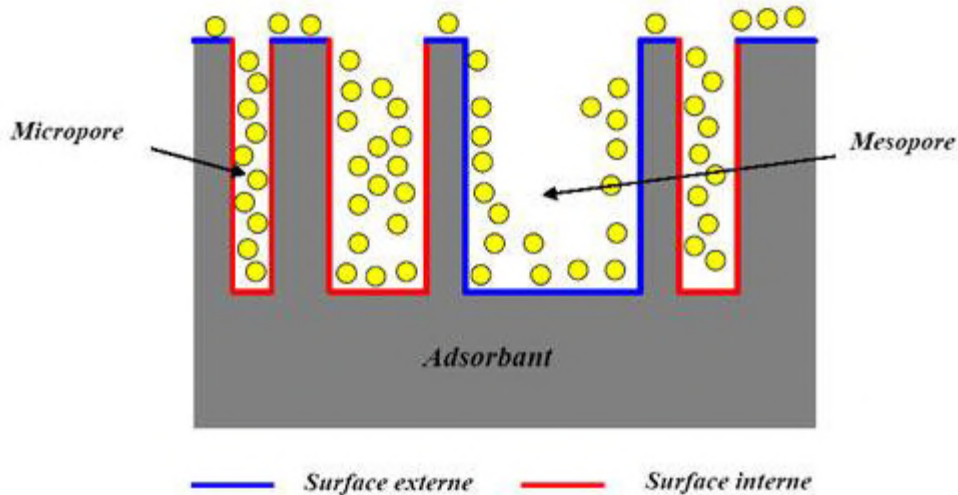


Figure II-5 : Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux [24]

- **Caractéristiques physiques**

Elles permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption ; plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide. La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

La masse volumique est aussi un paramètre à prendre en compte lors du remplissage des installations et de la manipulation.

Le taux de cendre est aussi à déterminer, Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est bas, meilleur est le charbon actif.

Les fonctions de surface, les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau leur présence a un effet non négligeable sur

l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces hétéroatomes peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires [49].

II.9 Application du charbon actif

Le charbon actif en poudre fine est utilisé sous la forme d'un réactif pulvérulent ordinaire et est appliqué à l'eau sous forme d'une suspension aqueuse relativement peu concentrée (50 Kg/m³ max). L'utilisation du charbon actif en poudre présente le grand avantage de pouvoir être adapté aisément aux stations modernes existantes.

L'inconvénient principal du charbon actif en poudre réside dans le fait qu'il ne peut, à de rares exceptions près, s'appliquer que ponctuellement et que le processus d'adsorption ne se fait pas logiquement. En effet, les particules de plus en plus saturées de soluté restent en contact avec de l'eau contenant de moins en moins de corps adsorbables.

Le charbon granuleux s'utilise sous forme de lits filtrants. C'est le procédé logique d'extraction par adsorption, l'eau, au fur et à mesure que sa concentration en produits adsorbables diminue, est mise en contact avec des couches de charbon de plus en plus pur.

Il n'y a donc pas lieu d'opposer le charbon actif en poudre au charbon en granulés; ils ont chacun leurs domaines d'application privilégiés mais qui se recoupent d'une certaine façon. Par ailleurs, le charbon granuleux peut demander des investissements importants mais peut aisément être repris par des filtres et régénéré soit à l'usine de traitement des eaux soit chez le fournisseur, alors que le charbon actif en poudre usé, mélangé aux boues de décantation, est pratiquement irrécupérable [50].

III. Généralités sur la méthode des plans d'expériences

Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XX^e siècle. Cette nouvelle méthodologie développée au cours de ces dernières années constitue un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable permettant de trouver les conditions d'optimum lors du traitement des données.

Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes [51]. Les expérimentateurs ont constaté que la méthode des plans d'expériences est plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision.

III.2 Terminologie

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée Y , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

- **Facteur**

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par $+1$). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure III-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [52].

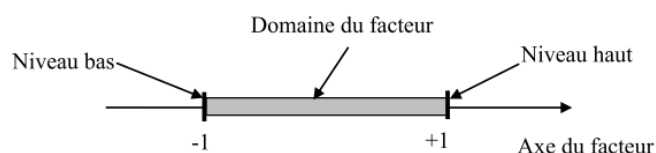


Figure III-1 - Domaine de variation du facteur

- **Effet d'un facteur**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs (figure III-2).

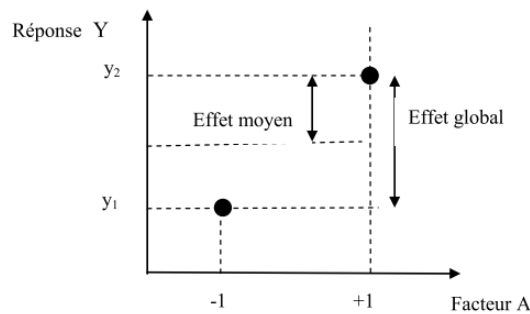


Figure III-2 – Effet d'un facteur

Nous distinguons :

- l'effet global $y_2 - y_1$;
- l'effet moyen $(y_2 - y_1)/2$.

- **La réponse**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses [52].

III.3 Surfaces de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse [53].

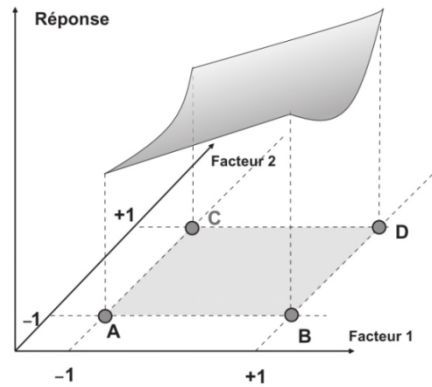


Figure III-3– L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

III.4 Modélisation

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

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Où : y est la réponse et x_1, \dots, x_n sont les facteurs. Ce modèle est déterministe (la réponse dépend uniquement des facteurs sans aucune incertitude possible, ce qui revient à ignorer les bruits tels que les erreurs de mesure) et invariant (le comportement n'évolue pas au cours du temps) [52].

III.4.1 Analyse de régression sous forme matricielle

L'analyse de régression sous forme matricielle est d'un emploi commode pour la résolution des problèmes sur ordinateur. Il s'agit de trouver par la méthode des moindres carrés les coefficients de l'équation de régression suivante:

$$\hat{y} = b_0 \cdot x_0 + b_1 \cdot x_1 + \dots + b_k \cdot x_k + \varepsilon \quad \text{(III-1)}$$

Où : x_0 est une variable fictive égale à 1 [54-55].

A partir de l'équation (III-1), on peut définir le matériel statistique suivant :

- la matrice des expériences ou matrice des variables indépendantes X :

$$X = \begin{pmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{k2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{0N} & x_{1N} & \dots & x_{kN} \end{pmatrix} \quad \text{(III-2)}$$

- La matrice colonne des coefficients A :

$$A = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_k \end{pmatrix} \tag{III-3}$$

- le vecteur des observations Y :

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_N \end{pmatrix} \tag{III-4}$$

Ainsi le modèle mathématique postulé peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{01} & x_{11} & \cdot & \cdot & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \cdot & \cdot & x_{k2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{0N} & x_{1N} & \cdot & \cdot & x_{kN} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_k \end{pmatrix} \tag{III-5}$$

L'écriture matricielle (III-5) permet d'avoir un système d'équations normales destiné à déterminer les coefficients a_0, a_1, a_2, \dots -

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N x_{0i} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{0i}^2 + a_1 \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot x_{ki} \\ \sum_{i=1}^N x_{1i} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{1i} \cdot x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^N x_{1i}^2 + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{1i} \cdot x_{ki} \\ \dots \\ \sum_{i=1}^N x_{ki} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{ki} \cdot x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^N x_{ki} \cdot x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{ki}^2 \end{aligned} \tag{III-6}$$

L'ensemble de ces équations peut s'écrire sous la forme matricielle suivante:

$$(X^T * X) * A = X^T * Y$$

Avec : $X^T X$: Matrice des variances ;

$$X^T X = \begin{bmatrix} \sum x_{0i}^2 & \sum x_{0i}x_{1i} & \cdots & \sum x_{0i}x_{ki} \\ \sum x_{1i}x_{0i} & \sum x_{1i}^2 & \cdots & \sum x_{1i}x_{ki} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum x_{ki}x_{0i} & \sum x_{ki}x_{1i} & \cdots & \sum x_{ki}^2 \end{bmatrix} \quad (\text{III-7})$$

$X^T Y$: Matrice colonne

$$X^T Y = \begin{pmatrix} \sum x_{0i} y_i \\ \sum x_{1i} y_i \\ \cdots \\ \cdots \\ \sum x_{ki} y_i \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

Le vecteur solution des coefficients A, s'obtient à partir du produit :

$$A = (X^T X)^{-1} \quad (\text{III-9})$$

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

III.4.2 Coordonnées centrées réduites

Afin de pouvoir retirer une information fiable du modèle de réponse postulé lors de la modélisation d'un phénomène d'étude, l'utilisation de la notion des variables centrées réduites dans le calcul matricielle est indispensable [56]. L'intérêt de ce type de variables est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs et leurs unités : centré pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Dans le système de coordonnées sans dimensions, le niveau supérieur est égal à (+1) et le niveau inférieur à (-1). Les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées [57, 58].

Le passage des variables d'origine (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) aux variables centrées réduites (X_1, X_2, \dots, X_k) , et inversement, est donné par la formule de codage suivante:

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad , \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{III-10})$$

Avec :

$$Z_j^o = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$$

Le point de coordonnées $Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$ est dénommé centre du plan ou parfois niveau fondamental [57, 58].

III.5 Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [54,55]:

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse: modèles du 1^{er} ou 2^{ième} degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...) [54].

III.5.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limité à deux (niveau supérieur +1 et niveau inférieur -1). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continus et pour les variables discrètes [56,57]. Le nombre N de combinaisons possible (nombre d'essais) sur les deux niveaux est : $N = 2^k$

Le tableau suivant présente une matrice d'expériences pour trois facteurs à deux niveaux.

Tableau III-1 : Matrice d'expériences 2^3

Nombre d'essai	Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeurs des facteurs sans dimensions			réponse
	Z_1	Z_2	Z_3	x_1	x_2	x_3	
1	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	-1	-1	-1	y_1
2	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	+1	-1	-1	y_2
3	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	-1	+1	-1	y_3
4	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	+1	+1	-1	y_4
5	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	-1	-1	+1	y_5
6	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	+1	-1	+1	y_6
7	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	-1	+1	+1	y_7
8	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	+1	+1	+1	y_8

III.5.2 Détermination de l'équation du modèle

Pour déterminer les coefficients de l'équation du modèle, il suffit de modifier la matrice des expériences en introduisant la variable fictive x_0 et les différentes interactions possibles des facteurs. La nouvelle matrice (tableau III-2) ainsi obtenue est appelée matrice des effets. Elle a la particularité d'être orthogonale et répond au critère d'Hadamard [52,56] représenté par la propriété suivante:

$$[X]^T [X] = N[I] \quad (\text{III-12})$$

Où : $[I]$ est la matrice unité, N le nombre d'expériences et $[X]^T$ la matrice transposée de $[X]$.

Tableau III-2 : Matrice des effets

x_0	x_1	x_2	x_3	x_{12}	x_{13}	x_{23}	x_{123}	Y
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	y_1
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	y_2
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y_3
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	y_4
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	y_5
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	y_6
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	y_7
1	1	1	1	+1	1	1	1	y_8

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

$$A = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y \tag{III-13}$$

Dans le cas de ce plan, la matrice des variances – covariances $(X^T X)^{-1}$ est diagonale :

$$(X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & & & 0 \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & 1/N & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ 0 & & & 1/N \end{bmatrix} \tag{III-14}$$

Ce qui revient à calculer, pour chaque coefficient, le produit scalaire de la colonne des y par la colonne des x_j (ou x_k x_j) correspondante, divisé par le nombre d'essais N dans la matrice X. Ainsi, par exemple pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par [52] :

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i, \quad j=0, \dots, k \tag{III-15}$$

III.6 Test de modèle (analyse de régression)

L'erreur commise sur les réponses mesurées dépend de la nature de l'expérimentation, du degré de précision de la technologie employée, du soin, de l'habileté et de bien d'autres facteurs dont l'expérimentateur est responsable.

Ces facteurs ne dépendent pas de la théorie des plans d'expériences mais de la pratique expérimentale. Pour séparer cette partie expérimentale de celle qui dépend de la théorie, on introduit la notion de l'analyse de régression [58].

Il s'agit de juger successivement :

- La signification globale du modèle ;
- La signification individuelle de chacun des termes du modèle ;
- L'adéquation du modèle : l'équation obtenue est-elle une approximation suffisante du modèle réel ?
- Les écarts : le calcul des écarts pour chaque expérience du tableau initial permet de détecter un problème éventuel sur un essai [52].

Pour conduire l'analyse de régression, il faut remplir les conditions suivantes :

- 1- Le paramètre d'entrée X est mesuré avec une erreur négligeable, l'apparition d'une erreur dans la détermination de Y (réponse) s'explique par la présence dans le processus de variables non exploitées qui ne figurent pas dans l'équation de régression.
- 2- Les résultats des observations sur les variables de sortie Y_1, Y_2, \dots, Y_N sont des grandeurs indépendantes à distribution normale [56,59].

III.6.1 Test de signification des coefficients (test de Student)

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student.

a. Dans le cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad (\text{III-16})$$

Puis la variance de sondage:

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{III-17})$$

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:

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{III-18})$$

Pour $f = N(m-1)$ degrés de liberté [56].

b. Dans le cas où l'essai au centre est répété n_0 fois

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

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{III-19})$$

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

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{III-20})$$

Dans ce cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student :

$$t_j = \frac{|a_j|}{S_{bj}} \quad (\text{III-21})$$

Où : t_j : suit une loi normale.

a_j : est le $j^{\text{ième}}$ coefficient de l'équation de régression.

S_{bj} : son écart quadratique moyen donné par

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{repr}^2}{m \cdot N} = S_b^2 \quad (\text{III-22})$$

Si la valeur t_j de Student est plus grande que la valeur $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification α choisie et le nombre de degrés de liberté f , alors le coefficient b_j est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle.

III.6.2 Validation de modèle (test de FICHER)

a. Recherche de biais

La variation résiduelle estimée par :

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad (\text{III-23})$$

est comparée à la variation de reproductibilité.

Avec : $N-1$: nombre de degrés de liberté

l : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression.

\hat{y}_i : résultat calculé à partir de Y_i ; résultats expérimentaux.

Le modèle est considéré «sans biais» si l'inégalité suivante est vérifiée:

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} < F(0.95, N - 1, m - 1) \quad (\text{III-24})$$

b. validation de l'équation de régression

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{III-25})$$

Où : \bar{y} est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{III-26})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$: C'est la somme des carrés des écarts résiduels.

$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$: C'est la somme des carrés dus à la régression.

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{III-27})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$: La somme des carrés des écarts totaux.

Si le rapport de l'équation (III-25) est supérieure à la valeur tabulée $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = l - 1$ et $f_2 = N - l$, l'équation est adéquate. Le test de Fisher indique de combien est réduite la variance relative à l'équation obtenue en comparaison avec la variance relative à la moyenne. Plus la valeur de F excède celle de $F_\alpha(F_1, F_2)$, plus l'équation de régression est efficiente [59].

III.6.3 Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple)

Le coefficient de corrélation R^2 ou le coefficient de détermination est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale. Il se calcule comme suit : [59]

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} \quad (\text{III-28})$$

ou d'une façon plus explicite:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{III-29})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif [59].

Lorsque l'échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La Formule de correction est la suivante:

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{III-30})$$

Avec: \bar{R}^2 : la valeur corrigée du coefficient de régression multiple.

III.7 Avantage et inconvénient

Les plans factoriels complets ont l'avantage de conduire, par l'analyse de la variance, à des compositions et à des interprétations simples, en termes d'effets principaux et d'interactions. Ils ont cependant l'inconvénient d'introduire rapidement, pour plus de deux facteurs, des nombres très élevés d'essais [61].

III.8 Plans composites centrés

Les plans composites centrés constituent une méthodologie puissante, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres d'opérateurs. Ces plans de structure particulière ont été proposés par Box et Wilson (1951) en vue d'estimer avec un maximum de précision des surfaces de réponse quadratiques et, par leur intermédiaire, des conditions optimales d'une étude. Ils sont constitués de trois parties essentielles:

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- Au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs [60].

Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoiles et de faire les calculs adaptés à une acquisition progressive des résultats. Le nombre total d'essais, N , à réaliser est la somme de [57, 58] :

- n_f essais d'un plan factoriel ;
- n_a essais du plan en étoile ;
- n_0 essais au centre.

La figure III-4 représente un plan composite pour deux facteurs.

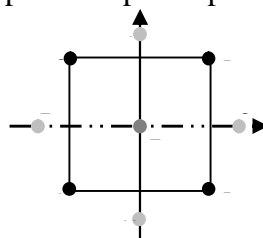


Figure III.4 : plan composite pour l'étude de deux facteurs

Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 2^2 . Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés. Il faut donc résoudre un système de 9 équations à 6 inconnus [54, 57].

III.8.1 Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique postulé avec les plans composites est un modèle du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux.

Pour deux facteurs, l'équation de régression s'écrit sous la forme [58] :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + \varepsilon$$

III.8.2 Matrice des essais

Pour le plan composite à deux facteurs, le calcul des coefficients b_j s'obtient comme pour le modèle de premier degré à partir de la nouvelle matrice de calcul X qui contient 12 expériences et 6 coefficients et de la relation III-13. La matrice des essais X s'écrit:

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

Sous sa forme générale, cette matrice n'est pas orthogonale. Donc pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments C_{jj} de la diagonale de la matrice de dispersion $[X^T X]^{-1}$ par la variance du modèle [58] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \tag{III-31}$$

III.9 Optimisation

III.9.1 Définition

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver l'optimum d'une fonction donnée, qui correspond aux conditions optimales de conduite de ce processus. Pour évaluer l'optimum, il faut avant toute chose choisir le critère d'optimisation [56].

III.9.2 Tracé des isoréponses

Dans l'espace de variables x_1, x_2, \dots, x_k avec y en côte, la relation $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ est représentée par une « surface » appelée surface de réponse. On définit les lignes isoréponses comme les courbes de niveau de la surface de réponse.

Une isoréponse est l'ensemble de points tels que $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k) = \text{cte}$.

Pour $k=2$, les isoréponses dans le plan X_1, X_2 sont :

- Des droites parallèles si le modèle est du premier degré ;
- des portions de parabole, d'ellipse ou d'hyperbole si le modèle est du deuxième degré.

Pour $k>2$, nous nous ramenons à la situation précédente, en donnant des valeurs fixées à toutes les variables (variables de coupe) sauf deux. Pratiquement, nous choisissons pour variables de coupe les variables les moins influentes [52].

IV.1 Introduction

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

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Matériels utilisés

- **pH-mètre** : le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque Hanna muni d'une électrode combinée en verre. Le pH des solutions est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude.
- **Conductimètre** : la conductivité des solutions a été mesurée à l'aide d'un conductimètre à affichage numérique de marque Inolab muni d'une cellule conductimétrique et d'un thermocouple en acier inoxydable.
- **Plaque chauffante** : l'agitation ainsi le chauffage des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque Heidoph.
- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque Scaltec de précision $\pm 0,0001$ g.
- **Étuve** : permet de sécher le charbon, cette étuve est de marque Memmert.
- **Four** : permet de calciner le charbon, ce four est de marque Vecstar Ltd.

IV.2.2 Produits utilisés

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, de marque (Sigma-Aldrich) ;
- Soude (NaOH), pureté 97%, de marque (Biochem Chemopharma) ;
- Phénol (C₆H₅OH), densité 1,071, de marque (sigma-Aldrich) ;
- Bleu de méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃S), de marque (sigma-Aldrich) ;
- Iode (I), de marque (sigma-Aldrich).

IV.2.3 Caractérisation de l'adsorbant

IV.2.3.1 Analyses physico-chimiques

Il est impératif de caractériser l'échantillon, et d'écrire sa porosité et sa capacité d'adsorption via une série d'analyses physico-chimiques, avant son utilisation.

- **Masse volumique réelle**

Les charbons actifs se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner de l'air. Pour éviter cet inconvénient, la méthode suivante est adoptée pour mesurer la masse volumique réelle de notre charbon. L'échantillon est placé dans une étuve à 110°C pendant 24 heures afin de le déshydrater.

Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit de méthanol.

Soit :

$$\rho_{\text{Réelle}} = m_c / v_c \quad (\text{IV-1})$$

Et

$$V_c = v_t - v_m \quad (\text{IV-2})$$

Où :

M_c : masse de charbon (en g) ;

V_c : volume réel de charbon (en mL) ;

V_m : volume du méthanol (en mL) ;

V_t : volume totale ($V_{\text{charbon}} + V_{\text{méthanol}}$), (en mL).

- **Masse volumique apparente**

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de charbon correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion des grains sur les parois de l'éprouvette, nous avons secoué cette dernière afin de bien tasser les grains. La connaissance de la masse de l'échantillon m_c et du volume apparent v_{app} permet d'accéder à la masse volumique apparente ρ_{app} du charbon.

$$\rho_{\text{app}} = m_c / v_{\text{app}} \quad (\text{IV-3})$$

Où :

m_c : masse de charbon (en g) ;

v_{app} : volume apparent de l'échantillon (en mL).

- **Volume poreux total**

Le volume poreux total (V.P.T) s'exprime par :

$$V.P.T = (1/\rho_{app}) - (1/\rho_{réelle}) \quad (IV-4)$$

Avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente;

$\rho_{réelle}$: masse volumique réelle.

- **Le taux d'humidité**

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant (charbon actif) dans une étuve. On met 2g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (IV-5)$$

Où :

m_1 : la masse du creuset vide et sec (en g) ;

m_2 : La masse du creuset et du charbon avant étuvage en (g) ;

m_3 : La masse du creuset et du charbon après étuvage et refroidissement en (g).

- **Le taux de cendre**

C'est la combustion d'une prise d'essai dans un four à 950°C. Le taux de cendre correspond à la quantité de résidu, rapporté à la masse de la prise d'essai.

On procède d'abord à calciner un creuset au four à 950°C pendant 20 minutes, on le refroidi 30 minutes et on le pèse. En suite, on pèse 2g de charbon et on le répand uniformément dans le creuset qu'on remet au four à 950°C pendant 3heures. Enfin, on le refroidi dans un dessiccateur.

La teneur en cendres, exprimée en pourcentage en masse du combustible brut est donnée par la formule :

$$\%C = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (IV-6)$$

Ou :

m_1 = masse du creuset en (g) ;

m_2 = masse du creuset et du charbon en (g) ;

m_3 = masse du creuset et des cendres en (g).

- **Le pH dit aux points charge zéro (pHpzc)**

Le pH_{pzc} ou pH dit aux points charge zéro, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 100 mL de l'eau distillée dans des fioles bien fermées et ajuster le pH de chacune (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1N). On ajoute ensuite à chaque flacon 2g d'échantillon de charbon actif. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe pH_f et pH_i = f (pH_i), l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

- **Indice du phénol**

- ✓ **Mode opératoire :**

Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit 1g de charbon et on ajoute 200 mL de la solution de phénol à 200 mg/L en agitant pendant 4h. On procède ensuite à la filtration de l'échantillon pour la séparation des deux phases, puis à l'analyse par UV à $\lambda_{\max} = 269$ nm. A partir des absorbances obtenues, on calcule la quantité de phénol adsorbé et on trace la courbe $q_e = f(t)$.

- **Indice d'iode**

- ✓ **Mode opératoire**

D'abord, on met 10 mL d'une solution d'iode 0,1 N (préparé par l'ajout de KI à l'iode solide et sous agitation pendant 10 minutes) dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0,1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur coloré, jusqu'à la disparition de la couleur. En suite, on ajoute 0,05g du charbon actif à un erlenmeyer contenant 15mL d'une solution d'iode 0,1N sous agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10 mL de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0,1N en présence de deux gouttes de solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$I_d = \frac{(v_b - v_s) \cdot N \cdot (126,9) \cdot \left(\frac{15}{10}\right)}{M} \quad (\text{IV-7})$$

Où :

$(V_b - V_s)$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (mL de thiosulfate de sodium 0,1 N) ;

N: normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/L) ;

126,9: la masse atomique d'iode ;

M: la masse de l'adsorbant en (g).

- **Indice de bleu de méthylène**

- ✓ **Mode opératoire**

D'abord, préparer une solution de bleu de méthylène en mélangeant 1,2 g de bleu de méthylène pur dans 1L d'eau distillée à pH=3. Puis, laisser la solution sous agitation pendant une nuit environ pour bien le dissoudre. En suite, on teste la solution en présence de l'acide acétique 0,25% (5mL pour 1L de solution), par la mesure de l'absorbance à $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$. Le résultat doit être de $0,840 \pm 0,01$. Si l'adsorption est trop élevée, on doit corriger avec une quantité requise d'eau distillée.

L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption du charbon actif est calculé à l'aide de la relation ci-après :

$$Q_{\text{BM}} = \frac{(C_i - C_r) \cdot V \cdot M_{\text{BM}}}{m_{\text{CA}}} \quad (\text{IV-8})$$

Où :

Q_{BM} : capacité apparente d'adsorption (mg/g) du charbon actif vis-à-vis de l'adsorbat.

C_i : concentration initiale (mol/L) de la solution de bleu de méthylène (BM).

C_r : concentration résiduelle (mol/L) de la solution de BM.

V : volume de la solution de BM (=100mL).

M_{BM} : masse molaire de BM (g/mol).

m_{CA} : masse (g) du charbon actif utilisée.

IV.2.3.2 Analyses spectrales

L'analyse spectrale a pour objectif d'obtenir des informations qualitatives ou/ et quantitatives sur l'échantillon à analyser en ce basent sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux.

- **Spectrophotomètre UV-VIS:**

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil mono faisceau de marque Shimadzu UV min-1240. Il permet de quantifier les molécules présentes en solution, capables d'absorber des photons, dans la gamme des longueurs d'onde 800-200 nm. L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer Lambert.

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{IV-9})$$

Avec: ϵ : Coefficient d'absorbance ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température ;

C : concentration (mol.L^{-1}) ;

l : longueur de la cuve utiliser (cm);

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I: Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

- **Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse très efficace pour l'identification des molécules organique et inorganique. à partir de leur propriété vibrationnelle. Elle est basée sur l'interaction de la lumière IR, avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

- ✓ **Mode opératoire**

Un échantillon de charbon est réduit en poudre fine à l'aide d'un mortier puis mélangé avec du bromure de potassium anhydre. Un mélange homogène à environ 1% de charbon/poudre KBr est préparé puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. La pastille, ainsi formée, est soumise à un rayonnement IR. Le spectre enregistré est représenté dans l'annexe B.

IV.2.4 Essais de cinétique

Les expériences d'adsorption sont réalisées à différents pH, avec des concentrations variables, en fixant la masse de l'adsorbant (charbon actif), l'agitation et la température. Les expériences de l'adsorption sont effectuées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant (charbon actif) dans un erlenmeyer contenant 200 mL d'une solution de phénol à une concentration désirée C_0 (mg/L). Les prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes au début jusqu'à 15 minutes, puis toutes les 15 minutes jusqu'à 2h et ensuite toutes les 30 minutes jusqu'à l'équilibre. Les échantillons prélevés sont centrifugés à 5000 tours pendant 2 minutes. Enfin, l'absorbance est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$).

IV.2.5 Calcul de la quantité adsorbée (q_t)

La quantité du phénol adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t, q_t (mg/g) est calculée à partir de la relation:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times v \cdot 10^{-3} \quad (\text{IV-10})$$

ou :

q_t : la quantité du phénol adsorbée (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution phénol (mg/L);

C_t : Concentration de la solution phénol à l'instant t (mg/L);

m: masse de l'adsorbant (g);

v: Volume de la solution (mL).

IV.2.6 Détermination du taux d'élimination

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du phénol adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{Taux} = \left(\frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV-11})$$

Avec:

C_0 : concentration initiale de la solution phénol (mol/L) ;

C_t : concentration de la solution en phénol à l'instant t (mol/L).

IV.2.7 Préparation des solutions étalon

A partir d'une solution mère du phénol de concentration 200 mg/L, on prépare selon le pH désiré, par l'ajout de HCl ou de NaOH, une série de solutions de concentration différentes (25, 50,75, 100) par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie UV à l'aide d'une cuve en quartz de 1cm. Nous avons, ensuite, tracé les droites d'étalonnage en représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration C des solutions, les courbes sont représentée dans l'annexe A.

V.1 Analyse physico-chimique et spectral du charbon utilisé

Tableau V-1 : Résultats d'analyses physico-chimiques effectuées sur le charbon actif.

Propriété	Valeurs
masse volumique réelle (g/cm ³)	3,4611
Masse volumique (g/cm ³)	0,40006
Volume poreux totale (cm ³ /g)	2,21
Taux d'humidité (%)	4,5
Taux de cendre (%)	25,26
Indice d'iode (mg/g)	875,61
Indice de phénol (mg/g)	103,89
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	116,4
pH _{pcz}	7,01

D'après les caractéristiques de charbon actif représenté dans le tableau V-1, on constate que l'adsorbant (CA) présente 25,26% de matière minérale et 4,5% d'humidité, et que la quantité adsorbée maximale trouvée par l'indice d'iode $q_{id}=875,61\text{mg/g}$ est supérieure à celle de l'indice bleu de méthylène $q_{BM}=116,4\text{mg/g}$ et de phénol $q_{ph}= 103,89\text{mg/g}$. Donc, la capacité d'adsorption de CA est plus forte pour des micro- molécules, et celle-ci est due à la microporosité développée du charbon actif utilisé.

Tableau V-2 : Résultats d'analyse de l'infrarouge

Bandes	Vibration allongement	attribution
3200-3500cm ⁻¹	ν -OH	Groupement hydroxyle (phénol, alcool)
2950cm ⁻¹	ν -CH ₃ , ν -CH	Structure aliphatique
1650cm ⁻¹	ν >C=O	Ester, quinone, lactone
1550cm ⁻¹	ν >C=C<	Ether arom-atique
1100cm ⁻¹	ν -C-O-H, ν -C-O-R	Alcool, ether

Nous concluons d'après ce tableau que le charbon actif utilisé contient plusieurs fonctions à sa surface.

V.2 Etude Cinétique

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier quelques paramètres influents sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif et d'appliquer les modèles cinétiques cités en théorie.

V.2.1 Paramètres influents sur la cinétique d'adsorption

Sur les figures V-1 et V-2, nous avons représenté l'évolution de la concentration résiduelle du phénol en fonction du temps de séjour pour différentes valeurs des paramètres opératoires considérés : la concentration de phénol, la masse de charbon et le pH.

a. Influence de la concentration initiale en phénol

Pour atteindre la valeur maximale de capacité d'adsorption du phénol, qui représente la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour de différentes concentration initiale du phénol à savoir : 25mg/L ; 50 mg/L ; 75mg/L ; 100mg/L et ceci dans les conditions opératoires suivantes :

Masse de l'adsorbant $m=1g$, vitesse d'agitation $w=250tr/min$, $pH=3$, $pH=5$ et $pH=8$, température $T=20^{\circ}C$ les résultats sont illustrés dans la figure V-1 pour le $pH=3$, les autres figures (1,2) sont représentées dans l'annexe C.

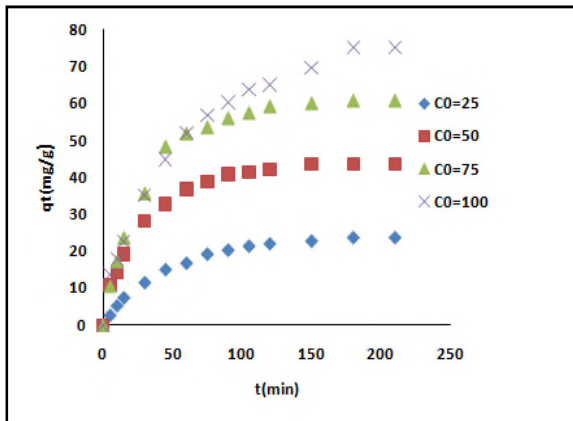


Figure V-1 : Evaluation de concentration initiale en fonction du temps de contact.

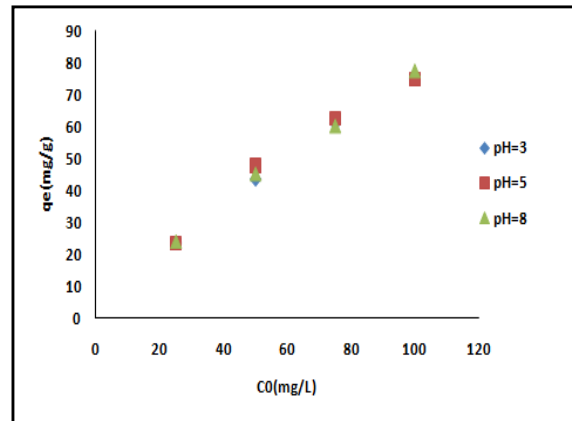


Figure V-2 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée à différents pH

Nous remarquons, que l'allure de la figure V-1 est subdivisé en 2 étapes, la première étape étant la plus rapide, elle indique que la capacité d'adsorption du phénol augmente en fonction temps jusqu'à $t_{eq}=150min$. Par contre la deuxième étape représente la formation d'un palier qui est due à la saturation des sites actifs, et qui correspond à une adsorption maximale de phénol, ce dernier est très important pour des concentrations élevées pour des différents pH étudiée, tel qu'il est également illustré par la figure V-2.

b. La masse du charbon actif

L'influence de la masse de charbon actif sur l'adsorption du phénol est représentée sur la figure V-3.

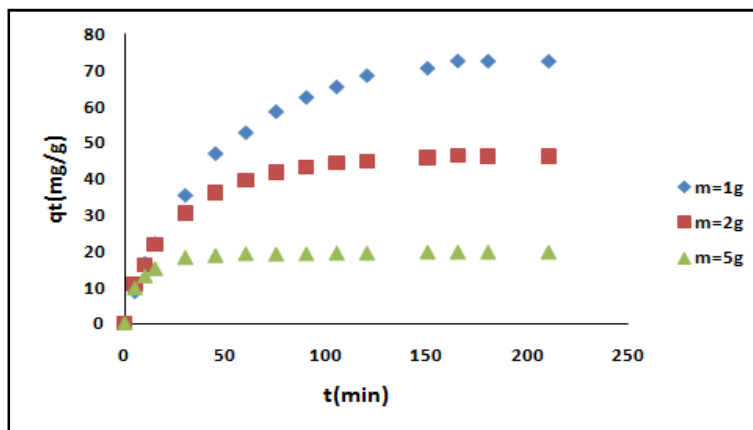


Figure V-3 : Evaluation de la masse de CA en fonction de temps de contact ($C_0=100mg/l, T=20^\circ C, pH=3$ et $w=250tr/min$).

La figure V-3 montre que la quantité adsorbée q_t/q_e diminue avec l'augmentation de la masse de charbon actif. En effet, lorsque la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites actifs disponibles augmente.

La masse optimale de CA qui correspond à la quantité maximale du phénol adsorbé est de 1g comme l'indique la figure V-4 ci-dessous

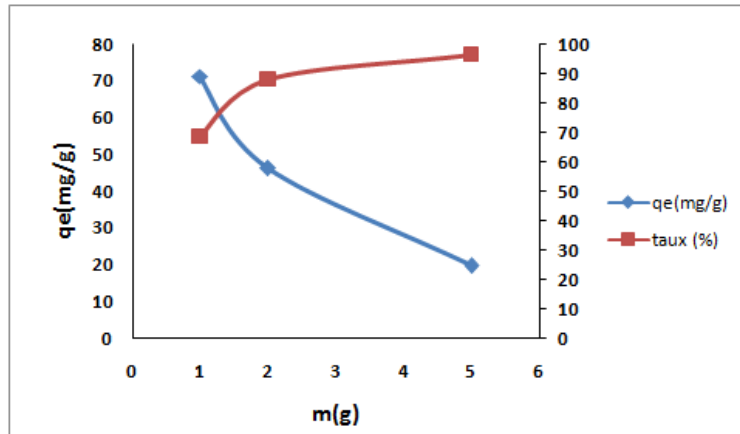


Figure V-4 : Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse de charbon. (pH=3, C=100mg/l, T=20°C).

La figure (V-4) montre aussi que le pourcentage d'élimination du phénol augmente de 68,65% pour 1g à 96,25% pour 5g. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant signifie une augmentation de la surface spécifique et donc du nombre des sites disponibles, par contre la quantité de phénol adsorbé par gramme de CA diminue donc elle est inversement proportionnelle à la masse.

c. Le pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Ce paramètre agit sur l'ionisation de l'adsorbant. Et pour étudier son influence on fait varier le pH (3, 5, 8), pour différentes concentrations initiales en phénol.

La variation de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de temps pour les différentes valeurs de pH et de concentration initiale est représentée par les figures (3.4.5.6) dans l'annexe C.

La figure ci-dessous représente l'évolution de la quantité de phénol adsorbé pour les différentes concentrations en fonction de pH.

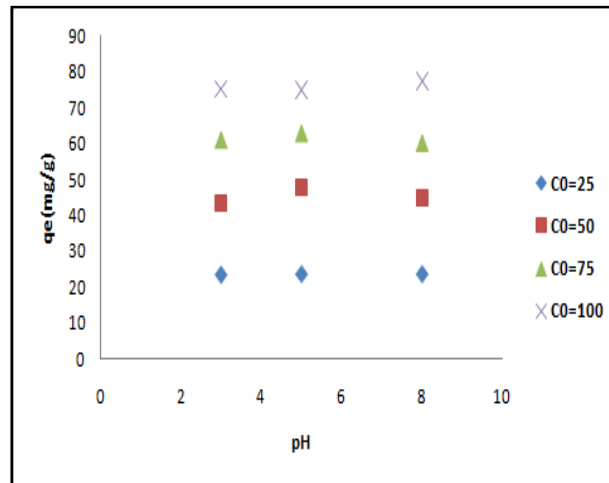


Figure V-5 : Evolution de la quantité d'adsorption en fonction de PH. ($m=1g$, $w= 250tr/min$, $T=20^{\circ}C$).

La figure V-5 montre que les quantités adsorbées sont pratiquement constantes pour les pH (3,5,8). On rappelle que le $pH_{pcz}=7$ (Cf. figure 3 annexe B), donc l'adsorbant est chargé positivement pour $pH < 7$ et négativement pour des $pH > 7$ et que le phénol est sous forme moléculaire ($pH < pka$). Il est tout à fait normal que le pH n'a pas d'influence sur la quantité d'adsorption du phénol par le charbon actif dans l'intervalle de pH étudié.

V.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Nous avons adopté les modèles de premier ordre, deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

- **Cinétique de premier ordre :**

La cinétique d'adsorption de premier ordre est réalisée par le tracé des courbes $\ln(q_e - q_{cal}) = f(t)$, (Cf. figures 7, 8, 9) annexe C)

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau V-3

Tableau V-3 : les paramètres de la cinétique de premier ordre

pH	C ₀ (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	q _{e,cal} (mg/g)	Δq(mg/g)	k	AR _E %	R ²
3	25	23,5	56,37	-32,87	-0,028	45,58	0,992
	50	43,45	56,37	-12,92	-0,04		0,992
	75	60,93	59,56	1,36	-0,028		0,853
	100	75,15	67,29	7,86	-0,017		0,994
5	25	23,67	45,15	-21,48	-0,028	35,68	0,983
	50	47,89	41,64	6,25	-0,025		0,998
	75	62,76	47,99	14,76	-0,016		0,985
	100	74,80	86,31	-11,51	-0,023		0,945
8	25	23,76	28,42	-4,65	-0,026	18,61	0,953
	50	45,03	34,74	10,28	-0,018		0,982
	75	60,06	49,69	10,36	-0,018		0,991
	100	77,39	65,96	11,43	-0,016		0,997

Le tracé des courbes $\ln (q_e - q_t) = f(t)$ donne des droites quelque soit le pH considéré (R^2 varie entre 0,853 et 0,998), cependant les écarts entre $q_{e,exp}$ et $q_{e,d}$ d'adsorption du phénol par le CA ne suit pas la cinétique de premier ordre.

- **Cinétique de deuxième ordre**

La cinétique de deuxième ordre est réalisée par le tracé des courbes $t/q_t = f(t)$, (Cf. figures 10, 11, 12 annexe C) pour déterminer les paramètres regroupés dans le tableau V-4.

Tableau V-4: les valeurs des paramètres du modèle cinétique de deuxième ordre

pH	C ₀ (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	q _{e,th} (mg/g)	k	Δq(mg/g)	AR _E %	h	R ²
3	25	23,5	24,02	1,15*10 ⁻³	3,52	15,68	0,83	0,986
	50	43,45	47,61	1,33*10 ⁻³	4,16		3,01	0,995
	75	60,93	71,42	6,85*10 ⁻⁴	10,49		3,49	0,992
	100	75,15	90,9	3,22*10 ⁻⁴	15,75		2,66	0,987
5	25	23,67	27,02	1,41*10 ⁻³	3,35	16,36	1,029	0,986
	50	47,89	55,55	8,71*10 ⁻³	7,66		2,68	0,991
	75	62,76	71,42	5,68*10 ⁻⁴	8,66		2,89	0,993
	100	74,80	90,9	3,11*10 ⁻⁴	16,1		2,57	0,979
8	25	23,76	28,57	8,92*10 ⁻⁴	4,81	14,93	0,72	0,969
	50	45,03	50	8,429*10 ⁻⁴	4,97		2,10	0,993
	75	60,06	66,66	5,65*10 ⁻⁴	6,6		2,51	0,991
	100	77,39	90,9	3,32*10 ⁻⁴	13,51		2,74	0,989

L'écart type (Δq) et l'erreur relative moyenne ($AR_E\%$) sont calculer à partir des équations suivantes : $\Delta q = q_{e,exp} - q_{e,th}$

$$AR_E = \sum \frac{(q_{e,th} - q_{e,exp})}{q_{e,exp}} * \frac{100}{n}$$

A partir des résultats de tableau V-4, nous remarquons que ce modèle présente des facteurs de corrélation (R^2) élevés ; ils varient entre 0,986 et 0,995. Les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont proches des quantités adsorbées déterminées expérimentalement. On peut conclure que la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif étudiée suit la cinétique de deuxième ordre.

Nous constatons aussi la vitesse de la réaction ($h = k_2 \times q_e^2$) augmente avec la concentration et la quantité adsorbée ($q_{e,exp}$) quelque soit le pH. Ceci indique que c'est une physisorption.

- **La diffusion intra-particulaire**

La diffusion intra-particulaire est présenté par le tracer des courbes $q_t = f(t^{0.5})$, (Cf. figures 13, 14, 15 annexe C) par application de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales.

Les résultats obtenus, pour les différentes concentrations initiales et pour les différents pH sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V-5 : les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire

pH	C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_{d1}	b1	R_1^2	K_{d2}	b2	R_2^2	AR _E %
3	25	23,5	18,91	0,191	5,293	0,974	0,025	18,55	0,931	36,59
	50	43,45	40,06	0,316	16,84	0,934	0,017	39,82	0,738	19,79
	75	60,93	55,28	0,507	19,86	0,894	0,029	54,86	0,749	14,11
	100	75,15	54,37	0,568	16,75	0,969	0,104	52,76	0,890	11,44
5	25	23,67	20,56	0,198	5,77	0,984	0,017	20,32	0,832	38,62
	50	47,89	41,43	0,349	16,99	0,955	0,037	40,90	0,787	19,08
	75	62,76	49,32	0,446	19,43	0,956	0,084	46,15	0,950	14,56
	100	74,80	61,22	0,484	19,98	0,971	0,099	56,33	0,800	12,22
8	25	23,76	18,98	0,207	4,694	0,937	0,027	18,59	0,845	50,44
	50	45,03	37,40	0,333	13,49	0,944	0,050	34,96	0,917	26,61
	75	60,06	46,21	0,461	16,10	0,939	0,078	44,56	0,940	19,95
	100	77,39	55,70	0,530	20,45	0,965	0,123	53,92	0,856	15,48

Le phénol se diffuse au sein de la solution vers la phase liquide située au voisinage de la surface de charbon puis il s'adsorbe sur ce dernier en deux étapes tel que le montre les figures (13, 14, 15) en annexe C. La première étape représente la diffusion de l'adsorbat à travers le film de liquide qui entoure le grain de charbon cette étape est rapide (K_{d1}). Quant à la deuxième étape, elle concerne la diffusion de phénol dans la structure poreuse de charbon actif. Cette dernière étape est l'étape limitante car c'est l'étape la plus lente ($K_{d2} < K_{d1}$)

Les valeurs des constantes de vitesse K_{d2} et K_{d1} pour les différents pH et concentrations sont récapitulés dans le tableau ci-dessus.

V.3 Equilibre d'adsorption

V.3.1 Type d'adsorption

Pour déterminer le type d'isotherme d'adsorption on a réalisé le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution à différents pH (3, 5, 8) et à température ambiante.

La figure V-6 ci-dessous représente le tracé de $q_e=f(C_e)$.

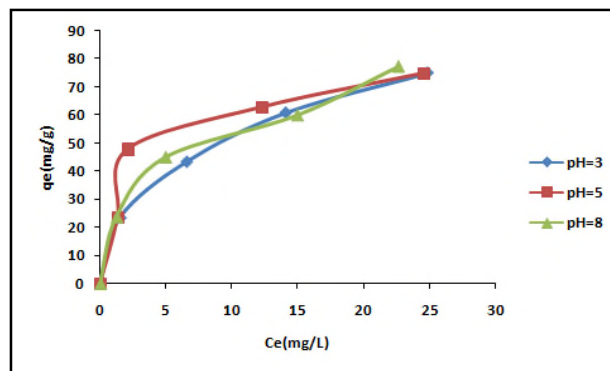


Figure V-6 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le charbon actif à différents pH ($T=20^{\circ}\text{C}$, $w=250$ tr/min, $m=1$ g).

L'allure de la figure V-6 obtenu est de type L selon la classification de Giles et coll [12].

Ce type d'isotherme correspond à une adsorption en couche mono-moléculaire et les molécules adsorbées ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat. L'adsorption du solvant est faible.

- **La modélisation des isothermes d'adsorption**

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de l'adsorbat en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur l'adsorbant (q_e). Et pour cela, nous avons fait appel aux équations les plus répondues dans ce domaine à savoir : Freundlich, Langmuir, Tempkin et Dubinin-Radushkevich. Les concentrations étudiées varient de 25mg/L à 100mg/L, le pH de 3 à 8 et la température est maintenue constante, ces modèles sont représenté par les figures (cf. 1 à 12,annexe D) à partir des quelles nous avons déterminée les paramètres résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-6 : représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés pour différents pH .

Les modèles	Les paramètres	pH=3	pH=5	pH=8
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	90,90	83,33	90,90
	K_L (L/mg)	0,183	0,444	0,255
	R_L (L/mg)	[0,051-0,179]	[0,022-0,082]	[0,037-0,135]
	R^2	0,980	0,991	0,978
	AR_E (%)	9,77	13,98	8,76
Freundlich	$1/n$	0,415	0,327	0,387
	K_F (L/mg)	19,845	27,605	22,353
	R^2	0,999	0,801	0,985
	AR_E (%)	0,77	13,95	4,84
Tempkin	B_T (J.mol ⁻¹)	18,11	15,15	17,21
	K_T	2,162	5,954	2,981
	R^2	0,977	0,898	0,964
	AR_E (%)	6,34	14,18	5,81
Dubinin Radushkevich	q_{\max} (mg/g)	60,219	71,164	61,620
	E (J.mol ⁻¹)	0,912	0,912	1
	R^2	0,854	0,962	0,868
	AR_E (%)	13,06	8,39	13,79
	B_{D-R}	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Les résultats obtenus pour le modèle de Langmuir pour différents pH montrent que le facteur de séparation R_L est inférieur à 1 ce qui indique que l'adsorption est favorable, et la constante de Langmuir est faible donc le phénol a une faible affinité par rapport au CA.

Pour le modèle de Freundlich, l'intensité d'adsorption ($1/n$) est inférieure à 1 quelque soit le pH, ce qui indique que l'isotherme est concave et de type L et que l'adsorption est physique. Il faut aussi noter que la valeur de K_F est importante ; ce qui suggère que l'adsorbant a une très grande capacité d'adsorption.

La valeur de la chaleur d'adsorption B_T est de 18,11 J/mol pour le pH=3, 15,15 J/mol pour pH=5 et 17,21 J/mol pour pH=8.

Pour le modèle de Dubinin-Radushkevich, nous remarquons, que l'énergie d'activation est inférieure à 8 quelque soit du pH utilisé. Ce qui montre qu'il y'a une physisorption.

Nous concluons, par comparaison de coefficient de corrélation pour les modèles utilisés qui varient de 0,854 pour Langmuir à 0,999 pour Freundlich pour le pH=3 et de 0,868 pour Dubinin-Radushkevich à 0,985 pour Freundlich à pH=8, et l'erreur calculés ($\Delta R\%$) obtenu pour le pH=3 varie de 0,77 pour Freundlich à 13,06 pour Dubinin-Radushkevich et celle calculées pour pH=8 varient de 4,84 pour Freundlich à 13,79 Dubinin-Radushkevich, que le meilleur modèle parmi ceux que nous avons choisis est celui de Freundlich pour les pH(3, 8) car il assure un coefficient de corrélation élevé et une faible erreur.

Par contre pour le pH=5, nous remarquons que le coefficient de corrélation est proche de 1 pour les modèles de Langmuir et Dubinin-Radushkevich mais loin de l'unité pour Freundlich et Tempkin, et l'erreur varie de 8,39 pour Dubinin-Radushkevich à 13,98 pour Freundlich , donc le meilleure modèle parmi ceux que nous avons choisis est celui de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich car ils assurent un coefficient de corrélation élevé.

Pour conformé ces résultats nous avons tracés les figures ci-dessous :

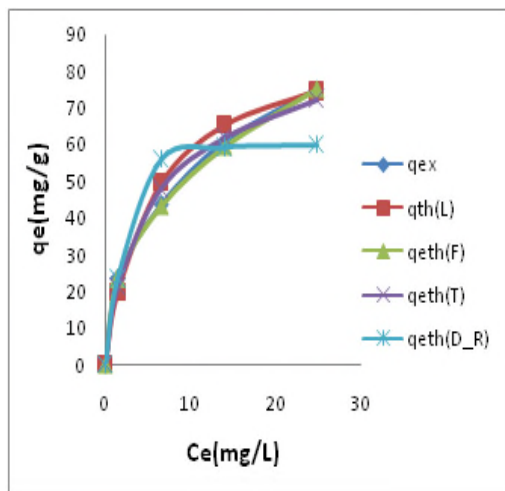


Figure V-7 : comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA avec celle obtenue expérimentalement. (pH=3)

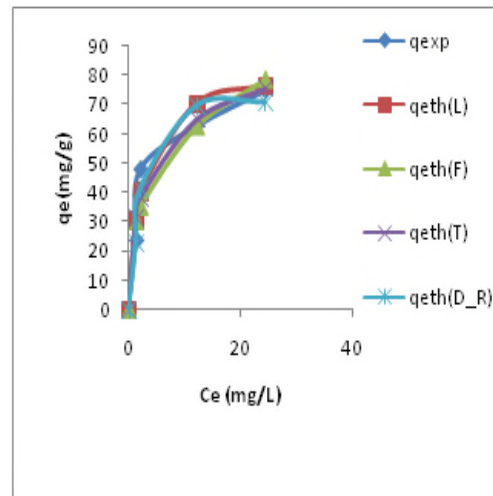


Figure V-8 : comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA avec celle obtenue expérimentalement. (pH=5)

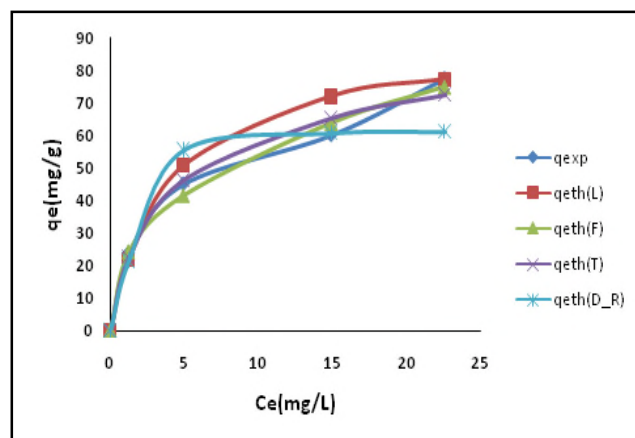


Figure V-9 : comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur le CA avec celle obtenue expérimentalement. (pH=8)

Les figures V-7, V-8 et V-9 représentent la superposées des courbes de chaque modèles sur la courbe expérimentale montre que les courbes sont proche pour tous les modèles mais celle qui se superpose le plus dans les figures V-7 et V-8 est celle du modèle de Freundlich ($R^2=0,999$; $AR_E\%=0,77\%$ et $R^2=0,985$; $AR_E\%=4,84$) et pour la figure V-9 les courbes théorique des modèles de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich et les plus proche à celle expérimentale. Donc les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus sont confirmé.

VI.1 Modélisation par la méthode des plans d'expérience

La recherche de l'équation du modèle qui approche le mieux le procédé d'adsorption dans un réacteur batch est réalisé d'une manière continue. Trois paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la réponse sont retenus pour cette étude ; la concentration initiale, le pH et la masse du charbon actif.

Le plan de Box-Behnken a été appliqué pour évaluer les conditions optimales et les effets individuels et combinés des trois variables indépendantes. Un total des 30 expériences ont été réalisées dans l'étude d'un modèle quadratique.

VI.2 Modélisation

VI.2.1 Programmation des essais

Le nombre total d'expériences nécessaires pour établir le modèle est de : 30.

Nombre de Facteurs : 3

Nombre de points: 12

Nombre de points au centre 3

Nombre de Blocs : 2

- **Choix de la réponse**

La réponse (y) choisie à modéliser est la quantité de phenol adsorbée (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) de charbon actif défini par:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \times v \cdot 10^{-3} \quad (\text{VI-1})$$

C_0 : concentration initiale en phenol (mg/L) ;

C_t : concentration du phenol dans le surnageant à l'instant t (mg/L);

m : la masse de charbon actif (g);

V: volume de la solution (mL).

- **Choix du plan expérimental**

Le plan choisi est un plan Box-Behnken à 3 facteurs ; la matrice d'expérience est formée de 15 combinaisons des trois facteurs retenus pour notre étude.

VI.2.2 Expérimentation

Les réponses Y_i , qui sont les quantités du colorant adsorbées par le charbon actif, ont été mesurées pour les trente points expérimentaux.

Pour chaque essai, on fixe un paramètre à l'un de ces extremums, et on fait régler les deux autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les

combinaisons possibles. L'ensemble des résultats du plan d'expériences est rassemblé dans le tableau suivant.

Tableau VI-1 : Matrice des expériences avec facteurs codés, non-codés et la réponse

ordre	ptTYP	bloc	pH	m	Ci	y
1	2	1	5	1	100	76
2	0	1	5	3	62,5	20
3	2	1	8	5	62,5	12,5
4	2	1	8	3	25	8,11
5	2	1	2	3	100	8
6	2	1	2	3	25	32
7	2	1	5	5	100	19,8
8	2	1	8	1	62,5	56,36
9	2	1	5	5	25	4,85
10	2	1	5	1	25	23,43
11	0	1	5	3	62,5	20,33
12	2	1	2	5	62,5	12,18
13	2	1	2	1	62,5	56,36
14	0	1	5	3	62,5	20,48
15	2	1	8	3	100	32,07
16	2	2	5	1	100	76,54
17	0	2	5	3	62,5	20,16
18	2	2	8	5	62,5	10,37
19	2	2	8	3	25	7,97
20	2	2	2	3	100	32,2
21	2	2	2	3	25	5,32
22	2	2	5	5	100	17,8
23	2	2	8	1	62,5	56,12
24	2	2	5	5	25	4,9
25	2	2	5	1	25	21,67
26	0	2	5	3	62,5	20,07
27	2	2	2	5	62,5	12,24
28	2	2	2	1	62,5	52,54
29	0	2	5	3	62,5	20,2
30	2	2	8	3	100	32,62

Les résultats de la matrice précédente sont analysés en utilisant le programme Minitab V16, fonctionnant sous Windows7.

Les coefficients d'un modèle polynomiale quadratique sont estimés par régression multiple en utilisant la méthode des moindres carrés.

Les effets d'interaction, les coefficients de régression, les erreurs standards, le T-student et la P-value sont regroupés dans le tableau suivant :

VI.3 Estimation des coefficients par Régression pour la réponse q_t

Tableau VI-2 Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse q_t

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	20,2067	0,3549	56,933	0,000
pH	0,1570	0,2846	0,552	0,590
m	-21,8580	0,2846	-76,811	0,000
Ci	13,6459	0,4024	33,908	0,000
pH*pH	-3,5315	0,3996	-8,837	0,000
m*m	16,9086	0,3996	42,310	0,000
Ci*Ci	3,4572	0,3996	8,651	0,000
pH*m	-0,6412	0,3074	-2,086	0,056
pH*Ci	-1,3966	0,5064	-2,758	0,015

S = 0,869378 PRESS = 33,5715

R-Sq = 99,91% R-Sq(pred) = 99,71% R-Sq(adj) = 99,86%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme d'un polynôme de 2nd ordre:

$$\hat{q}_t = 20,2067 + 0,1570 \text{ pH} - 21,8580 \text{ m} + 13,6459 \text{ C}_i - 3,5315 \text{ pH}^2 \\ + 16,9086 \text{ m}^2 + 3,4572 \text{ C}_i^2 - 0,6412 \text{ pH} \cdot \text{m} - 1,3966 \text{ pH} \cdot \text{C}_i$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de confiance de 95%. Autrement dit, un coefficient est significatif s'il a une P-value < 0,05, dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse (voir le tableau ci-dessus) et sera supprimé de l'équation de régression.

Les coefficients ayant des signes positifs contribuent à l'augmentation de la quantité adsorbée et les coefficients à signes négatifs la réduisent.

La qualité du modèle prédit \hat{q}_t est évaluée par le coefficient de détermination. Ainsi, $R^2 = 99,91\%$ indique que le modèle de régression est significatif à 99,91% du degré de confiance, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 99,91% des réponses mesurées.

La valeur de R^2_{aj} est aussi élevée et égale 99,86%.

L'analyse des variances permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat.

VI.4 Analyse des Variances pour q_e

Tableau VI-3 : Résultats d'analyse des variances

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	8	11482,6	11482,6	1435,32	1899,03	0,000
Linear	3	9941,9	9372,6	3124,18	4133,51	0,000
pH	1	2,6	0,2	0,23	0,30	0,590
m	1	8367,7	4459,2	4459,22	5899,86	0,000
Ci	1	1571,5	869,0	868,98	1149,72	0,000
Square	3	1531,6	1426,7	475,57	629,21	0,000
pH*pH	1	1,2	59,0	59,02	78,09	0,000
m*m	1	1479,5	1353,0	1353,00	1790,11	0,000
Ci*Ci	1	51,0	56,6	56,56	74,84	0,000
Interaction	2	9,0	9,0	4,52	5,98	0,013
pH*m	1	3,3	3,3	3,29	4,35	0,056
pH*Ci	1	5,7	5,7	5,75	7,61	0,015
Residual Error	14	10,6	10,6	0,76		
Lack-of-Fit	1	0,5	0,5	0,52	0,68	0,425
Pure Error	13	10,1	10,1	0,77		
Total	22	11493,2				

Le test de Fischer et de la P-value ($<0,05$) indique que le modèle quadratique est significatif et adéquat. En effet, la valeur de la p-value dû au manque d'ajustement (lack of fit= 0,425) est $>0,05$ indique que le modèle ne présente pas de biais.

D'un autre coté, les graphes représentés ci-dessous indiquent :

1- Le tracé de la probabilité normale : les résidus apparaissent distribués normalement en ligne droite, ce qui prouve que les valeurs obtenues sont normales, symétriques et qu'il n'y a pas de valeurs anormales ou aberrantes.

2- Le tracé de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction des résidus. : Les résidus semblent dispersés de façon aléatoire autour de zéro. Aucune preuve de variance non constante, conditions manquantes, données aberrantes ou de points d'influence existent.

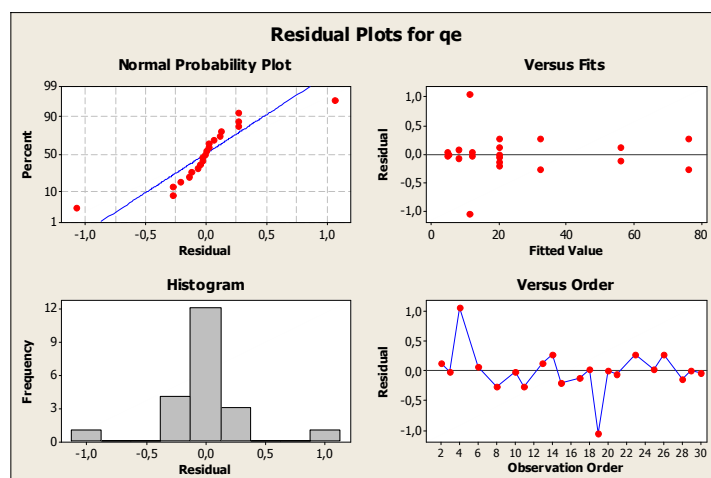


Figure VI-1 : courbe des résidus de q_e

3- l'histogramme: semble normale, aucune asymétrie ou valeur aberrante n'est signalée.

4- les résidus en fonction de l'ordre des observations : les résidus semblent dispersés de façon aléatoire autour de zéro, ie, qu'il n'existe aucune preuve que les termes d'erreurs soient corrélés entre eux.

VI.5 Optimisation

L'équation du modèle nous a permis de tracer les plans de contours pour mieux voir l'effet des différents paramètres sur la quantité du phenol adsorbée. Les plans de contours sont regroupés dans la figure (1). On remarque sur le plan de contour (a) que les meilleures quantités adsorbées sont obtenus lorsqu'on travaille avec des masses faibles de charbon et que le pH n'a pas d'effet appréciable sur la quantité adsorbée. En effet, ce résultat s'explique par le fait que l'intervalle de pH d'étude est inférieur à pH_{pcz} . Le plan de contour (b) montre que plus la concentration initiale en phenol augmente plus la quantité adsorbée est élevée.

Sur le plan de contour (c), on remarque que, la quantité de phenol adsorbée augmente lorsque la masse de charbon actif est faible et la concentration de phenol est élevée.

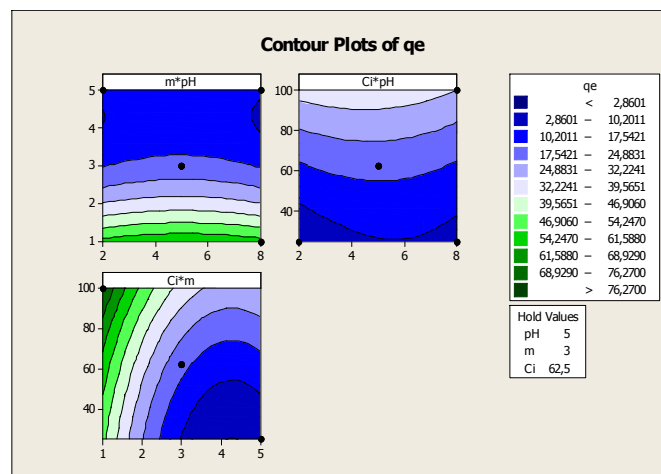


Figure VI-2 : Plans de contours

La valeur optimale de la quantité de phenol adsorbée de 76.4 mg/g est obtenue avec une désirabilité de 98,8%, à l'aide de l'équation du modèle proposé, en fixant les valeurs des conditions opératoires comme suit :

Masse =1g ; **Ci** = 100 mg/L ; **pH** = 4.42

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons abordé deux opérations, l'une sur la cinétique et l'équilibre d'adsorption l'autre sur la modélisation par la méthode des surfaces de réponse.

La caractérisation du charbon actif utilisé a montré qu'il est microporeux et les fonctions de surface ont été mises en évidence par la spectroscopie IRTF. L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimique (concentration initiale du phénol en solution, pH et masse d'adsorbant) a montré que l'adsorption du phénol est plus favorable à pH=3 et une masse de 1g de charbon actif.

La représentation des isothermes par les modèles cités en théorie, montre que la meilleure précision est obtenue par celui de Freundlich avec coefficient de corrélation R^2 égal à 0,999 et ARE à 0,77%.

Les valeurs du paramètre d'équilibre R_L sont toutes comprises entre 0 et 1; l'adsorption du phénol sur le charbon actif utilisé est donc favorable. Les valeurs de $1/n$ du paramètre du modèle de Freundlich étant toutes inférieures à 1, le type L des isothermes est confirmé ; les molécule du charbon actif s'adsorbent en monocouche. Les valeurs de l'énergie E dans le modèle de Dubinin-Radushkevich sont inférieures à 20 kJ/mol, ce qui est caractéristique de l'adsorption physique.

En cinétique, le modèle de deuxième ordre semble le plus représentatif avec R^2 égale à 0,993 et une erreur ARE égale à 14,93%, suivi de celui de la diffusion intragranulaire avec R^2 égale à 0,950 et ARE à 14,56 %. Ce dernier modèle nous renseigne sur l'étape déterminante.

La modélisation du processus d'adsorption du phénol sur le charbon actif par la méthode des plans d'expériences; plan de Box Behnken à trois paramètres, permet d'aboutir à un modèle quadratique avec interactions. La méthode des surfaces de réponse (MSR) a permis d'optimiser la quantité de phénol adsorbée en agissant sur les conditions opératoires à savoir le pH, la concentration initiale et la masse de charbon.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: V.K. Gupt, Suhaser «Application of low-cost adsorbents for dye removal» a review Journal of Environmental Management, 90, 2313–2342, 2009.
- [2]: S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju «Sequestration of dye from textile industry Wastewater using agricultural waste products as adsorbents».J. of Envir. Chem. Engin. 1, 629-641,2013.
- [3]: B. Kayalto, « Contribution à l'évaluation de la contamination par les métaux lourds, de trois espèces de poissons des sédiments et des eaux du Lac Tchad », DEA en Sciences Alimentaires/Nutrition, Université de Ngaoundéré, Cameroun ,2009.
- [4]: A.Belaroussi, S. Belkacem Saadoun, «Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles», mémoire de fin d'étude, Université M. Boudiaf, Oran, 2013-2014.
- [5]: M. Dégremon, «Technique de l'eau»,7^{ième} Edition, Dunod, Paris, 1984.
- [6]: J.C.Boeglin « Pollution industrielle de l'eau: Caractérisation, classification, et mesure » Expert International du Nancie (centre international de l'eau de Nancy). G1, n°G1210, pp. G1210.1-G1210.12, France 1999.
- [7]: N. Oubagha, «décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des métaux naturels et synthétique», mémoire de magister, Université M. Mammeri, Tizi Ouzou, 2011.
- [8]: S. Hamsas, « Contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorises, étude dynamique», mémoire de magister, Université M. Bougara Boumerdes, 2007-2008.
- [9]: A. Dessart, J .Jodogne, J.Paul « Chimie organique » A. de Boeck Bruxelles, 1985.
- [10]: M. Mortier, P.Vansina. «Phénol», Division du contrôle des risques chimique, Belgique, 2004.
- [11]: M.Bisson, R.Diderich., G.Lacroix «phénol», Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques,Institut National de l'environnement industriel et des risques,(INERIS), version 02,France,2005.
- [12]: Moamer Ehtash, «Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants», Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen France, 2011.

Références Bibliographiques

- [13]: P. Arnaud, cours de chimie organique», 16^{ième} Ed, Dunod, 1997.
- [14]: M. Dosemeci, A. Blair, P.A.Stewart « Mortality among industrial workers exposed to phenol » *Epidemiology*, (2), 188-193, 1991.
- [15]: H.Stoofe, F.Meinck, H.Kohlschutter. « Les eaux résiduaires industrielles », ed Masson, 1977.
- [16]: N.HAMAIDI, «étude de procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif modélisation par les plans d'expériences», mémoire de magister, Université A. Mira de Bejaia, 2002.
- [17]: C. E. Chitour «Chimie physique des phénomènes de surface » Office des Publications Universitaires, Algérie, 1978.
- [18]: A.Dabrowski, «Adsorption: from theory to practice», *Adv Colloid Interface Sci*, 93 (1–3), 135, 2001.
- [19]: K.E.Noll, V.Gouranis, W.Hou, «Adsorption technology for air and water pollution control », Lewis Publishers Ed., INC, USA, 1992.
- [20]: W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz «sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport» *Water Res*, 25, 499-528, 1991.
- [21]: W.J. Weber, B.M. Vanvliet; In « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase», Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, *Water Res*, 23, 267-273, 1989.
- [22]: I. I. Salame and T. J. Badosz, «Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons», *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 307–312, 2003.
- [23]: R.Ubago-Perez, F.Carrascon-Marin, D.Fairen-Jimenez, C.moreno-Castilla, «Granular and monolithic actived carbons from KOH activation of olive stones; Microporous ans Mesoporous Materials», 92, 64-70, 2006.
- [24]: F. Edline. « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie » Cebedoc SPRL, Liège, 1992.
- [25]: S. Man «Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: à comprehensive review, *Desalination*», 280, (1) 1–13, 2011.

Références Bibliographiques

- [26]: B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait «Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies» *Appl Clay Sci*, 42(3–4), 583–90, 2009.
- [27]: N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse Doctorat, Agadir, Maroc, 2008.
- [28]: A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review»; *Chemosphere*, 58, 1049-1070, 2005.
- [29]: C. Comela, H. Guerfee, « Traitement des eaux industrielles publiques et privées » Eyrolles, 1978.
- [30]: D. M. Ruthven « Principles of adsorption and adsorption processes », Wiley Interscience Publications, 1984.
- [31]: S. E. Chitour « Physico-chimie des surfaces et les interfaces gaz-solide et Liquide-solide » OPU, 1992.
- [32]: I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum *J.A.Chem.Soc*» 40(9), 1361–403, 1918.
- [33]: H. Freundlich, «Over the adsorption in solution *J Phys Chem*», 57, 385–470, 1906.
- [34]: O. Hamdaoui, «Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick», *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 264-273, 2006.
- [35]: D. Do-Duong, «Adsorption analysis: equilibria and kinetics», Imperial College Press, 2, 1998.
- [36]: E. L. Cochrane, S. Lu, S. W. Gibb, I. Villaescusa « A comparison of low-cost adsorbents and commercial adsorbents for the removal of copper from aqueous media », *Journal of hazardous materials*, 137, 198-206, 2006.
- [37]: F. A. Batzias; D. K. Sidiaras, « dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems », *Bioresource Technology*, 98, 1208-1217, 2007.
- [38]: Y. S. Al-Degs, M. E. L. Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Khraisheh, G. M. Walker « Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetics studies », *Water Research*, 40, 2645-2658, 2006.

Références Bibliographiques

- [39]: V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, I. M. Mishra et al, « adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics », *Colloids and surfaces A, physicochem. Eng. Aspect*, 272, 89-104, 2006.
- [40]: L. Ming Sun et F. Meunier, «adsorption, aspect théorique», Edition, Techniques de l'Ingénieur, J 2730, mars 2003.
- [41]: G. Couderc, «Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux», Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, 2003.
- [42]: S. Laurette, «Utilisation des fibres de carbone activées comme catalyseurs de O- et N-glycosylation: application à la synthèse d'analogues de saponines et nucléosides », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2004.
- [43]: F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio «Textural and chemical characterization of microporous carbons», *Advances in colloid and Interface Science*, 76-77, 271-294, 1998.
- [44]: M. Slassi «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, Approches théoriques et expérimentale», thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, 2002.
- [45]: A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche, H. Bensamra, A. Hellal, «determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 », *Journal of Hazardous Materials B1*; 195, 189-192, 2005.
- [46]: E. Fernandez elbanez, «Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous», Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse 2002.
- [47]: N. Kania, « Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau », Thèse de doctorat, Université d'Artois, France 2010.
- [48]: Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, « Catalytic fibers and cloths », *Applied Catalysis A: general*, 1-6, 2002.
- [49]: R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, «Active Carbon », Ed Marcel Dekker, New York, ISBN 0-8247-7842-1, 1988.
- [50]: C. Comella, H. Gueree, M. Neveux, «le traitement des eaux publiques, industrielles et privée», Ed. Eyrolles, Paris, 1978.
- [51]: J. Goupy, *revue de statistique appliquée*, Tome 38, 4, 5-44, 1990.

Références Bibliographiques

[52]:G. Sado, M. CH. Sado ; « plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité », Edition Afnor, 2000.

[53]: J. Goupy, L. Creighton, « Introduction aux plans d'expériences » 3 ième Ed, Dunod , 2006.

[54]:J.Goupy, « Les plans d'expériences», Revue MODULAD, 2006.

[55]:J.Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences», Techniques de l'ingénieur , R 275, 2000.

[56]:V.Kafarov, « Méthodes cybernétiques et technologie chimique », Ed Mir, Moscou ,1974.

[57]: P.Ozil , « Plans d'expériences, DOE », polycopié E.N.S d'Electrochimie et D'Electrometallurgie, INPG, 1997.

[58]: J. Goupy , «plans d'expériences pour surface de réponse », 2ième Ed, Dunod ,1999.

[59]:G. Saporta , « théorie et méthode de la statistique », Ed Technip , 1978.

[60]: P.Dagnelie, « Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats », Edition Les Presses Agronomiques De Grenoble, A.S.B.L, 2003.

[61]: P.W.Araujo, R.G.Brereton, « Experimental design: Optimization », Analytical chemistry, vol. 15, N° 2, 1996.

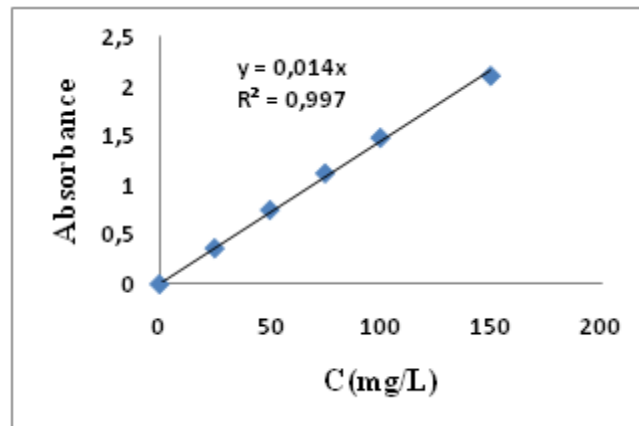


Figure 1 : courbe d'étalonnage pH=3.

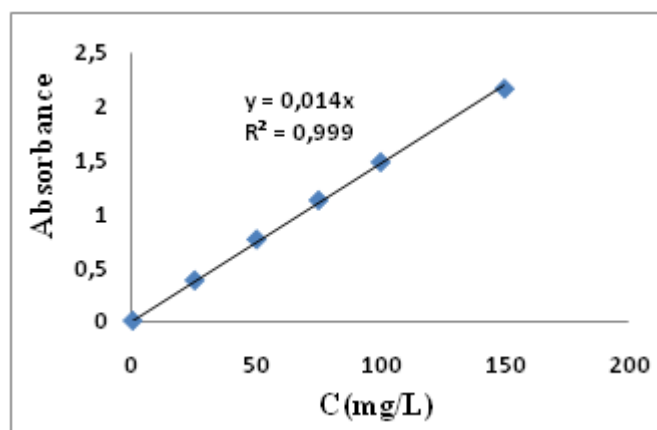


Figure 2 : courbe d'étalonnage pH=5.

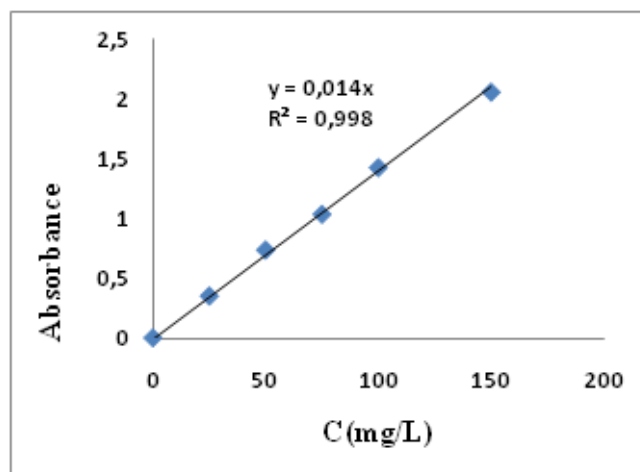


Figure 3 : courbe d'étalonnage pH=8.

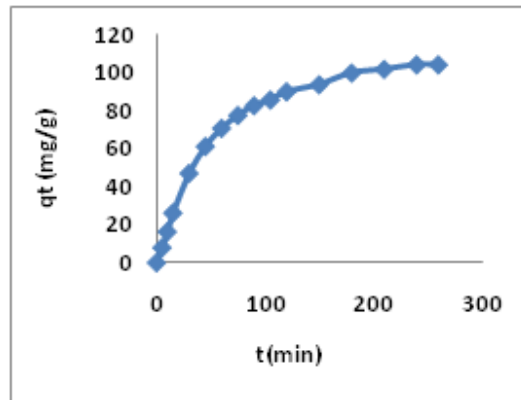


Figure 1 : Représentation de la quantité adsorbée du phenol en fonction du temps.

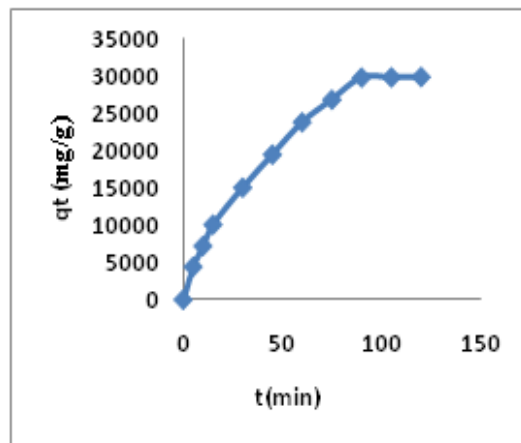


Figure 2 : Représentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène en fonction du temps

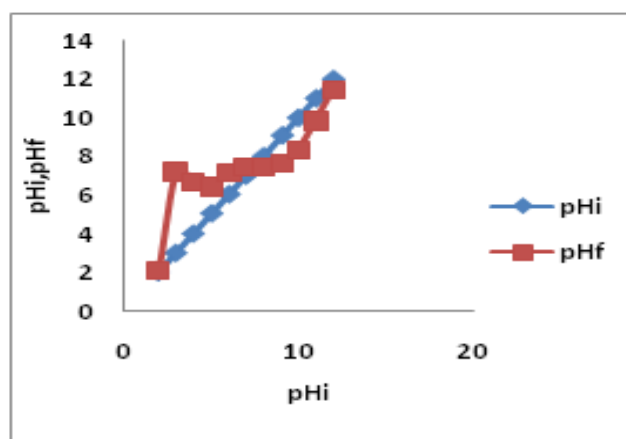


Figure.3 : Représentation du point isoélectrique du CA.

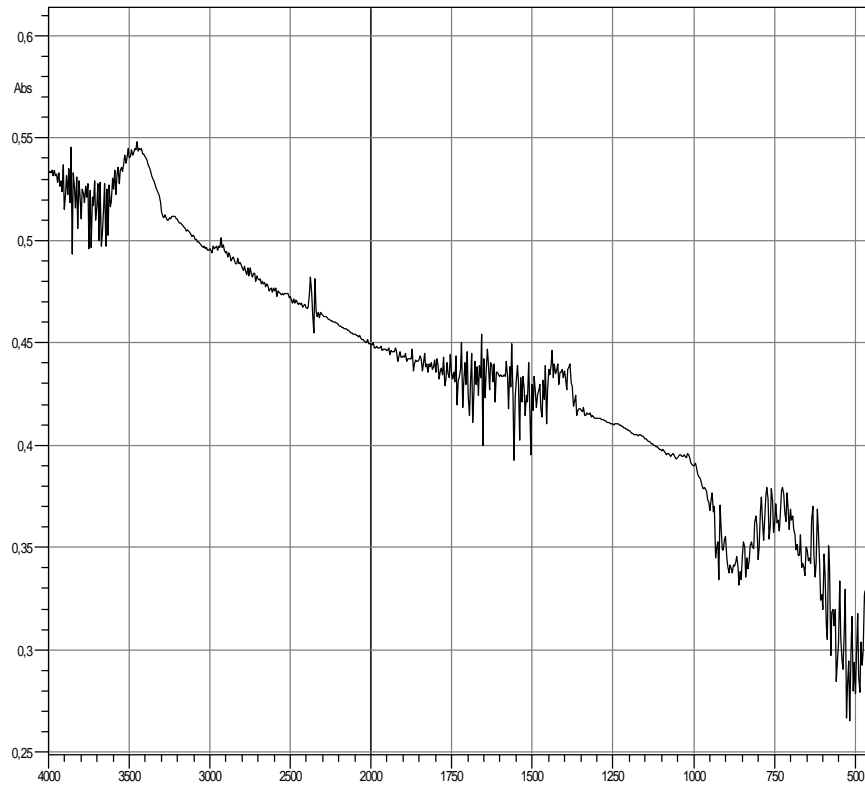


Figure.4 : Représentation du spectre infrarouge.

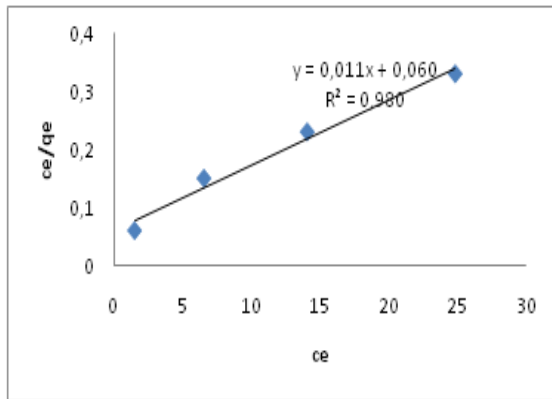


Figure 1 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Langmuir

à pH=3.

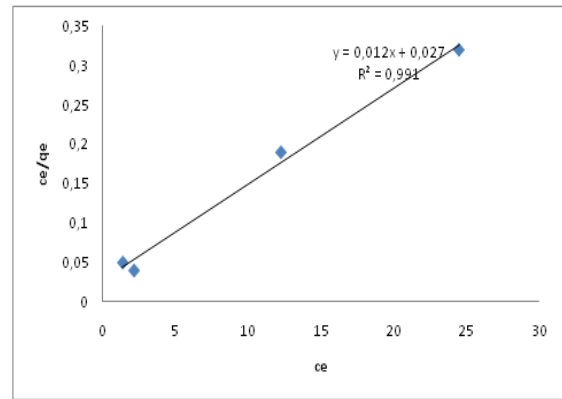


Figure 2 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Langmuir

à pH=5.

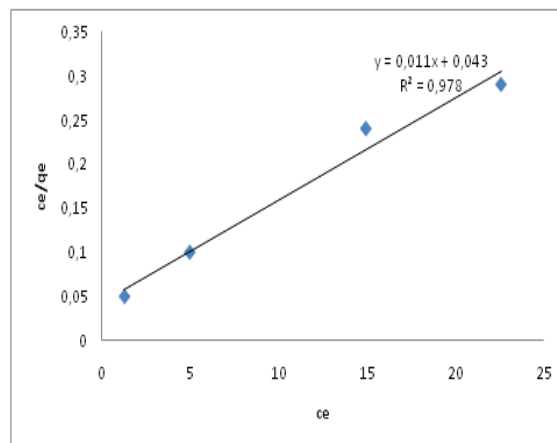


Figure 3 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Langmuir

à pH=8.

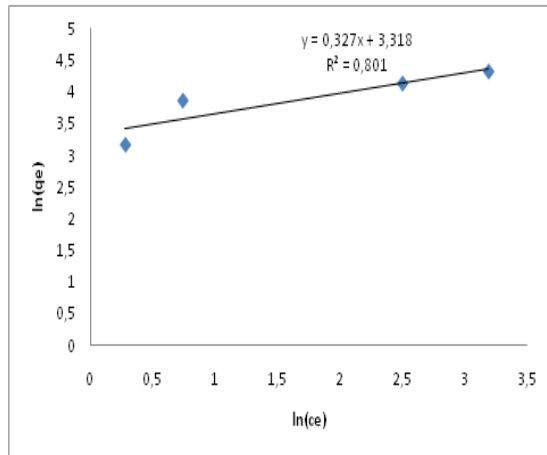


Figure 4 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Freundlich à Ph=3.

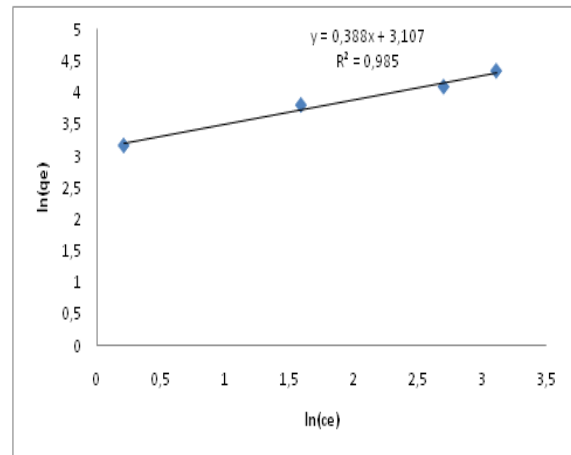


Figure 5 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Freundlich à pH=5.

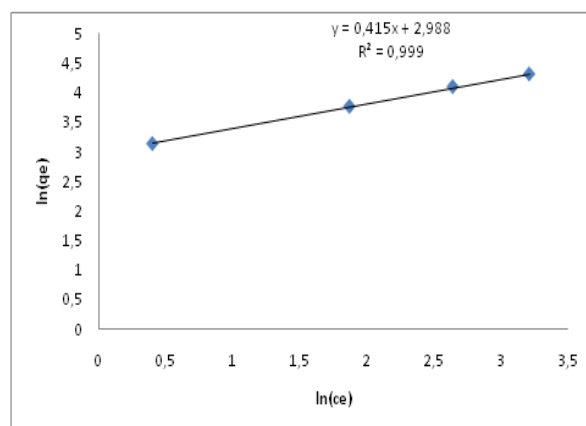


Figure 6 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Freundlich à pH=8

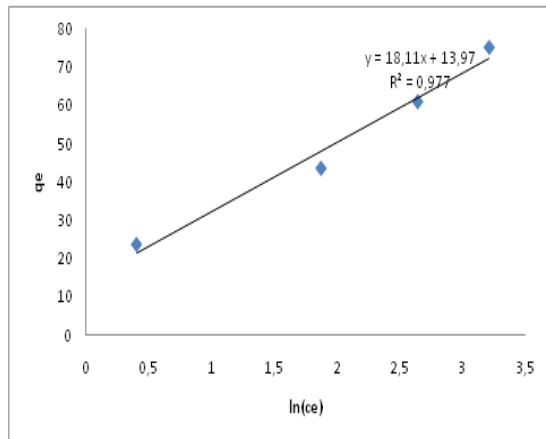


Figure 7 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Tempkin à pH=3

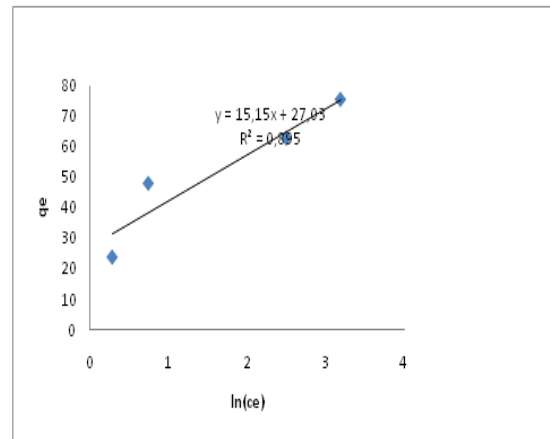


Figure 8 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Tempkin à pH=5

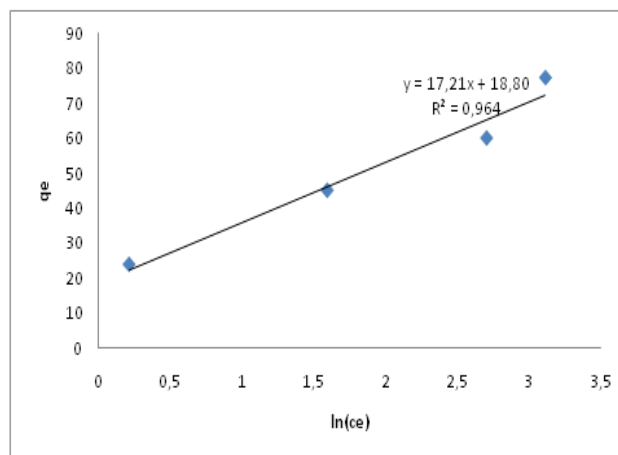


Figure 9 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle de Tempkin à pH=8.

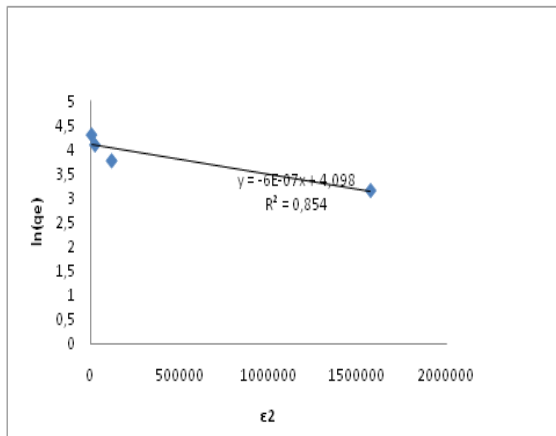


Figure 10 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle Dubinin-Radushkevich à pH=3.

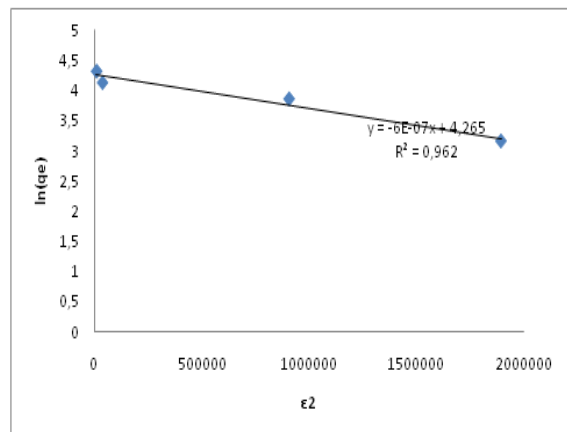


Figure 11 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle Dubinin-Radushkevich à pH=5.

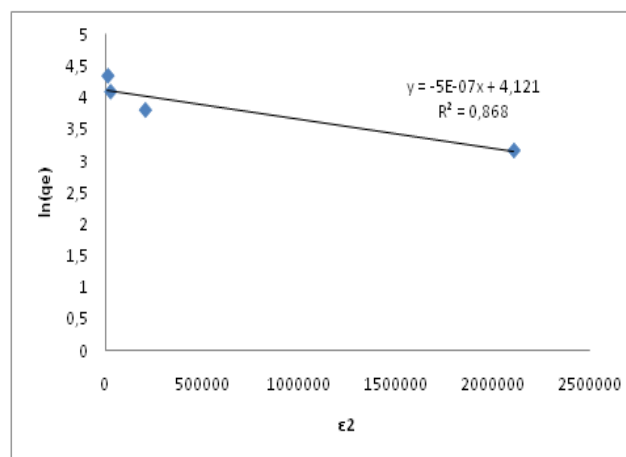


Figure 12 : Modélisation des résultats expérimentaux par modèle Dubinin-Radushkevich à pH=8.

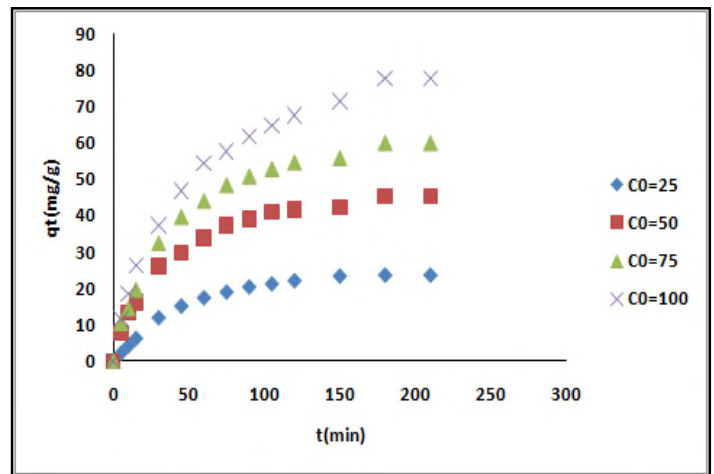
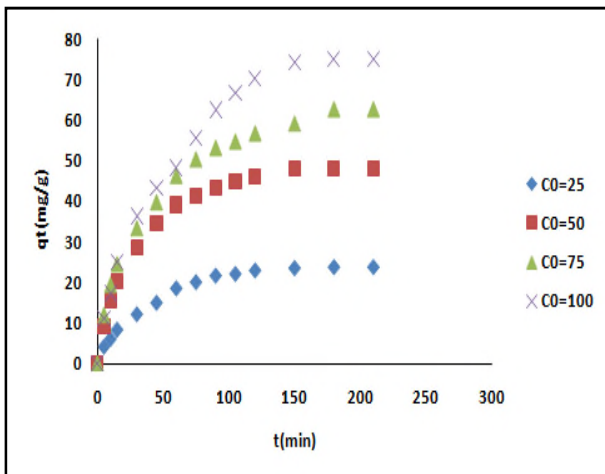


Figure 1 : Evaluation de concentration initiale en fonction du temps pour pH=5. **Figure 2 :** Evaluation de la concentration initiale en fonction du temps pour pH=8.

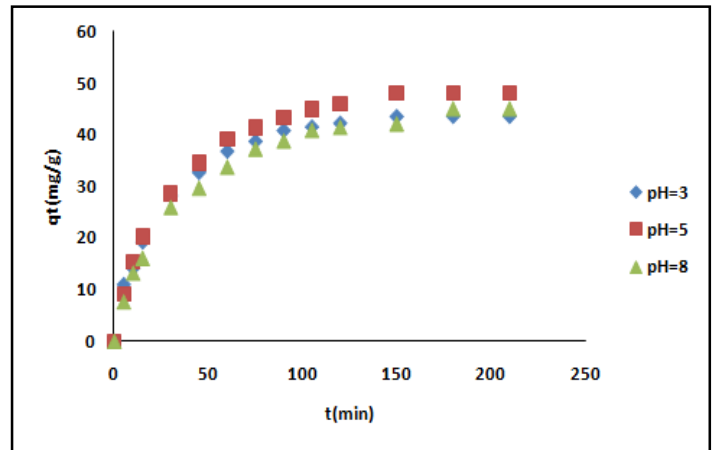
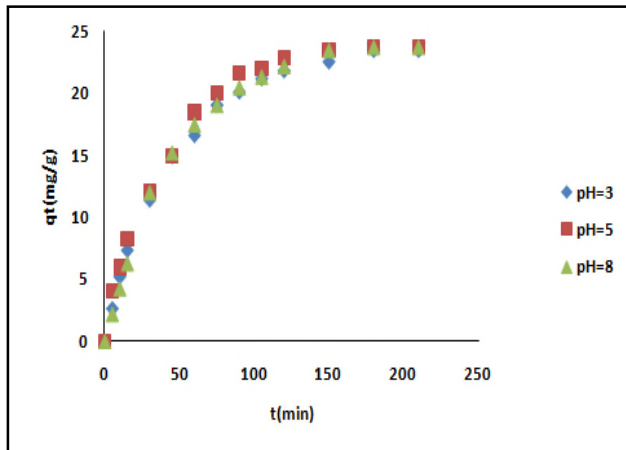


Figure.3 : La quantité adsorbée en fonction du temps pour une concentration de 25 mg/L. **Figure.4 :** La quantité adsorbée en fonction du temps. Pour une concentration 50 mg/L.

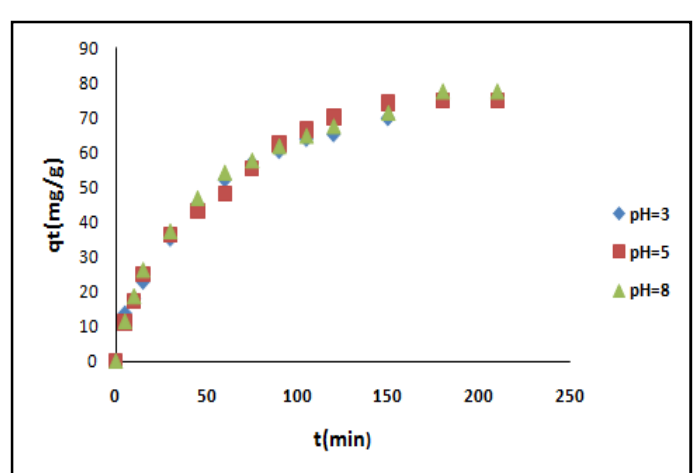
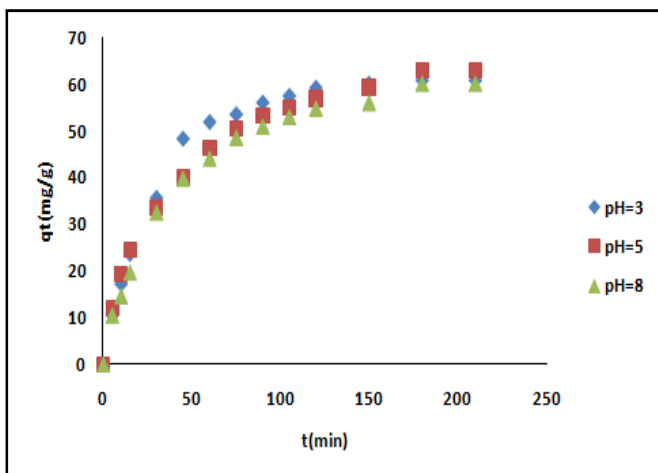


Figure.5 : La quantité adsorbée en fonction du temps pour une concentration de 75 mg/L. **Figure.6 :** La quantité adsorbée en fonction du temps pour une concentration de 100 mg/L.

du temps pour une concentration de 75 mg/L. du temps. Pour une concentration 100 mg/L.

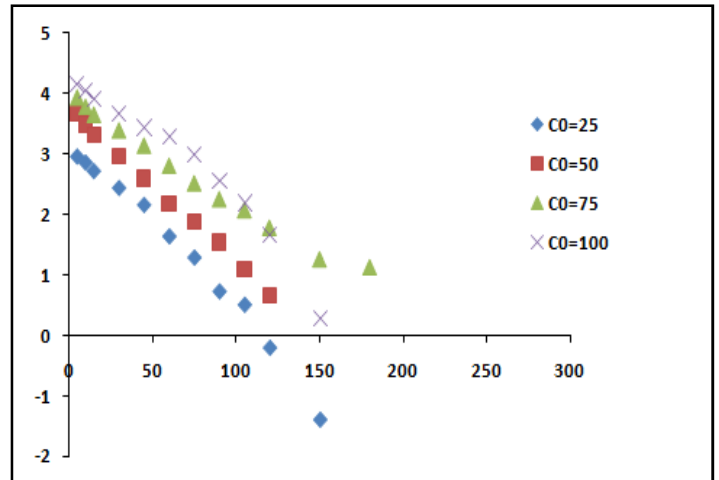
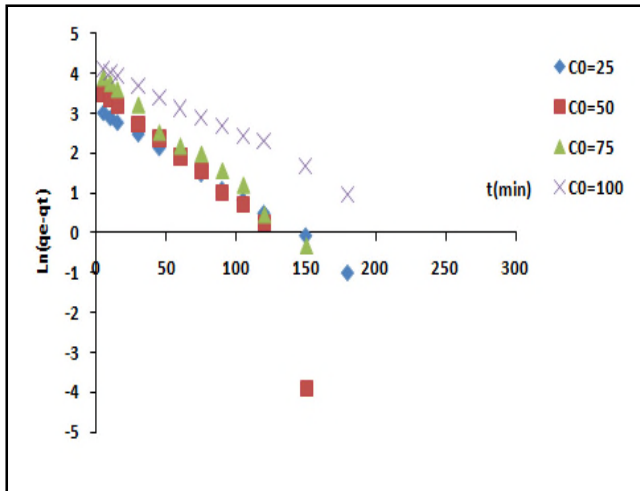


Figure 7 : modèle de la cinétique selon le premier ordre. pour pH=3.

Figure.8 : modèle de la cinétique selon le premier ordre pour pH=5.

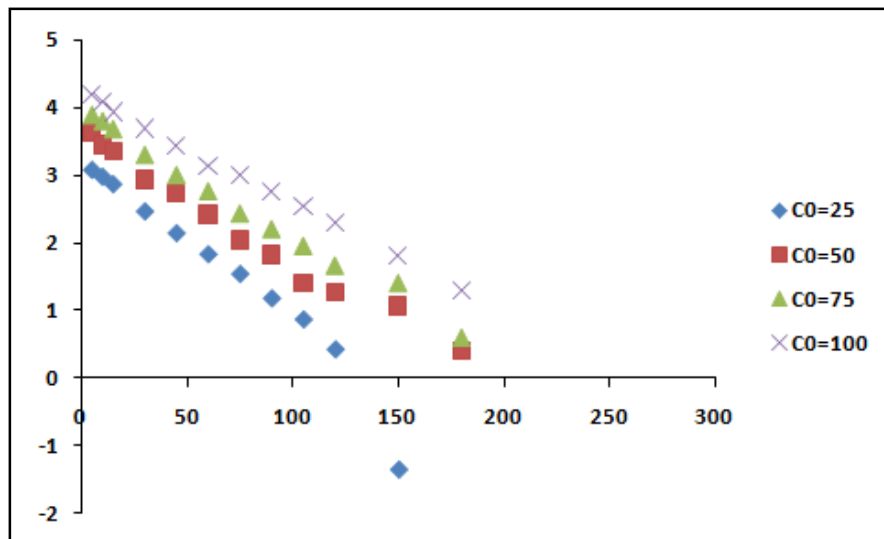


Figure.9 : modèle de la cinétique selon le pseudo premier ordre. Pour pH=8.

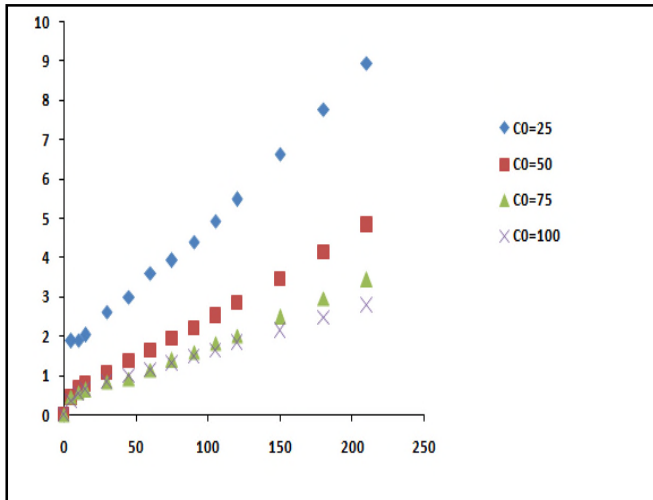


Figure 10 : modèle de la cinétique selon le second ordre pour pH=3.

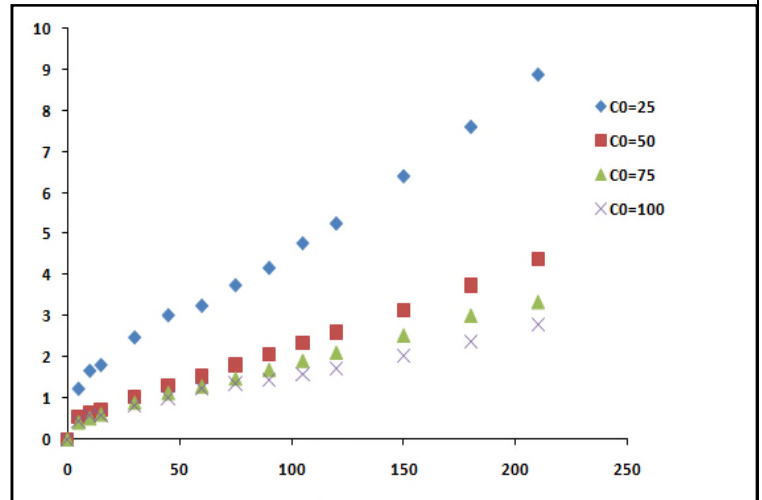


Figure 11 : modèle de la cinétique selon le second ordre pour pH=5.

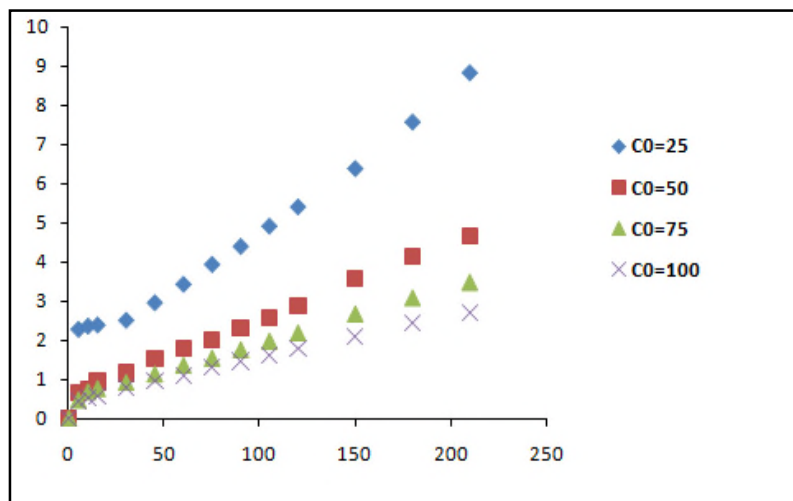


Figure 12 : modèle de la cinétique selon le second ordre pour pH=8.

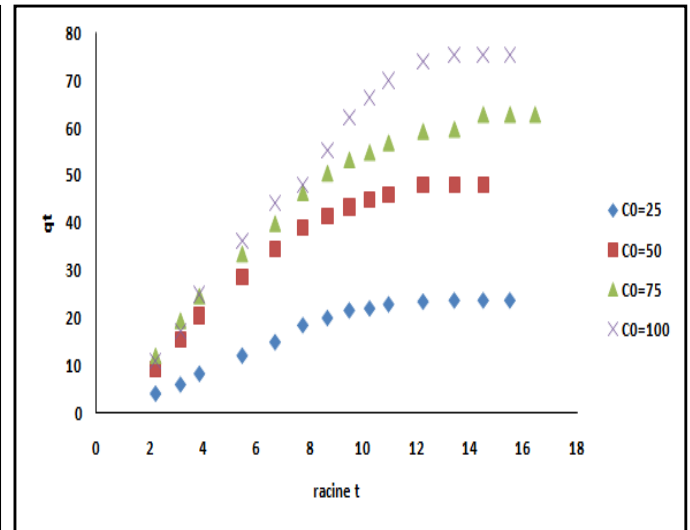
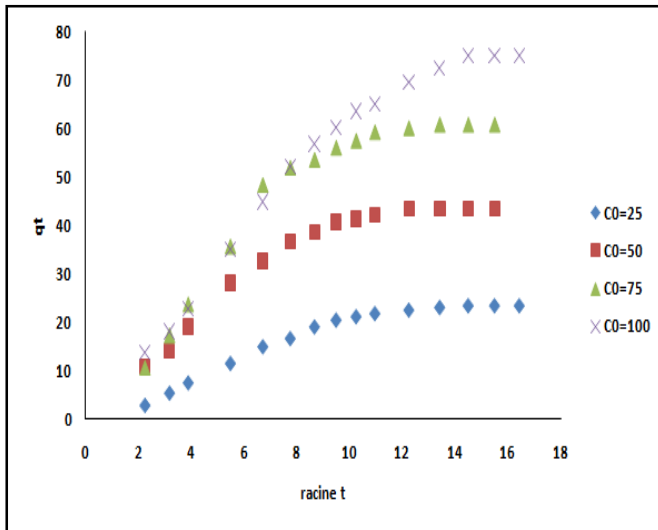


Figure 13 : modèle de la cinétique selon la diffusion intraparticulaire pour un pH=3.

Figure 14 : modèle de la cinétique selon la diffusion intraparticulaire pour un pH=5.

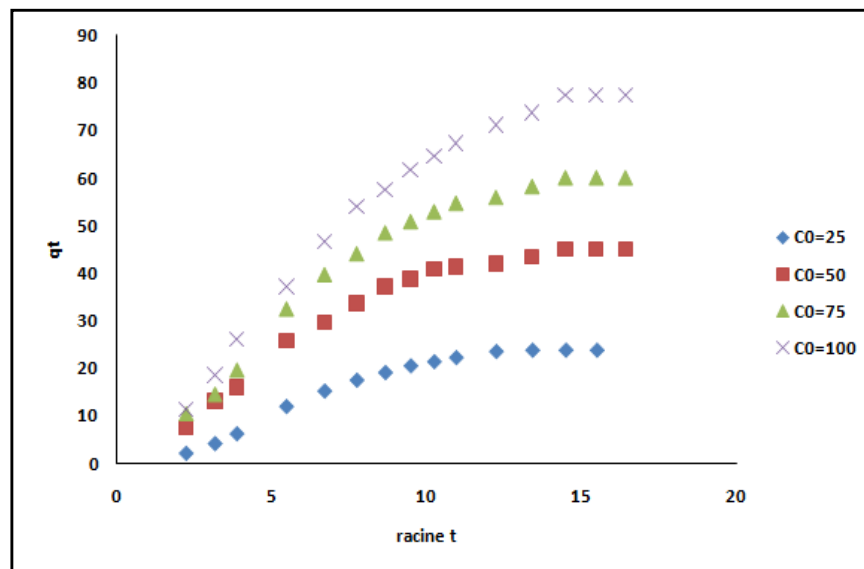


Figure 15 : modèle de la cinétique selon la diffusion intraparticulaire pour un pH=8.



Introduction

Chapitre I



Pollution et Phénol

Chapitre II



Adsorption et Adsorbants

Chapitre III



Les plans d'expériences

Chapitre IV



Matériels et Méthodes

Chapitre V



Résultats et Discussions

Chapitre VI

A decorative scroll frame with a black outline and grey shading on the top and left edges, resembling a rolled-up document. The text is centered within the scroll.

Calcul du Plan d'expérience



Conclusion

Générale



***Référence
bibliographiques***



Partie Théorique

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges showing a greyish shadow. The text is centered within the scroll.

Partie expérimentale



Annexe A



Annexe B



Annexe C



Annexe D

Résumé

Afin de mettre en valeur un procédé de dépollution des eaux usées rejetées par les industries nous avons choisie la méthode qui semble mieux adaptée qui est l'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif a été simulée par différents modèles à savoir Lagergren, du second ordre de diffusion. celui qui représente mieux le phénomène est celui de second ordre suivi de celui de diffusion. Les isothermes d'adsorption semblent mieux d'écrites par le modèle de Freundlich. La valeur calculée de $1/n$ montre qu'il s'agit d'une physisorption.

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale du phénol de la masse du charbon actif et du pH sur la quantité adsorbée une technique des plans d'expériences est exploitée

Mots clé : adsorption, phénol, cinétique, isotherme, plans d'expérience.

Abstract

In order to develop a process of cleanup sewages thrown by factories, we have chosen a method that we judge is the most adapted method, which is adsorption.

Kinetic study of phenol adsorption in activated carbon was simulated by different methods such as pseudo-first order, pseudo-second order and intra particle diffusion model. The model that suits this phenomenon is the pseudo-second order model then the intra particle diffusion model.

Adsorption's isotherms seem to have the best description by Freundlich model. The calculated value of $(1/n)$ shows that, it is about a physisorption.

In order to study the influence of the initial concentration of the phenol, the mass of the adsorbent and Ph The design of experiments is exploited

Key words: Adsorption, phenol, Kinetic, isotherms, experimental plan.

ملخص

من أجل الازالة المثلى للملوثات الموجودة في المياه المستعملة المطروحة في المجال الصناعي ، اقترحنا طريقة الأمتزاز. لذلك تم دراسة حركية امتزاز الفينول على الفحم النشط باستعمال عدة نماذج منها : نموذج الرتبة الأول ، نموذج الرتبة الثانية و نموذج الأنتشار . النموذج الذي يمثل أفضل ظاهرة الأمتزاز هو نموذج الرتبة الثانية ، يليه نموذج الأنتشار منحنيات الأمتزاز عند درجات حرارة ثابتة (الأيزوترمات) تبدو أكثر تعبيراً و أحسن في نموذج فريندليتش. القيمة $(1/n)$ المحسوبة تبين أن الأمتزاز هو امتزاز فيزيائي.

بهدف الحصول على أكبر قدر ممكن من المعلومات بأقل تجارب ، اقترحنا دراسة طريقة مخطط التجارب و التي نعتبرها أكثر دقة و فعالية .

الكلمات المفتاحية : فينول ، حركية الأمتزاز ، ثابت درجة الحرارة (ايزوترم) ، مخطط التجارب.