



Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} Adouane Celina

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

**Modélisation par les plans d'expériences de procédés
d'adsorption du Phénol et de l'Evista sur des adsorbants de
synthèse**

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI Abed Nacer	Chimie	Président
BERKANI Abed Madjid	Chimie	Examinateur
ZIDANE Youcef	Chimie	Examinateur
BOUROUINA Mustapha	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Avant tout, Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé santé, force, volonté et détermination pour accomplir ce modeste travail.

Je tiens à remercier M^r M. Bourouina d'avoir accepté de m'encadrer, guidé tout au long de ce travail, je le remercie pour sa disponibilité, son sérieux, et ses précieux conseils. Monsieur, veuillez croire en l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon profond respect.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury, M^r Berkani, M^r Bezzi et M^r Zidane d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie ainsi tous mes enseignants pendant mon parcours universitaire.

En fin, je tiens à remercier toute personne ayant contribué à la réalisation de ce mémoire.

Merci



Dédicaces

Je dédie ce travail

À ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour,

À ceux à qui je dois tant,

À mes parents,

Pour votre amour et soutien que vous me portez depuis mon enfance.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

À mes frères Nassim, Abed el Ghani, Mouloud, Rafik, et sœurs Nabila et Imane, mes piliers dans la vie, Merci de m'aimer et encourager chacun à sa façon.

À mes cousins et cousines, que dieu nous garde toujours unis.

À ma grande famille paternelle et maternelle, la famille que je m'estime chanceuse d'avoir.

À tous mes amis.

A toute la promotion 2020 chimie analytique.

Celina

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I :Généralités sur la pollution des eaux

I-1 pollution des eaux 4

1. Définition 4

2. Sources de pollution organique des eaux 4

3. Méthodes de traitements 4

a. Méthodes destructives 5

b. Méthodes non destructives 6

I-2 adsorption 6

1. Définition 6

2. Types d'adsorption 7

a. Adsorption physique 7

b. Adsorption chimique 7

3. Mécanisme d'adsorption 8

4. Facteurs influençant l'adsorption 9

5. Isothermes d'adsorption 10

a. Isotherme de type S 10

b. Isotherme de type L 10

c. Isotherme de type H 11

d. Isotherme de type C 11

6. Modélisation des isothermes d'adsorption 11

a. Modèle de Langmuir 11

b. Modèle de Freundlich 12

c. Modèle de Tempkin 13

d. Modèle de Firtz Schlunder 14

e. Modèle de Radke-Prausnitz 14

f. Modèle de Toth 15

g. Modèle de Dubnin-Radushkevich 15

7. Cinétique d'adsorption 16

a.	Modèle de pseudo premier ordre	16
b.	Modèle de pseudo second ordre	16
c.	Modèle de diffusion intra-particulaire	17
8.	Thermodynamique d'adsorption	18
I-3	les adsorbants	19
1.	Caractéristiques des adsorbants	19
2.	Types d'adsorbants	20
a.	Les Adsorbants industriels	20
1.	Le charbon actif	20
2.	Le gel de silice	21
3.	Les zéolithes	21
4.	L'alumine activée	21
5.	L'argile	22
b.	Les bioadsorbants	22

Chapitre II : Plans d'expériences

II-1	Généralités sur la planification d'expériences	24
1.	Définition	24
2.	Principe	24
3.	Démarche	25
II -2	Terminologie	25
1.	Facteur	25
a.	Niveau d'un facteur	25
b.	Effet d'un facteur	26
2.	Réponse	26
II-3	surface de réponse	26
II -4	Modélisation	27
1.	Analyse de régression sous forme matricielle	27
2.	Les variables codées	29
II -5	plans factoriels complets à deux niveaux	30
1.	Détermination de l'équation du modèle	30
a.	Modèle linéaire (du premier degré)	30
b.	Modèle quadratique (du deuxième degré)	30
2.	ANOVA et Validation du modèle	30
a.	Vérification de la signification des coefficients (test de Student)	31

b. Validation du modèle (test de Fisher)	32
c. Le coefficient de détermination R^2 (de corrélation ou d'explication)	33
3. Analyse des résidus	33
II - 6 Les plans composites centrés	34
1. Les plans Box-Behnken.....	35
2. Modèle mathématique	35
3. Critères d'optimalité	35
a. Critère d'isovariance par rotation	35
b. Critère de quasi orthogonalité	36
c. Critère de précision uniforme	36
II -7 Optimisation	36
1. L'étude des courbes isoréponses	36
2. L'outil optimisation des réponses	36

Chapitre III : Partie expérimentale

Le phénol	38
Evista	40
III-1 modélisation du processus d'adsorption du phénol sur charbon actif	41
1. Description des expériences	42
2. Elaboration du modèle	42
3. Résultats et discussion	44
1. Signification des coefficients	44
2. L'analyse des variances (ANOVA)	47
3. Étude des effets	48
a. Effets des facteurs principaux	48
b. Effets des interactions	49
4. Surface de réponse.....	50
5. Optimisation	51
Conclusion	51
III-2 modélisation du processus d'adsorption du produit pharmaceutique sur charbon actif	51
1. Description des expériences	51
2. Elaboration du modèle	52
3. Résultats et discussion	53
1. Signification des coefficients	53

2. L'analyse des variances (ANOVA)	56
3. Etude des effets	57
a. Effets des facteurs principaux	57
b. Effets des interactions	58
4. Surface de réponse	59
5. Optimisation	60
Conclusion	60

Conclusion générale 62

Références bibliographiques

Liste des abréviations :

AAPE : L'agence Américaine de protection de l'environnement.

A : Le vecteur des coefficients.

Å : Angstrom.

a_i : Le $i^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.

c_0 : La concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

c_i : La concentration initiale en polluant.

c_f : La concentration finale en polluant.

C_0 : Le nombre de points centraux.

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

D: La constante du modèle de Dubnin-Radushkevich (mol^2/kJ^2).

d_p : Le diamètre de la particule (nm).

e : Le terme d'erreur aléatoire.

E : L'énergie libre moyenne d'adsorption par une molécule d'adsorbat (modèle de Dubnin-Radushkevich) (kJ/mol).

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

k : Le nombre de facteurs.

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

K_2 : La constante du modèle de pseudo-second ordre (min^{-1}).

K_d : La constante de distribution (en L/g).

K_F : La constante de Freundlich (L/g).

K_{FS} : La constante d'équilibre de Fritz-Schlunder (L/mg).

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

k_L : La constante de Langmuir (L/mg).

K_{rp} : La constante du modèle de Radke-Prausnitz.

K_T : La constante de Temkin (L/mg).

K_{Th} : La constante du modèle de Toth.

M_s : La masse de l'adsorbant (g).

MSR : Méthodologie de surface de réponse.

n : Le coefficient de Freundlich.

N : Le nombre d'essais.

N_0 : Les points au centre du domaine d'étude.

N_α : Les points axiaux α (en étoiles) à une distance α du centre du domaine.

N_f : Les points aux sommets (points du plan factoriel) .

(N-P) : Degré de liberté.

P : Nombre de coefficients significatifs.

PBB : Plan Box-Behnken.

PCC : Plans composites centrés.

PE : Plans d'expérience.

PFC : Plan factoriel complet.

ppb : Partie par milliard.

q_e : La quantité de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

q_m : La quantité maximale adsorbable (mg/g).

R : La constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K).

R^2 : Le coefficient de détermination.

$R^2_{ajusté}$: Le coefficient de détermination ajusté.

R_L : La caractéristique essentielle du modèle de Langmuir.

S : La surface spécifique d'un adsorbant [m^2/g].

$S_{rés}^2$: La variance résiduelle.

S_{ai} : L'écart quadratique moyen.

S_i^2 : La variance de sondage.

S_{rep}^2 : La variance de reproductibilité.

SSE : La somme des carrés des résidus.

SSR : La somme des carrés dus à la régression.

SST : La somme des carrés des écarts totaux.

T : La température absolue (K).

temp : La température de la solution ($^{\circ}C$).

tps : Le temps de contact adsorbant-adsorbant (min).

t_i : Suit la loi de student.

UIPAC : Union Internationale de chimie Pure et Appliquée.

UV : Ultraviolet.

V : Le volume de la solution (L).

W : Le volume poreux d'un adsorbant [cm^3/g].

W^{MP} : Le volume microporeux d'un adsorbant [cm^3/g].

X : La matrice des expériences.

tX : La transposé de X .

tX*Y : La matrice colonne.

$({}^tX*X)$: La matrice des variances.

$({}^tX*X)^{-1}$: La matrice inverse de $({}^tX*X)$.

x_i : Les facteurs étudiés.

X_j : La variable codée.

Y : Le vecteur des réponses.

y : La réponse.

\bar{y} : La moyenne de toutes les mesures.

\hat{y}_1 : La réponse calculée à partir du modèle.

\bar{y}_0 : La moyenne des mesures au centre.

\bar{y}_t : La moyenne des résultats des essais.

λ : L'exposant du modèle de Fritz-Schlunder.

Z_j : La variable réelle.

$Z_{j \max}$: La variable réelle correspond au niveau supérieur.

$Z_{j \min}$: La variable réelle correspond au niveau inférieur.

Z_j^0 : La valeur réelle au centre du domaine.

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

β : Est lié à la chaleur de sorption (J/mol).

Δ : L'exposant du modèle de Toth.

ΔG : La variation d'énergie libre l'enthalpie (J/mol).

ΔH : La variation de l'enthalpie (J/mol).

ΔS : La variation de l'entropie (J/mol.k).

ΔZ_j : L'intervalle de variation.

ε : Le potentiel Polanyi.

Listes des figures :

Chapitre I

Figure I-1 : Le phénomène d'adsorption.....	7
Figure I-2 : Le mécanisme d'adsorption.....	9
Figure I-3 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	10
Figure I-4 : Schéma représentatif de la distribution de la taille des pores.....	20

Chapitre II

Figure II-1 : Le domaine de variation du facteur.....	26
Figure II-2 : L'effet d'un facteur.....	26
Figure II-3 : L'ensemble de réponses forme la surface de réponse (en vert)	27
Figure II-4 : Plan composite centré pour trois facteurs.....	34
Figure II-5 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.....	35

Chapitre III

Figure III-1 : Le diagramme de Pareto.....	45
Figure III-2 : Les diagrammes des résidus.....	46
Figure III-3 : Le diagramme des effets principaux.....	48
Figure III-4 : Le diagramme des effets d'interactions.....	49
Figure III-5 : Les diagrammes de contours.....	50
Figure III-6 : Les diagrammes des résidus.....	55
Figure III -7 : Le diagramme des effets des facteurs principaux.....	57
Figure III -8 : Le diagramme des effets des interactions.....	58
Figure III -9 : Les graphiques de contour.....	59

Liste des tableaux :

Chapitre I

Tableau I-1 : Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....8

Tableau I-2 : La répartition moyenne des pores dans le charbon actif.....21

Chapitre III

Tableau III-1 : La Nomenclature et structure du phénol38

Tableau III-2 : Les Propriétés physiques du phénol.....39

Tableau III-3 : La nomenclature et structure d'Evista.....41

Tableau III-4 : Le domaine d'étude des facteurs.....42

Tableau III-5 : La matrice d'expériences avec des facteurs codés et la réponse.....43

Tableau III-6 : La Signification des coefficients.....44

Tableau III-7 : L'analyse des variances du modèle.....47

Tableau III-8 : Le domaine d'étude du plan Box-Benhken.....52

Tableau III-9 : La matrice d'expériences avec des facteurs codés et la réponse.....52

Tableau III-10 : La signification des coefficients.....54

Tableau III-11 : L'analyse des variances du modèle corrigé.....56

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément fondamental au maintien de la vie, et indispensable à l'existence. Cette ressource est utilisée dans de nombreux secteurs notamment l'industrie, mais une fois utilisée l'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel, ce qui provoque la pollution aquatique.

Ces rejets qui sont souvent chargés de polluants organiques toxiques, peu ou non biodégradables présentent des risques sur la santé humaine et des nuisances pour l'environnement. Par conséquent, avant d'être rejetés, ces effluents doivent être traités afin de minimiser leur impact sur le milieu naturel. Pour cela, plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques sont utilisées tels que l'ozonation, l'osmose inverse, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques, la filtration sur membrane, l'adsorption, etc.

La plupart de ces techniques sont efficaces pour la dépollution des eaux, mais elles sont assez coûteuses. Parmi ces techniques, l'adsorption est largement la plus utilisée pour les nombreux avantages qu'elle représente, telles que la facilité de fonctionnement et la possibilité de réutiliser l'adsorbant après régénération. Par contre, son inconvénient majeur est le coût élevé du charbon actif qui est l'adsorbant couramment utilisé. Comme solution alternative, des adsorbants moins coûteux sont synthétisés à partir des déchets agricoles, industriels et autres.

Par ailleurs, l'efficacité du procédé d'adsorption dépend fortement des conditions opératoires comme la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant, le pH, la granulométrie de l'adsorbant, etc.

L'objectif de ce présent travail est de définir par la méthode de planification des expériences, les conditions opératoires optimales qui permettent de réaliser un taux d'adsorption maximale. Et aussi d'étudier les interactions des différents facteurs sur le rendement. Dans ce cadre, nous avons étudié, par un plan factoriel complet (PFC), l'adsorption du phénol et par un plan Box Behnken celui d'un produit pharmaceutique, l'Evista ([6-hydroxy-2-(4-hydroxyphényl)-1-benzothiophène-3-yl]-[4-(2-pipéridin-1-yléthoxy)phényl] méthanone), sur un des adsorbants de synthèse.

Le mémoire présenté est subdivisé en deux parties :

La première, c'est une synthèse bibliographique qui traite deux chapitres ; le premier comprend des généralités sur la pollution, le phénomène d'adsorption et les adsorbants et le deuxième sur la méthodologie de la planification des expériences.

La deuxième partie est expérimentale ; elle consiste à modéliser les résultats des procédés d'adsorption de deux polluants organiques à savoir le phénol et l'Evista.

On termine ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur la pollution des eaux

I- Généralités sur la pollution des eaux :

Introduction :

La pollution représente un sérieux problème d'actualité, elle affecte pratiquement tous les écosystèmes dont le milieu aquatique. Parmi les principaux polluants de l'eau on cite les polluants organiques (industriels et domestiques). Ces derniers sont persistants et toxiques, pour cela plusieurs méthodes de traitements ont été développées pour les éliminer.

Dans ce premier chapitre on abordera le phénomène de pollution d'eau et les méthodes de traitement des effluents pollués.

I-1 pollution des eaux :

1. Définition :

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau et qui en dégrade sa qualité. Elle inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement [1].

2. Sources de pollution organique des eaux :

On appelle pollution organique, tout rejet contenant des substances organiques. Les polluants organiques proviennent principalement :

- des rejets urbains résultant du traitement (les eaux usées des ménages, les activités domestiques, ...etc) ;
- des rejets agricoles (utilisation de pesticides et d'engrais organiques) ;
- des rejets industriels (industries chimiques) [2].

3. Méthodes de traitements :

En raison de problèmes de sécurité et d'environnement, et aussi de la toxicité des polluants organiques et leurs faibles biodégradabilités, il est très important de les collecter et de les éliminer. Il existe plusieurs méthodes de traitement qu'on peut classer comme méthodes destructives et non destructives [3,4].

a. Méthodes destructives :**1. Oxydation électrochimique indirecte :**

La technique d'électro-oxydation indirecte utilisant une forte concentration de chlorure peut oxyder efficacement de nombreux polluants organiques. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 généré électro-chimiquement peut également dégrader les polluants en appliquant un système cathode/anode approprié [3].

2. Oxydation électrochimique directe (oxydation anodique directe) :

L'électro-oxydation des polluants peut se produire directement sur les anodes en générant de l'oxygène actif adsorbé physiquement ou chimisorbé. Ces processus sont généralement appelés oxydation anodique ou oxydation directe. L'oxydation anodique n'a pas besoin d'ajouter une grande quantité de produits chimiques aux eaux usées ou d'alimenter les cathodes en O_2 [5].

3. Oxydation chimique :

Différents oxydants chimiques ont été signalés à être actifs dans l'oxydation totale des polluants organiques notamment le phénol. Les oxydants chimiques les plus utilisés sont l'ozone (O_3) et le réactif de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$).

L'ozone (O_3) dont les caractéristiques d'oxydant et de désinfecteur sont sans danger pour l'environnement, peut oxyder et bien éliminer efficacement le phénol et certains autres composés organiques présents dans les eaux usées par le processus d'oxydation chimique [6]. L'utilisation de l'ozone présente également certains inconvénients, ce qui limite son application. Parmi ceux-ci, on peut citer le coût élevé de sa production et sa faible solubilité dans l'eau [3].

L'application du réactif de Fenton comme oxydant pour le traitement des eaux usées est en principe intéressante, car le fer est un élément largement disponible et non toxique et le peroxyde d'hydrogène est facile à manipuler [7]. Le principal avantage de cette technique est la dégradation complète des contaminants en composés non toxiques (minéralisation) [8]. Par contre, parmi ses inconvénients, la génération de boues ferrugineuses et la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction [9].

4. Traitement biologique :

Le traitement biologique des eaux usées utilise de la matière vivante telle que des micro-organismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales, etc. Il existe deux types de traitement ; aérobie (en présence de O_2) et anaérobie (en absence de O_2).

Lors de la dégradation aérobie du phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique [9].

b. Méthodes non destructives :

1. Adsorption sur charbon actif :

L'adsorption sur charbon actif est l'une des méthodes les plus utilisées et efficaces pour le traitement des eaux usées. Le charbon actif est un adsorbant efficace pour les polluants organiques, le seul inconvénient est son coût élevé [10].

2. Extraction par solvant :

L'extraction par solvant est largement utilisée pour séparer les polluants des eaux, où plusieurs solvants organiques, tels que les hydrocarbures et les composés oxygénés, permettent cette extraction [5].

3. Procédés membranaires :

Une membrane est une barrière semi-perméable à travers laquelle seules des espèces chimiques sélectionnées peuvent diffuser [11]. Les procédés membranaires sont fiables et économiquement viables pour traiter les polluants organiques et présentent de nombreux avantages tels qu'une faible consommation d'énergie et des effluents de haute qualité [12].

I-2 adsorption :

1. Définition :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [13]. L'adsorption a lieu lorsque deux phases non miscibles sont apportées en contact direct, ce qui entraîne l'accumulation excessive à l'interface [14].

2. Types d'adsorption :

Selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface d'adsorbant, et en fonction de la valeur de l'énergie d'adsorption, l'adsorption peut être classée comme une adsorption physique (physisorption) ou une adsorption chimique (chimisorption).

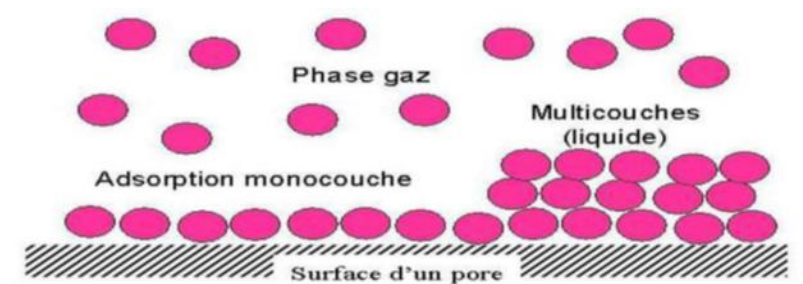


Figure I-1 : Le phénomène d'adsorption

a. Adsorption physique :

L'adsorption physique est causée par les forces de Van Der Waals (interactions dipôle-dipôle) qui sont des interactions relativement faibles. Elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol ; elle est généralement réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par le phénomène de diffusion, elle peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches [15, 16].

b. Adsorption chimique :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [17].

Le tableau suivant illustre quelques différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique [18] :

Tableau I-1 : Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
faible chaleur d'adsorption (inférieure à 20 kcal/mol)	chaleur d'adsorption élevée (entre 20 et 200 kcal/mol)
non spécifique	très spécifique
monocouche ou multicouche	monocouche
pas de dissociation des espèces adsorbées	peut impliquer une dissociation
seulement significative à des températures relativement basses	possible sur une large gamme de température
rapide	peut être lente
réversible	irréversible
pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation d'adsorbat puisse se produire	transfert d'électrons conduisant à la formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface

3. Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption est un processus de transfert de masse qui est largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances dans les fluides (gaz ou liquides). Le déroulement du processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes consécutives :

1. le transport de l'adsorbat de la phase liquide à la phase hydrodynamique (couche limite localisée autour de la particule d'adsorbant).
2. le transport à travers la couche limite jusqu'à la surface externe de l'adsorbant, appelée diffusion de film ou diffusion externe.
3. le transport à l'intérieur de la particule d'adsorbant (appelé diffusion intra-particulaire ou diffusion interne) par diffusion dans le liquide interstitiel (diffusion par les pores) et/ou par diffusion à l'état adsorbé le long de la surface interne (diffusion de surface).
4. l'interaction énergétique entre les molécules d'adsorbat et les sites d'adsorption finale [15].

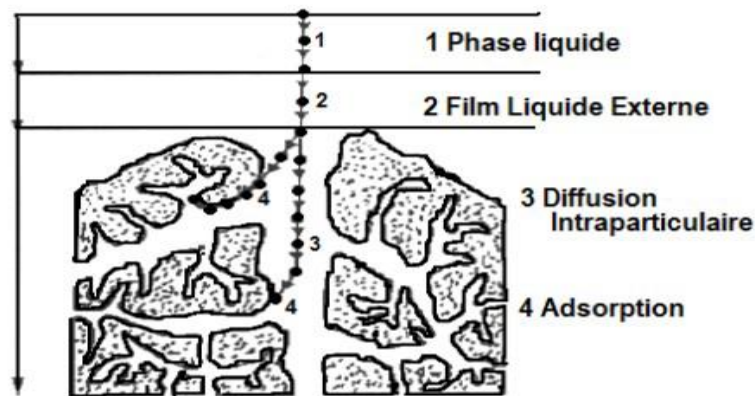


Figure I-2 : Le mécanisme d'adsorption.

4. Facteurs influençant l'adsorption :

a. La taille des particules :

La taille de la particule est un facteur important qui affecte la capacité de l'adsorption ; plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption augmente [19].

b. La quantité d'adsorbant :

Plus la masse d'adsorbant dans la solution est importante, plus le nombre de sites d'adsorption le sera aussi, et donc il y'aura une meilleure rétention [20].

c. La vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le transfert des molécules de soluté vers l'adsorbant [20].

d. La température :

La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'adsorption [20].

e. Le pH du milieu :

Le pH de la solution a un effet important sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats [21].

f. La force ionique :

Les eaux usées contiennent des ions inorganiques. L'adsorption des composés organiques peut être influencée par la variation de la force ionique de la solution [21].

g. Le temps de contact :

La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification de type d'adsorption [19].

5. Isothermes d'adsorption :

En phase liquide, on peut distinguer quatre types d'isothermes d'adsorption comme proposé par Giles et Coll en 1974 [22,23].

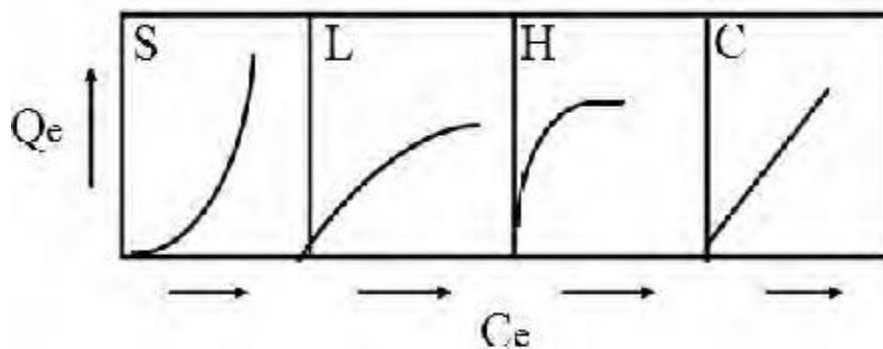


Figure I-3 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.

a. Isotherme de type S:

L'isotherme en S, dit de haute affinité, est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance en solution. Elle traduit généralement la présence d'interaction entre molécules dans la phase adsorbée (interactions latérales).

b. Isotherme de type L :

L'isotherme en L appelée aussi isotherme de Langmuir, est caractérisée par une pente qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est une adsorption sur site dans laquelle les interactions latérales sont négligeables. Dans le modèle de Langmuir, tous les sites sont supposés avoir la même énergie.

c. Isotherme de type H :

L'isotherme en H, dit de haute affinité, est une version extrême de la courbe L traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.

d. Isotherme de type C :

L'isotherme en C (linéaire), dit de partition constante, est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum de l'adsorption.

6. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Le processus d'adsorption à l'équilibre est décrit au moyen de quelques équations qui expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant. Ces équations sont appelées isothermes en raison de la dépendance de leurs paramètres à l'égard de la température, qui est l'un des facteurs les plus importants affectant l'adsorption. La capacité d'un adsorbant à l'équilibre est donnée par [24] :

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m/v} \quad (\text{I-1})$$

Où :

q_e : quantité de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

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

V : le volume de la solution (L).

Les principaux modèles d'isothermes d'adsorption utilisés sont donnés ci-dessous :

a. Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est la première adsorption développée théoriquement, son équation garde une position importante dans les théories de la physisorption et de la chimisorption [24]. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

- l'existence de sites définis d'adsorption.
- la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées [25].

L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (\text{I-2})$$

q_e : quantité maximale à l'équilibre de soluté utile pour couvrir la surface d'une monocouche (mg/g).

q_m : quantité maximale adsorbable (mg/g).

k_L : constante de Langmuir (L/mg).

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

Cette équation peut être linéarisée :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} c_e + \frac{1}{1+k_L c_e} \quad (\text{I-3})$$

Le facteur sans dimension R_L est la caractéristique essentielle de ce modèle ; un indicateur fiable de l'irréversibilité du type d'isotherme d'adsorption.

$$R_L = \frac{1}{1+k_L c_0} \quad (\text{I-4})$$

Si $R_L > 1$, l'isotherme est défavorable.

$R_L = 1$, l'isotherme est linéaire.

$0 < R_L < 1$, l'isotherme est favorable.

b. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich a été proposée par Baedeker en 1895 comme une équation empirique. Cette équation est connue dans la littérature sous le nom de L'équation de Freundlich, parce qu'il lui accordait une grande importance et a popularisé son utilisation [26].

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par

une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption. Ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées [25] et traduit bien l'adsorption par un solide d'une espèce chimique en solution [27]. Il donne habituellement une meilleure adéquation et peut être exprimé comme suit :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

K_F (L/g), et n sont les constantes de Freundlich.

K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

Pour un bon adsorbant, $1 < n < 10$, et une valeur plus élevée de n indique une meilleure adsorption et la formation d'une liaison assez forte entre l'adsorbant et l'adsorbant.

- La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{log } k_F \quad (\text{I-6})$$

La valeur de $1/n$ indique que [28] :

- Lorsque $1/n = 1$, l'adsorption est linéaire.
- Lorsque $1/n < 1$, cela signifie que le processus d'adsorption est chimique.
- Lorsque $1/n > 1$, le processus d'adsorption physique est favorable.
- Lorsque la valeur est proche de 0 implique que l'adsorbant est de surface hétérogène.

c. Modèle de Tempkin :

En 1940 Tempkin et Pyzhev proposent un modèle qui tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbant. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [29].

L'isotherme de Tempkin a généralement été appliquée sous la forme suivante [21]:

$$q_e = \beta \ln (k_T + C_e) \quad (\text{I-7})$$

Où : $\beta = \frac{-RT}{\Delta H^\circ}$ (I-8)

Et:

β : est lié à la chaleur de sorption (J/mol).

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K).

T : la température absolue (K).

K_T : est la constante de liaison à l'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg).

d. Modèle de Firtz Schlunder :

L'isotherme de Fritz-Schlunder (1974) est à quatre paramètres et se compose des isothermes de Langmuir et de Freundlich [28]. Cette isotherme a la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m k_{FS} c_e}{1 + q_m c_e^{\lambda}} \quad (\text{I-9})$$

Où :

K_{FS} : est la constante d'équilibre de Fritz-Schlunder (L/mg).

λ : est l'exposant du modèle de Fritz-Schlunder.

e. Modèle de Radke-Prausnitz :

Le modèle isotherme de Radke-Prausnitz (Radke et Prausnitz, 1972) peut être exprimé comme suit :

$$q_e = \frac{q_m k_{rp} c_e}{1 + (k_{rp} c_e)^{\alpha}} \quad (\text{I-10})$$

Où : K_{rp} est la constante du modèle de Radke-Prausnitz et α l'exposant du modèle.

Il représente le modèle de Langmuir pour $\alpha = 1$ et le modèle d'Henry pour $\alpha = 0$ [24].

f. Modèle de Toth :

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour réduire l'erreur entre les données expérimentales et les valeurs prédites des données d'adsorption à l'équilibre.

L'isotherme de Toth est dérivée de la théorie du potentiel et elle est applicable à l'adsorption hétérogène. Elle suppose une distribution d'énergie quasi-gaussienne. La plupart des sites ont une énergie d'adsorption inférieure à l'énergie d'adsorption maximale [30].

Le modèle Toth peut être représenté comme :

$$q_e = \frac{q_m k_{Th} c_e}{(1 + k_{Th} c_e)^\Delta} \quad (\text{I-11})$$

Où :

K_{Th} : est la constante du modèle Toth.

Δ : est l'exposant du modèle.

Pour $\Delta = 1$, cette isotherme se réduit à l'isotherme de Langmuir.

g. Modèle de Dubnin-Radushkevich :

Le modèle isotherme de Dubnin-Radushkevich (R-D), contrairement à l'isotherme de Langmuir, ne suppose pas une surface homogène et un potentiel d'adsorption constant [28]. Cette isotherme est souvent utilisée pour estimer la caractéristique de la porosité et de l'énergie libre apparente d'adsorption, le modèle peut être donné par :

$$q_e = q_m \exp(-D\varepsilon^2) \quad (\text{I-12})$$

ε : ici est connu sous le nom de potentiel de Polanyi. Et son expression est :

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{c_e} \right] \quad (\text{I-13})$$

Où R : est la constante du gaz.

T : est la température absolue.

D (mol^2/kJ^2) : une constante donnée par l'équation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2D}} \quad (\text{I-14})$$

E : l'énergie libre moyenne d'adsorption par une molécule d'adsorbant en (kJ/mol).

7. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique des réactions est importante pour avoir des informations sur les mécanismes de réaction dans le processus d'adsorption. L'analyse cinétique permet également de contrôler les mécanismes du processus tels que la réaction chimique, le transfert de masse et le contrôle de la diffusion. De nombreuses tentatives ont été faites en formulant une expression générale pour décrire la cinétique de l'adsorption [31].

a. Modèle de pseudo premier ordre :

En 1898 Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante [32] :

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

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 du modèle de premier ordre (min^{-1}).

Après intégration et application des conditions aux limites $t = 0$ et $q_t = 0$ à $t = t$ et $q_t = q_e$ à l'équilibre, l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{I-16})$$

La valeur de k_1 peut être déterminée à partir de la pente du tracé du $\ln (q_e - q_t) = f(t)$.

Avec :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e - k_1 t) \quad (\text{I-17})$$

b. Modèle de pseudo second ordre :

Le modèle cinétique de pseudo second ordre est proposé par Ho et Mac-Kay, une forme linéaire de cette équation a été exprimée par [33] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I-19})$$

Où :

K_2 est la constante du modèle de pseudo-second ordre (min^{-1}).

Après intégration et application des mêmes conditions aux limites $t = 0$ et $q_t = 0$ à $t = t$ et $q_t = q_e$ à l'équilibre, l'équation devient :

$$q_t = \frac{q_e^2 - k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{I-20})$$

Elle s'écrit sous la forme linéaire comme suit :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{I-21})$$

La représentation de $\frac{1}{q_e - q_t} = f(t)$ est une droite ; elle permet de déterminer la constante de vitesse K_2 [29].

c. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Outre l'adsorption à la surface extérieure de l'adsorbant, il existe également une possibilité de diffusion intra-particulaire qui est généralement un processus lent. La diffusion intra-particulaire peut être étudiée en utilisant le modèle proposé par Weber et Morris donné par [24] :

$$q_t = k_{ip} \sqrt{t} + I \quad (\text{I-22})$$

Où :

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

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

Plus la valeur de I est grande, plus l'effet de la couche limite est important.

Le tracé de q_t en fonction de \sqrt{t} donne la constante de vitesse k_{ip} (c'est la pente de la droite).

8. Thermodynamique d'adsorption :

L'étude thermodynamique est réalisée dans le but de déterminer la spontanéité du processus et sa nature (exothermique ou endothermique). Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre sont [34,35]:

- l'enthalpie libre standard ΔG .
- l'enthalpie standard ΔH .
- l'entropie standard ΔS .

Elles sont exprimées par les équations suivantes :

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T)} - T \Delta S_{(T)} \quad (\text{I-23})$$

Avec :

T : température absolue. ; ΔH : variation de l'enthalpie (J/mol).

ΔS : Variation de l'entropie (J/mol.k).

L'enthalpie libre standard est exprimée par la relation :

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G^0 - RT \ln K_d \quad (\text{I-24})$$

À l'équilibre : $\Delta G^0 = 0$

Donc: $\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{I-25})$

Sachant que: $\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{I-26})$

Et $K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{I-27})$

K_d : est la constante de distribution (en L/g).

L'adsorption est un processus spontané, où une diminution de l'énergie libre de Gibbs est observée ($\Delta G < 0$) [34]. Par conséquent, l'ensemble du système subit une diminution de l'entropie pendant l'adsorption ($\Delta S < 0$).

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$: l'adsorption est un processus exothermique. Par conséquent, il est favorisé par une diminution de la température [35].

I-3 les adsorbants :

1. Caractéristiques des adsorbants :

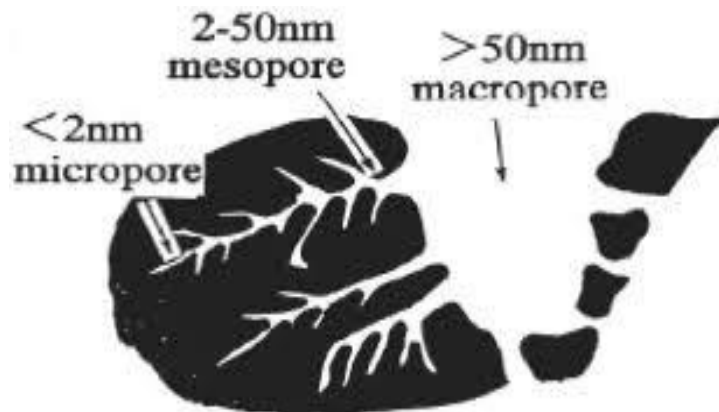
Un adsorbant est dit efficace dans un procédé de séparation s'il possède les qualités ci-dessous [36] :

- Surface spécifique élevée,
- Volume poreux important,
- Riche en fonctions de surface,
- Sélectivité élevée,
- Propriétés mécanique et cinétique intéressantes,
- Peu coûteux,
- Facilement régénérable et réutilisable.

Il existe plusieurs adsorbants naturels ou synthétiques. Leurs capacités d'adsorption sont liées à leurs structures qu'on peut caractériser par les critères suivants :

- La surface spécifique désignée par S , mesurée en $[m^2/g]$, qui est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse, la surface interne est uniquement la surface des parois des micropores [13].
- Le volume microporeux, désigné par W^{MP} , mesuré en $[cm^3/g]$ et le volume poreux, désigné par W , qui est la somme des volumes microporeux et mésoporeux de l'adsorbant, mesuré en $[cm^3/g]$ [35].
- La distribution de la taille des pores (la porosité). Selon la classification de l'IUPAC, la taille des pores est classée en trois catégories :
 - Les macropores ont un "diamètre" supérieur à 50 nm.
 - Les mésopores ou pores de transition, ont un "diamètre" compris entre 2 et 50 nm.

- Les micropores ont un "diamètre" inférieur à 2 nm.



figureI-4 : Schéma représentatif de la distribution de la taille des pores.

Tous les adsorbants utiles ont des micropores, ces derniers augmentent leurs capacités d'adsorption [36].

2. Types d'adsorbants :

a. Les Adsorbants industriels :

Il existe de nombreux matériaux utilisés comme adsorbants pour des besoins industriels les plus utilisés sont :

1. Le charbon actif :

Le charbon actif est un terme qui comprend une large gamme de matériaux carbonés amorphes qui présentent un degré élevé de porosité et une surface interparticulaire étendue. Ils sont obtenus par combustion, combustion partielle ou décomposition thermique de diverses substances carbonées.

Le carbone est le principal constituant des charbons actifs et présent à hauteur de 85 à 95%. En outre, les charbons actifs contiennent d'autres éléments tels que l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène. Ils ont une structure microcristalline, elle diffère de celle du graphite en ce qui concerne l'espacement entre les couches et l'orientation des couches de microcristallite, qui est moins ordonnée dans les charbons actifs [37].

Les charbons actifs sont caractérisés par une grande surface comprise entre 300 et 2500 m²/g, principalement contenue dans des micropores qui ont un diamètre effectif inférieur à 2

nm. Les charbons actifs ont une densité relativement faible (moins de 2 g/cm^3) et un faible degré de graphitisation [38].

Tableau I-2 : La répartition moyenne des pores dans le charbon actif [39].

Propriété/taille des pores	micropores	mésopores	macropores
Dimensions (Å)	< à quelques dizaines	Intermédiaires	> à 1000
Volume (cm^3/g)	0,1 à 0,5	0,02 à 0,1	0,2 à 0,5
Surface (m^2/g)	plusieurs centaines	20 à 50	0,6 à 1,3

2. Le gel de silice :

Les adsorbants à base de gel de silice de commerce sont mésoporeux. Le gel de silice peut être formé par deux voies : la polymérisation de l'acide silicique, et l'agrégation de particules de silice colloïdale.

Le gel de silice est amorphe ; le gel de densité régulière a une surface de $750\text{-}850 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre moyen des pores de $22\text{-}26 \text{ Å}$, alors que les valeurs respectives pour la faible densité sont de $300\text{-}350 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $100\text{-}150 \text{ Å}$ [40].

3. Les zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins d'éléments alcalins ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium et le calcium. Ce sont des minéraux silicatés poreux naturels et qui peuvent également être produits synthétiquement et sont représentés par leur composition chimique ; $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$.

Les propriétés d'adsorption intéressantes des zéolithes résultent de leurs capacités d'échange d'ions, leurs structures tridimensionnelles possèdent de grands canaux contenant des sites chargés négativement résultant du remplacement des ions Al^{3+} par des Si^{4+} dans les tétraèdres [41].

4. L'alumine activée :

L'alumine activée est une forme poreuse à haute surface d'oxyde d'aluminium. Elle est extrêmement poreuse et partiellement hydratée de formule $Al_2O_3 \cdot n(H_2O)$ [42].

Leurs surfaces sont comprises entre 250 et 350 m²/g [37]. La production commerciale d'alumine activée est réalisée par déshydratation thermique ou activation du trihydrate d'aluminium, Al(OH)₃. Les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [43].

5. L'argile :

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [44]. Les argiles présentent des capacités d'échange cationique élevées et une sélectivité importante pour les métaux lourds. Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules [45].

Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'étude des argiles. Cet intérêt se justifie par leur abondance dans la nature et l'importance des surfaces qu'elles développent ainsi que leur bas prix.

b. Les bioadsorbants :

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les polluants des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants industriels coûteux. Comme bioadsorbant on peut citer : la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres des palmiers, le bois ou encore la sciure de bois, les coquilles d'amandes, les noyaux d'abricot et de pêche, la coque de la noix de coco, etc... [46].

Chapitre II

Plans d'expériences

II- Plans d'expériences :

Introduction :

La méthode des plans d'expériences a été initialement développée et mis en pratique par le mathématicien Ronald A. Fisher, au début des années 20 (en 1925), dans le cadre des études agronomiques. Elle a pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne. La grande nouveauté de la méthode des plans d'expériences est qu'elle propose une expérimentation factorielle, c'est-à-dire que tous les facteurs varient simultanément.

Les plans d'expérience sont de plus en plus utilisés, sont applicable à de nombreuses disciplines (physique, chimie, biologie, médecine, agronomie, sociologie, ...etc.) et à toutes les industries.

II-1 Généralités sur la planification d'expériences :

1. Définition :

Un plan d'expérience peut être défini comme une suite d'essais organisés de manière à déterminer en un minimum d'essais et avec un maximum de précision l'influence des paramètres étudiés sur une réponse [47].

2. Principe :

Contrairement à la méthode classique où on fait varier un seul facteur et la fixation des autres, l'analyse par plans d'expériences permet la variation de tous les facteurs à la fois. Cette méthodologie offre de nombreux avantages entre autres [48] :

- La diminution du nombre d'essais.
- Le nombre de facteurs étudiés important.
- La détection des interactions entre les différents facteurs.
- La meilleure précision.
- La modélisation des réponses étudiées.
- L'optimisation.

3. Démarche :

Pour réaliser un plan d'expérience, il faut procéder comme suit [47]:

- Formuler le problème étudié.
- Fixer les objectifs.
- Faire la synthèse des connaissances.
- Définir les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence, la réponse, et le domaine expérimental.
- Etablir un plan d'expérimentation.
- Effectuer les expériences.
- Analyse des résultats et en déduire les réponses.

II -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 [49].

1. Facteur :

On qualifie de facteur toute variable, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion classique de variable et celle de facteur tient dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté [50].

a. Niveau d'un facteur :

On appelle niveau la valeur associée à chaque facteur pour réaliser un essai.

La valeur maximale est dite niveau haut, elle est notée (+1) et la valeur minimale est dite niveau bas, elle est notée (-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 du facteur ou plus simplement le domaine du facteur [51]. Le regroupement des domaines des facteurs définit le domaine d'étude.

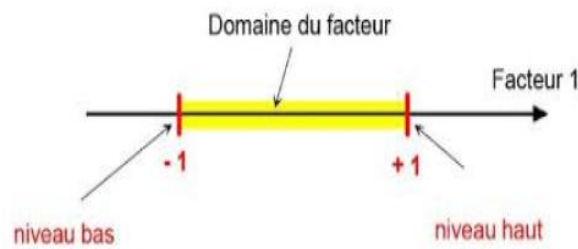


Figure II-1 : Le domaine de variation du facteur.

b. Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur A sur la réponse y s'obtient en comparant les valeurs prises par y quand le facteur A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs :

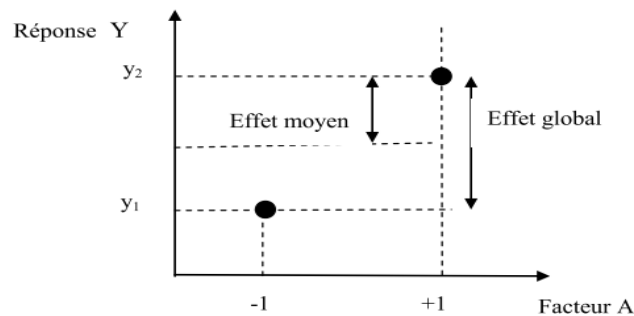


Figure II-2 : L'effet d'un facteur.

2. Réponse :

La réponse est la grandeur obtenue pour chaque expérience réalisée lorsqu'on fait varier les facteurs étudiés, $y = f(x_i)$ avec ; y : est la réponse, et x_i : les facteurs étudiés [52].

II-3 surface 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 [49].

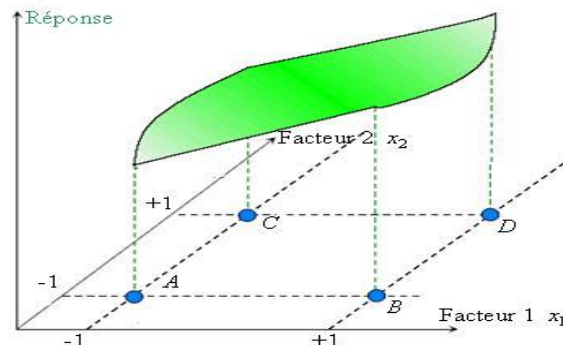


Figure II-3 : L'ensemble de réponses forment la surface de réponse (en vert).

II -4 Modélisation :

Après identification des facteurs influençant la réponse, on cherche l'équation permettant de décrire les variations de la réponse en fonction des facteurs [53].

L'équation de modélisation s'écrit sous la forme :

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

y : la réponse.

$f(x_1, x_2, \dots, x_n)$: fonction continue par rapport au x_i .

x_1, x_2, \dots, x_n : désigne les facteurs expérimentaux.

ε : terme d'erreur aléatoire.

1. Analyse de régression sous forme matricielle :

Le modèle de régression sous forme matricielle est l'outil statistique le plus mis en œuvre pour calculer les coefficients de l'équation suivante [54]:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \quad (\text{II-2})$$

L'écriture matricielle de cette équation est :

$$Y = A * X \quad (\text{II-3})$$

- Le vecteur des réponses Y :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (\text{II-4})$$

- Le vecteur des coefficients A :

$$A = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \quad (\text{II-5})$$

- La matrice des expériences X :

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & & x_{k2} \\ & & & \vdots \\ x_{0N} & x_{1N} & & x_{kN} \end{bmatrix} \quad (\text{II-6})$$

- le modèle matriciel s'écrit :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & & x_{k2} \\ & & & \vdots \\ x_{0N} & x_{1N} & & x_{kN} \end{bmatrix} \quad (\text{II-7})$$

L'écriture matricielle (II-7) permet d'avoir un système d'équations normales destinées à déterminer les coefficients (a_0, a_1, \dots, a_n).

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N x_{0i} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{0i}^2 + a_1 \sum_{i=1}^N x_{0i} x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{0i} x_{ki} \\ \sum_{i=1}^N x_{1i} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{1i} x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^N x_{1i}^2 + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{1i} x_{ki} \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ki} y_i = a_0 \sum_{i=1}^N x_{ki} x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^N x_{ki} x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{ki}^2$$

L'équation (II-8) peut également s'écrire sous la forme suivante :

$${}^tX^*Y = ({}^tX^*X) * A \tag{II-9}$$

tX : est la transposé de X

$({}^tX^*X)$: la matrice des variances.

$${}^tX^*X = \begin{bmatrix} \sum x_{0i}^2 & \sum x_{0i}x_{1i} \dots & \sum x_{0i}x_{ki} \\ \sum x_{1i}x_{0i} & \sum x_{1i}^2 \dots & \sum x_{1i}x_{ki} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum x_{ki}x_{0i} & \sum x_{ki}x_{1i} \dots & \sum x_{ki}^2 \end{bmatrix} \tag{II-10}$$

${}^tX^*Y$: matrice colonne :

$${}^tX^*Y = \begin{bmatrix} \sum x_{0i}y_{0i} \\ \sum x_{1i}y_{0i} \\ \vdots \\ \sum x_{ki}y_{ki} \end{bmatrix} \tag{II-11}$$

Le vecteur solution des coefficients A (matrice de dispersion), s'obtient à partir du produit :

$$A = ({}^tX^*X)^{-1} * {}^tX^*Y \tag{II-12}$$

$({}^tX^*X)^{-1}$ est la matrice inverse de $({}^tX^*X)$.

2. Les variables codées :

Le codage des facteurs est le moyen d'exprimer la variation des facteurs en dehors de toute unité et de pouvoir ainsi comparer leurs effets [55].

À chaque variable réelle Z_j est associée une variable codée X_j , $Z_{j \min}$ correspond au niveau (-1) et $Z_{j \max}$ correspond au niveau (+1).

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est :

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad j=1,2,\dots,k \tag{II-13}$$

Avec : $Z_j^0 = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \tag{II-14}$

et : $\Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2} \tag{II-15}$

II -5 plans factoriels complets à deux niveaux :

Les plans factoriels (PF) issus des travaux de R.A. Fisher sont les plus utilisés car sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre [56]. Pour les plans factoriels complets (PFC) à deux niveaux, chaque facteur prend deux valeurs, une valeur inférieure notée (-1) et une valeur supérieure notée (+1) [57].

Ces plans ont l'avantage de conduire à des interprétations simples en termes d'effets principaux et d'interactions, et une modélisation mathématique immédiate. Par conséquent, ils ont l'inconvénient d'introduire pour plus de deux facteurs un nombre d'essais élevé [58].

Le nombre d'essais N est : $N = 2^k$ (k : le nombre de facteurs).

1. Détermination de l'équation du modèle :

Le modèle mathématique associé aux plans factoriels complets est un polynôme du premier ou du deuxième degré.

a. Modèle linéaire (du premier degré) :

Sans interactions : les interactions qui peuvent exister entre les facteurs ne sont pas prises en compte. L'équation du modèle est donnée par :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i \quad (\text{II-16})$$

Avec interaction : les interactions entre les facteurs sont prises en compte. Dans ce cas l'équation du modèle est donnée par :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j \quad (\text{II-17})$$

b. Modèle quadratique (du deuxième degré) :

Ce modèle est formé à partir du modèle linéaire auquel sont ajoutés des termes quadratiques. L'équation de ce modèle est :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 \quad (\text{II-18})$$

$$\text{avec :} \quad a_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} y_i \quad (\text{II-19})$$

2. ANOVA et Validation du modèle :

Une fois les coefficients et le modèle sont identifiés, il est recommandé de s'assurer de la validité du modèle obtenu. Le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la

variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression ou au modèle utilisé, et une composante résiduelle ; la première sera testée par rapport à la deuxième [59].

a. Vérification de la signification des coefficients (test de Student) :

Un coefficient est dit significatif s'il est pour un risque donné significativement différent de zéro, on utilise le test de student (**test t**) [60].

On testera donc l'hypothèse : $H_0 : (a_i=0)$ contre l'hypothèse $H_1 : (a_i \neq 0)$.

- Cas où chaque essai est répété m fois :

$$\text{La moyenne des résultats des essais : } \bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i=1,2,\dots,N \quad \text{(II-20)}$$

$$\text{La variance de sondage : } s_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i=1,2,\dots,N \quad \text{(II-21)}$$

N : le nombre d'expériences.

$$\text{La variance de reproductibilité : } s_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N} \quad \text{(II-22)}$$

Pour $f = N(m-1)$: degré de liberté.

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

$$\text{La variance de reproductibilité : } s_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad \text{(II-23)}$$

Pour $f = n_0 - 1$: degré de liberté.

y_i : résultats au centre.

$$\bar{y}_0 : \text{Moyenne des mesures au centre ; } \bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad \text{(II-24)}$$

$$\text{Pour vérifier la signification des coefficients, on calcule : } t_i = \frac{|a_i|}{s_{ai}} \quad \text{(II-25)}$$

$$\text{Avec : } s_{ai} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{N}} \quad \text{(II-26)}$$

a_i : le $i^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.

s_{ai} : l'écart quadratique moyen.

On utilise la table de student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degré de liberté f . La signification des coefficients peut être vérifié selon :

- Si $t_i > t_\alpha(f)$: le coefficient a_i est significativement différent de zéro (on rejette H_0 au risque accepté).
- Si $t_i < t_\alpha(f)$: le coefficient a_i est non significatif, (on accepte H_0 au risque accepté).

Si l'hypothèse H_0 est accepté (le coefficient a_i n'est pas différent de 0 au risque α), donc la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

b. Validation du modèle (test de Fisher) :

- Recherche de biais :

L'absence de biais peut être vérifiée par le test de Fisher Snedecor donné par [61] :

$$F = \frac{s_{rés}^2}{s_{rep}^2} \quad (\text{II-27})$$

avec :

$$s_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-P} \quad (\text{II-28})$$

$s_{rés}^2$: la variance résiduelle ; (N-P) : degré de liberté. ;

P : nombre de coefficients significatifs ; y_i : réponse expérimentale ;

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

- Si $F < F_\alpha(f_1, f_2)$: le modèle est sans biais.

$F_\alpha(f_1, f_2)$: valeur tabulée pour les nombre de degrés de liberté $f_1 = N-P$ et $f_2 = n_0 - 1$.

- Validation de l'équation de régression :

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher [60] :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (P-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-P)} \quad (\text{II-29})$$

\bar{y} : est la moyenne de toutes les mesures : $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$ (II-30)

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

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$: Somme des carrés des résidus (SSE).

La somme des carrés des écarts totaux SST est donnée par :

$$SST = SSR + SSE = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 .$$

- Si $F > F_\alpha(f_1, f_2)$: le modèle est adéquat.

$F_\alpha(f_1, f_2)$: valeur tabulée pour les nombres de degrés de liberté $f_1 = P - 1$ et $f_2 = N - P$.

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_1, f_2) , plus l'équation de régression est efficiente.

c. Le coefficient de détermination R^2 (de corrélation ou d'explication) :

Pour évaluer le degré d'explication du modèle par rapport aux réponses mesurées on établit le rapport :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} = \frac{SSR}{SST} \quad (\text{II-31})$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II-32})$$

R^2 est utilisé comme mesure d'ajustement du modèle. Il donne une indication sur la qualité de l'ajustement ; sa valeur varie entre 0 et 1. Des valeurs de R^2 proche de 1 correspondent à un meilleur ajustement.

Plus on ajoute de facteurs, plus le R^2 augmente, même si les nouveaux facteurs sont très reliés à la réponse, tout dépend du nombre de résultats et du modèle choisi. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient $R^2_{\text{ajusté}}$ [62].

$$R^2_{\text{ajusté}} = \overline{R^2} = R^2 - (1 - R^2) \frac{(1-1)}{(N-1)} \quad (\text{II-33})$$

3. Analyse des résidus :

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée, l'analyse des résidus constitue une étape primordiale de la régression linéaire. Cette étape est essentiellement fondée sur des méthodes graphiques, elle consiste à porter les résidus en

fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs, ces graphes permettront de vérifier l'ajustement global et de détecter des différences significatives entre les valeurs observées et les valeurs prédites [63].

II - 6 Les plans composites centrés :

Les plans composites centrés (PCC) consistent à réaliser les essais d'un plan factoriel (complet ou fractionnaire), complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile. Ils 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 [58, 64].

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de :

- les points aux sommets (points du plan factoriel) : $N_f = 2^k$.
- les points au centre du domaine d'étude : N_0 .
- les points axiaux α (en étoiles) à une distance α du centre du domaine : $N_\alpha = 2k$.

$$N = N_f + N_0 + N_\alpha$$

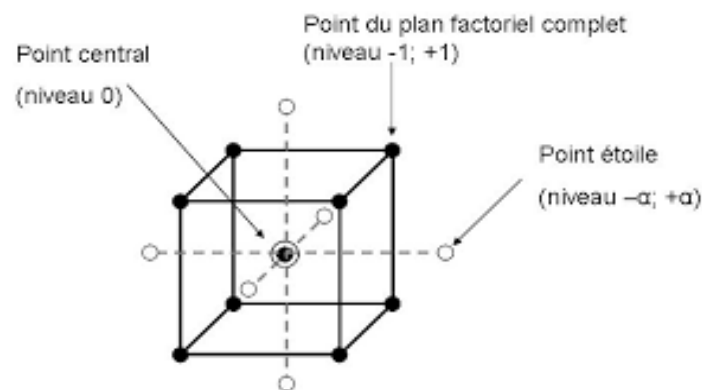


Figure II-4 : Le plan composite centré pour trois facteurs.

Les (PCC) ont l'avantage de nécessiter moins d'essais que les (PFC), et aussi de pouvoir mener les expériences séquentiellement. Mais, cependant ils présentent l'inconvénient d'exiger cinq niveaux différents ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$) pour chacun des facteurs au lieu de trois (-1 , 0 , $+1$) dans les (PFC) [58, 64].

1. Les plans Box-Behnken:

Les plans Box-Behnken sont une classe des (PCC) où tous les facteurs ont trois niveaux : $-1, 0$ et $+1$. Ces plans sont formés en combinant des factoriels 2^k avec des plans en blocs incomplets.

L'avantage des plans Box-Behnken est de nécessiter moins d'essais que les (PCC).

Le nombre d'expériences N est donné par : $N=2k(k-1) + C_0$

Où : k est le nombre de facteurs,

C_0 le nombre de points centraux [65].

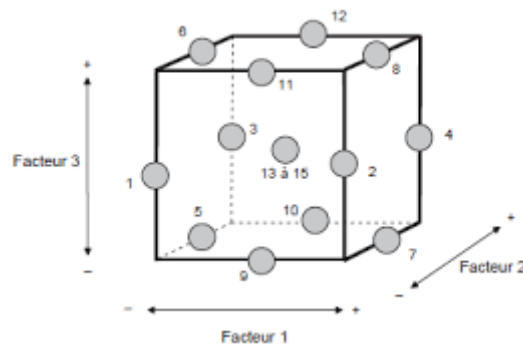


Figure II-5 : Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

2. Modèle mathématique :

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites centrés est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve en général que les interactions d'ordre deux, l'équation du modèle peut s'écrire [50] :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_{ii}^2 + \varepsilon \quad (\text{II-34})$$

3. Critères d'optimalité :

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

a. Critère d'isovariance par rotation :

Pour qu'un plan composite satisfasse le critère d'isovariance par rotation, il faut placer les points en étoiles à une distance égale à [49] :

$$\alpha = N_f^{1/4} \quad (\text{II-35})$$

b. Critère de quasi orthogonalité :

Le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $[\text{X}^*\text{X}]^{-1}$ est diagonale, et cela n'est pas possible dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne est une sous matrice diagonale.

Pour que les coefficients répondent au critère de quasi orthogonalité il faut choisir α tel que [48] :

$$\alpha = N_f \left(\frac{(\sqrt{N_0 + N_f + N_\alpha} - \sqrt{N_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{II-36})$$

c. Critère de précision uniforme :

Elle est obtenue lorsque la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine, son intérêt est d'assurer une même précision prédite sur tout le domaine [66].

II -7 Optimisation :

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à déterminer les conditions expérimentales (les valeurs prises par les facteurs influents) permettant d'obtenir le meilleur résultat pour la réponse mesurée [53].

Il existe plusieurs méthodes pour ce faire on cite

1. L'étude des courbes isoréponses :

Les courbes d'isoréponses sont les projections sur le plan $[\text{OX}_1\text{X}_2]$ de la surface de réponse représentant la variation de y en fonction des facteurs X_1 et X_2 dans l'espace à trois dimensions [53].

2. L'outil optimisation des réponses :

L'identification de la combinaison optimale est basée sur la fonction de désirabilité proposée dans de nombreux logiciels de plans d'expériences, comme (Minitab 17). La valeur de la désirabilité varie en fonction des niveaux de facteurs, dans l'intervalle $[0,1]$. La valeur 1 correspond à une satisfaction maximale et la valeur 0 correspond à un refus complet [67].

Chapitre III

Partie expérimentale

III- Partie expérimentale :

Le travail présenté dans cette partie du mémoire concerne la modélisation des processus d'adsorption des polluants organiques sur des adsorbants de synthèse. Le but étant d'optimiser l'adsorption du phénol et d'Evista (produit pharmaceutique). Pour réaliser cette modélisation, nous avons opté pour la méthode des plans d'expériences. Cette méthode permet notamment d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir les différents paramètres qui affectent le processus d'adsorption.

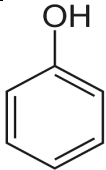
Avant de passer à la modélisation, nous fournissons un aperçu bibliographique sur le phénol et le produit pharmaceutique

Le phénol :

Le phénol est un dérivé du benzène, solide, cristallin et incolore. Il a une odeur âcre caractéristique et un goût brûlant prononcé, soluble dans l'eau et les solvants organiques [68, 69].

Sa formule chimique développée, sa structure et ses différentes appellations sont données dans le tableau ci-dessous [70]:

Tableau III-1 : La nomenclature et structure du phénol

Formule chimique	C_6H_5OH
structure	
Nom chimique	Phénol
Nom commercial ou semblable	Benzène, Hydroxybenzène, Hydrate de phényle, Acide carbolique.

1. Propriétés physiques et chimiques du phénol :

a. Propriétés chimiques :

Le phénol peut réagir avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances telles que le formaldéhyde, le chlorure d'aluminium, le nitrobenzène, le nitrate de sodium, le 1,3-butadiène, peut être violente. À chaud, le phénol liquide attaque certains métaux comme le plomb, le zinc, l'aluminium ainsi que certains plastiques [71].

b. Propriétés physiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide cristallin incolore, en présence d'impuretés, d'eau ou de lumière le phénol se teinte en rose ou rouge. Les propriétés physiques du phénol sont rassemblées dans le tableau suivant [71,72] :

Tableau III-2 : Les propriétés physiques du phénol.

Propriété	Valeur /description
Couleur	Incolore à blanc
Etat physique	Solide
Masse molaire	94,11 g/mol
Solubilité	- dans l'eau : 6,6 mg/100ml - dans le benzène : 8,3 mg/100ml - très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, le glycérol et le pétrole
Densité (D^{20})	1,07
pka	9,99 à 20°C
Densité de vapeur	3,24
Point de fusion	40,9°C
Point d'ébullition	181,8°C
Pression de vapeur	- à 20°C : 0,2 hPa - à 50°C : 3,5 hPa - à 100°C : 54 hPa
Viscosité	3,44 mPa.S

2. Utilisation:

Le phénol est un produit chimique industriel répandu et largement utilisé dans différents domaines, comme [68, 73] :

- l'industrie des matières plastiques, du pétrole, du cuir, du papier, des colorants, des textiles et des antiseptiques.
- quelques applications médicales limitées notamment comme désinfectant général, les lotions, les bains de bouches ...etc., aussi, utilisé dans une moindre mesure dans les produits cosmétiques tels que le parfum et le savon.

3. Toxicité :

Le phénol est un composé toxique, qui est facilement absorbé par la peau, les voies respiratoire et digestives. Il est considéré comme un polluant prioritaire en raison de sa présence dans l'eau. L'exposition répétée au phénol se caractérise par des troubles digestifs, cutanés et neurologiques (parfois sévères peuvent être associés à des troubles respiratoires et des atteintes hépatiques et rénales retardées) [69,73].

4. Normes de rejet:

Les normes de rejets, varient selon les pays et des industries. L'agence Américaine de protection de l'environnement (AAPE) a fixé le seuil de phénol à moins de 1 ppb (partie par milliard) dans les eaux de surface [6].

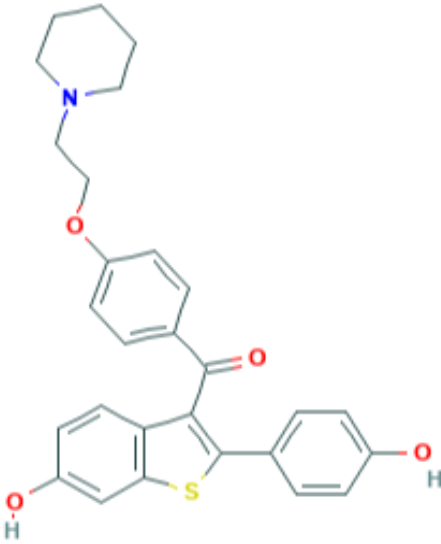
L'Evista :

Evista est un produit pharmaceutique utilisé dans le cadre de traitements hormonaux de substitution, utile à la prévention et traitement de l'ostéoporose et inhibition d'activité du cancer. Il a été testé récemment comme un antiviral dans le traitement du corona virus Covid 19 [74].

Après administration, Evista est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées ce qui contamine l'environnement.

Nomenclature et structure :

Tableau III-3 : La Nomenclature et structure d'Evista.

Formule brute	$C_{28}H_{27}NO_4S$
Nom UIPAC	[6-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-1-benzothiophen-3-yl]-[4-(2-piperidin-1-ylethoxy) phenyl] methanone
Masse molaire	473,584 g/mol
structure	

III-1 Modélisation du processus d'adsorption du phénol sur charbon actif :

Cette étude concerne la modélisation des résultats d'adsorption du phénol sur un charbon actif préparé, par activation chimique, à partir du marc du café.

L'adsorption dépend de plusieurs paramètres comme la concentration initiale de l'adsorbat, le diamètre des particules de l'adsorbant; le temps de contact ; la température ; la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation et le pH de la solution.

Les paramètres choisis pour cette étude sont la concentration initiale de la solution en phénol, la granulométrie et la masse du charbon actif. C'est donc ces paramètres qui seront pris en compte pour l'établissement du modèle.

1. Description des expériences :

Des expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur agité fermé. On ajoute le charbon actif dans 50 ml de solution en phénol [600 mg/L], le pH, la température et la vitesse d'agitation étant fixés au préalable à respectivement, 3, 37°C et 200 tr/min.

Les expériences ont été réalisées en variant la masse d'adsorbant, la concentration initiale en phénol et la granulométrie du charbon actif. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps déterminés. Après séparation par centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV pour déterminer sa teneur en phénol. L'absorbance est mesurée à $\lambda=269$ nm correspondant au maximum d'absorption du phénol.

La réponse choisie était le taux d'élimination du phénol (y%), calculé selon l'équation :

$$y\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Où : C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale du phénol.

2. Elaboration du modèle :

Un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs, où chaque essai est répété 4 fois, (donc un total de 32 essais), a été utilisé à l'aide du logiciel Minitab 17 pour optimiser les résultats de cette adsorption.

Les niveaux de variation des paramètres utilisés dans cette étude sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-4 : Le domaine d'étude des facteurs.

symbole	Variable	Niveau (-1)	Niveau (+1)
X ₁	La concentration initiale en phénol : C ₀ (mg/l)	10	200
X ₂	La masse de charbon actif : M _s (g)	1	3
X ₃	La granulométrie de charbon actif : dp (mm)	0,0475	0,625

Le plan factoriel complet pour trois facteurs, composé de 32 essais et des réponses expérimentales (y%) sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau III-5 : La matrice d'expériences avec des facteurs codés et la réponse.

N ₀	C ₀	M _s	dp	y(%)
1	-1	-1	-1	64,46
2	1	-1	-1	19,09
3	-1	1	-1	78,51
4	1	1	-1	47,27
5	-1	-1	1	23,97
6	1	-1	1	1,12
7	-1	1	1	70,25
8	1	1	1	7,44
9	-1	-1	-1	66,12
10	1	-1	-1	18,22
11	-1	1	-1	79,34
12	1	1	-1	46,32
13	-1	-1	1	26,45
14	1	-1	1	0,99
15	-1	1	1	69,42
16	1	1	1	5,70
17	-1	-1	-1	64,46
18	1	-1	-1	18,68
19	-1	1	-1	80,17
20	1	1	-1	47,02
21	-1	-1	1	25,62
22	1	-1	1	1,03
23	-1	1	1	71,07
24	1	1	1	5,79
25	-1	-1	-1	67,77
26	1	-1	-1	18,43
27	-1	1	-1	79,34
28	1	1	-1	46,78
29	-1	-1	1	24,79
30	1	-1	1	0,95
31	-1	1	1	68,60
32	1	1	1	6,78

3. Résultats et discussion :

Les facteurs affectant l'élimination du phénol par adsorption ont été évalués à l'aide des graphiques comprenant les effets principaux, les effets d'interaction, le graphique de Pareto, les graphiques de probabilité normale, et les contours de surfaces. L'analyse de la variance (ANOVA) et les niveaux significatifs de p-value ont été utilisés pour vérifier l'importance de l'effet étudié sur le pourcentage d'élimination du phénol.

1. Signification des coefficients :

La signification des coefficients de régression a été déterminée en appliquant un test t de Student représenté sur le tableau (III-6) qui présente l'effet des principaux facteurs, l'effet d'interaction des facteurs, les coefficients du modèle, l'écart type de chaque coefficient et la probabilité ainsi que les valeurs du test t de Student pour chaque effet pour le plan factoriel complet.

Tableau III-6 : Signification des coefficients.

Coded Coefficients						
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		39,123	0,156	250,45	0,000	
c_0	-41,796	-20,898	0,156	-133,78	0,000	1,00
Ms	22,978	11,489	0,156	73,55	0,000	1,00
dp	-27,001	-13,500	0,156	-86,42	0,000	1,00
$c_0 * Ms$	-6,154	-3,077	0,156	-19,70	0,000	1,00
$c_0 * dp$	-2,001	-1,000	0,156	-6,40	0,000	1,00
Ms * dp	2,038	1,019	0,156	6,52	0,000	1,00
$c_0 * Ms * dp$	-13,457	-6,728	0,156	-43,07	0,000	1,00

On remarque sur le tableau, que pour un degré de confiance de 95 % ; tous les coefficients des effets linéaires et d'interactions sont statistiquement significatifs étant les p-value inférieures au seuil de signification ($\alpha=0,05$).

Ces résultats peuvent être confirmés graphiquement par le graphique de Pareto et les graphiques des résidus.

Le diagramme de Pareto présenté sur la figure (III-1) permet d'observer l'importance relative des effets principaux et de leurs interactions. La ligne verticale indique l'amplitude

minimale de l'effet statistiquement significative pour un niveau de confiance de 95%. On a observé que pour un niveau de confiance de 95% et 24 degré de liberté, la valeur t est égale à 2,1. Les valeurs affichées dans les colonnes horizontales sont les valeurs du test t de Student pour chaque effet. Toutes les valeurs présentant une valeur absolue supérieure à 2,1 situées à droite de la ligne verticale, sont significatives.

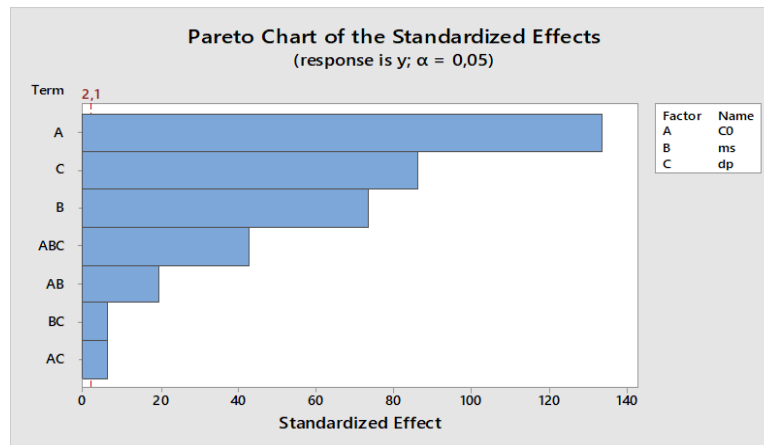


Figure III-1 : Le diagramme de Pareto.

On remarque sur la figure que tous les effets aillent au-delà de la valeur référence ($t = 2,1$) ; ce qui confirme que tout les coefficients sont significatifs. En analysant le diagramme de Pareto, on peut voir que l'interaction entre la concentration initiale en phénol et la masse du charbon actif a un grand effet sur le pourcentage d'élimination du phénol. Par contre, l'interaction entre la masse et la granulométrie du charbon actif et entre la concentration initiale en phénol et la granulométrie du charbon actif sont moins importantes.

L'analyse des résidus complète l'analyse statistique, et pour mieux évaluer chaque facteur et son interaction, le diagramme de probabilité normal des effets standardisés (figureIII-2-a) est utilisé pour identifier les effets réels de ceux obtenus par hasard pour chaque effet. Un point du tracé est attribué à chaque effet, les points qui sont proches d'une ligne ajustée au groupe de points du milieu représentent les facteurs estimés qui ne démontrent aucun effet significatif sur les variables de réponse. Les points éloignés de la ligne représentent probablement les effets des facteurs réels.

D'autre part, l'histogramme des valeurs résiduelles (figureIII-2-b) est utilisé afin de déterminer si les données sont symétriques ou si elles contiennent des valeurs aberrantes.

L’histogramme divise les valeurs des échantillons en plusieurs intervalles et représente l’effectif des valeurs contenues dans chaque intervalle par une barre. Une loi normale et symétrique est en forme de cloche.

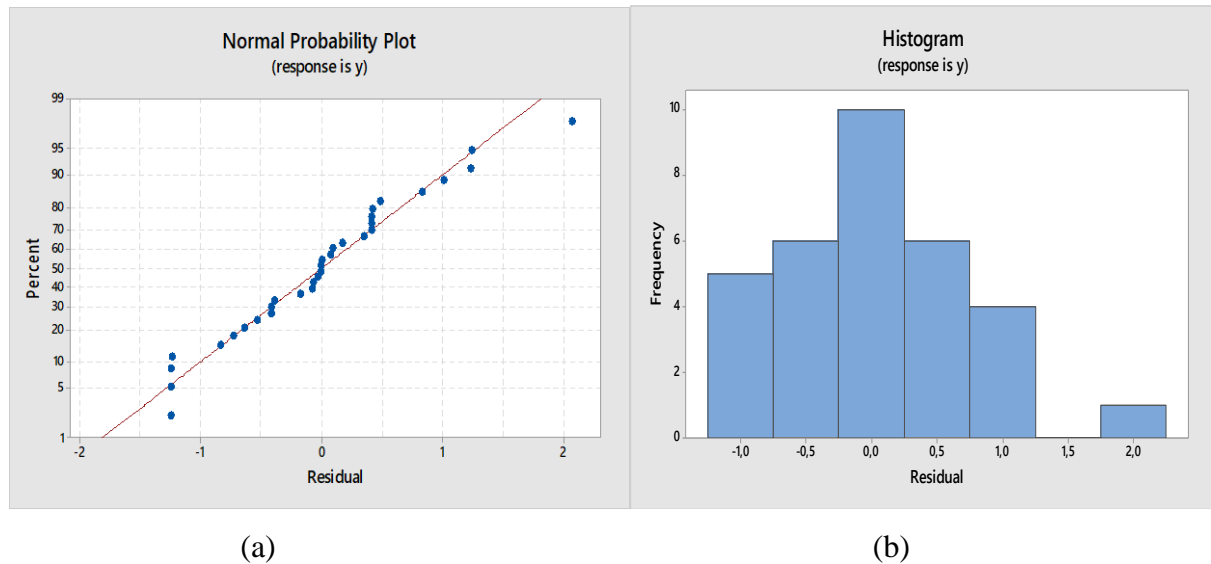


Figure III-2 : Les Diagrammes des résidus.

Le tracé de la probabilité normale montre une distribution normale des résidus autour d’une ligne droite, et l’histogramme est d’une allure symétrique. Donc y’a aucune corrélation entre les résidus, ce qui renseigne sur la nature aléatoire de ces derniers et l’absence de valeurs aberrantes.

Cela permet d’établir un modèle polynomiale d’ordre 1 ayant forme :

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + e. \quad \text{III-1}$$

Où y est la réponse mesurée, a_0 est la constante du modèle, a_1 , a_2 et a_3 sont des coefficients linéaires, a_{12} , a_{13} , a_{23} et a_{123} sont des coefficients interactifs et X_1 , X_2 et X_3 sont les variables et e est l’erreur.

D’où : Le modèle mathématique codifié utilisé pour le plan factoriel 2^3 est donné par:

$$y = 39,123 - 20,898 c_0 + 11,489 M_s - 13,500 dp - 3,077 c_0 * M_s - 1,000 c_0 * dp + 1,019 M_s * dp - 6,728 c_0 * M_s * dp + e. \quad \text{III-2}$$

2. L'analyse des variances (ANOVA) :

La signification du modèle a été évaluée à l'aide d'une analyse de variance. Les résultats de l'analyse sont résumés dans le tableau (III-7) :

Tableau III-7 : Analyse des variances du modèle.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	25848,2	3692,6	4728,90	0,000
Linear	3	24031,2	8010,4	10258,48	0,000
C ₀	1	13975,0	13975,0	17896,99	0,000
M _s	1	4224,0	4224,0	5409,38	0,000
dp	1	5832,3	5832,3	7469,06	0,000
2-Way Interactions	3	368,3	122,8	157,20	0,000
C ₀ *M _s	1	303,0	303,0	388,05	0,000
C ₀ *dp	1	32,0	32,0	41,01	0,000
M _s *dp	1	33,2	33,2	42,56	0,000
3-Way Interactions	1	1448,7	1448,7	1855,27	0,000
C ₀ *M _s *dp	1	1448,7	1448,7	1855,27	0,000
Error	24	18,7	0,8		
Total	31	25866,9			

On observe que les principaux facteurs, les interactions doubles et les interactions triples sont significatives pour un degré de confiance de 95 % étant les p-value de ($0,00 < 0,05$), ce qui suggère que le modèle linéaire avec interactions décrit bien le procédé d'adsorption sur charbon actif.

Également, les valeurs élevées du coefficient de corrélation ($R^2 = 99,93\%$) et du coefficient de corrélation ajusté ($R^2_{Adj} = 99,91\%$), montrent que le modèle proposé explique plus de 99% des variations de réponse expérimentale. Ces valeurs indiquent une bonne adéquation et une signification élevée pour le modèle statistique.

Par ailleurs, on observe sur la 25^{ème} expérience un écart entre la valeur expérimentale et la valeur prédite,

Obs	y	Fit
25	67,770	65,702

L'erreur se calcule par : $e = \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}|}{y_{\text{exp}}} * 100$; $e = \frac{|67,77 - 65,702|}{67,77} * 100$; $e = 3\%$;

L'erreur est estimée très faible, et cela peut être confirmé par la distribution des erreurs données par l'histogramme de la figure (III-2). Donc le modèle simule bien le procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif utilisé.

En substituant les coefficients a_i dans l'équation III-2 par leurs valeurs correspondantes du tableau (III-6), L'équation de régression polynomiale pour le modèle peut être exprimée comme suit:

$$y = 66,568 - 0,30789 c_0 + 5,043 M_s - 101,49 dp + 0,05009 c_0 * M_s + 0,4541 c_0 * dp + 29,284 M_s * dp - 0,24528 c_0 * M_s * dp. \quad \text{III-3}$$

3. Étude des effets :

a. Effets des facteurs principaux :

Les graphiques des effets principaux indiquent comment chaque facteur influe le rendement d'adsorption. Un effet principal se produit lorsque les différents niveaux d'un paramètre affectent différemment le rendement d'adsorption. Lorsque la ligne n'est pas horizontale, il existe un effet principal important. Les effets des trois paramètres étudiés sont présentés sur la figure suivante :

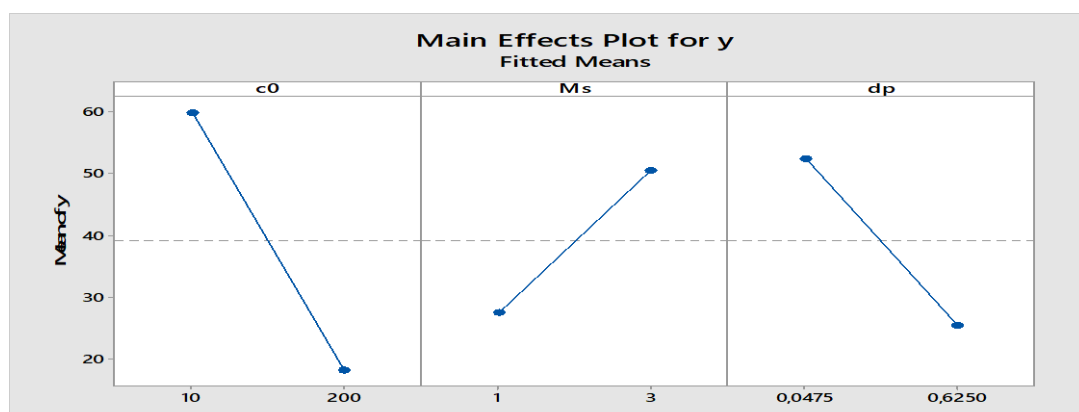


Figure III-3 : Le diagramme des effets principaux.

En comparant les pentes des droites, nous pouvons conclure que les trois paramètres étudiés ont une influence importante sur le rendement d'adsorption.

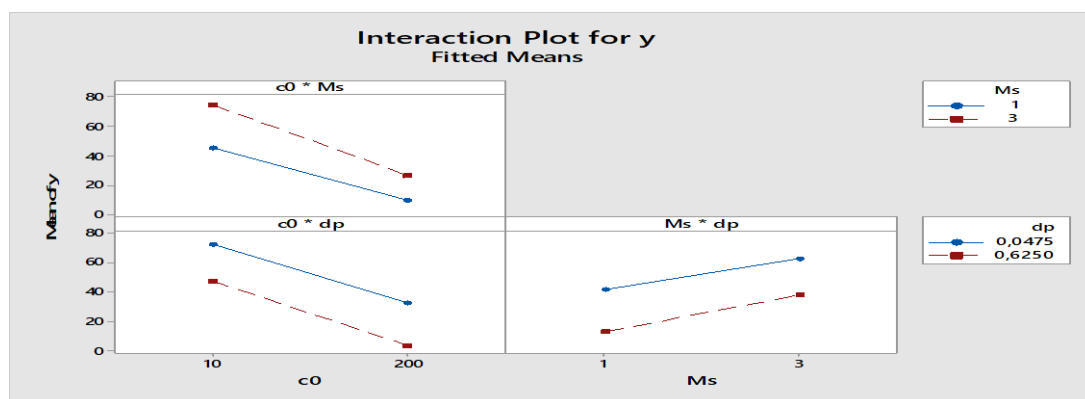
La concentration initiale en phénol influe négativement le rendement, où les meilleurs rendements sont obtenus pour les valeurs minimales de concentration cela est expliqué par la diminution rapide de nombres de sites disponibles aux molécules de phénol et une concentration importante de phénol qui reste en solution.

Par ailleurs, le taux d'élimination du phénol augmente quand la dose d'adsorbant augmente, ceci peut être attribué à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des doses introduites en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (phénol-site) augmente également, conduisant donc à un meilleur rendement.

Et par conséquent, le rendement d'adsorption augmente pour de faibles granulométries du charbon actif, Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine, plus la surface spécifique et le nombre de sites disponibles augmentent de façon importante, plus l'adsorption augmente. C'est pour cela qu'on observe une augmentation du taux d'élimination quand on travail avec un adsorbant en poudre.

b. Effets des interactions :

Les diagrammes des effets d'interaction indiquent si l'interaction entre deux facteurs est significative ou non, une interaction est importante lorsque l'effet d'un facteur sur la réponse dépend du niveau d'un deuxième facteur, c'est-à-dire moins les lignes sont parallèles, plus l'interaction est forte. Les effets des trois interactions du modèle sont représentés dans le graphique donné ci-dessous :



FigureIII-4 : Le diagramme des effets d'interactions.

La figure (III-4) montre les graphiques d'interaction pour l'élimination du phénol en utilisant du charbon actif à base de marc de café. On constate que seule l'interaction entre la concentration initiale en phénol et la masse du charbon actif est significative, contrairement aux deux autres interactions entre la masse et la granulométrie du charbon actif et entre la concentration initiale en phénol et la granulométrie du charbon actif qui sont très faibles.

4. Surface de réponse:

Un diagramme de contour 2D permet d'établir les conditions expérimentales souhaitables et de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible.

Les contours présentés sur la figure qui suit montre les effets de deux variables dans leurs domaine expérimental, tandis que l'autre variable étant fixée au niveau zéro.

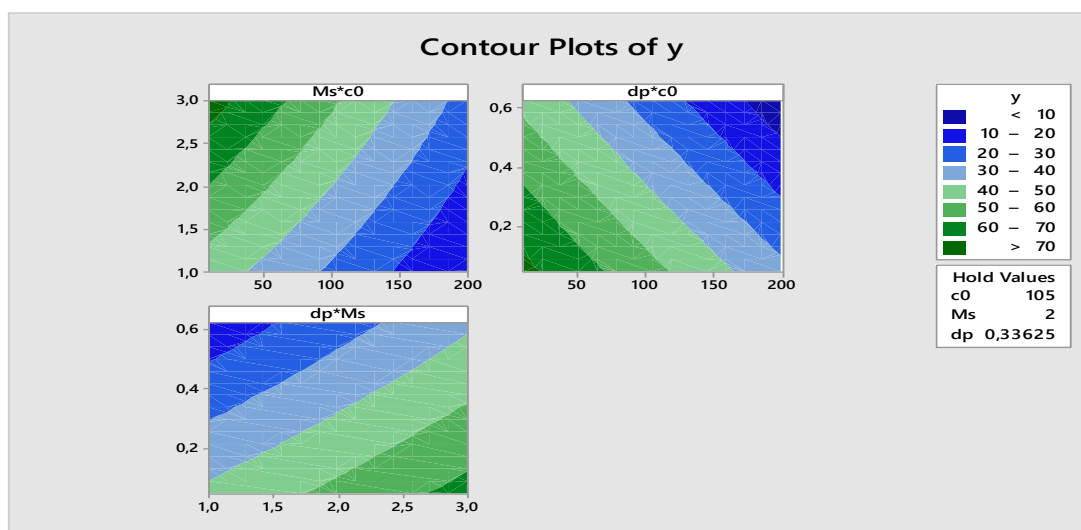


Figure III-5 : Les diagrammes de contours.

On remarque que plus la granulométrie est faible et donc la surface spécifique et le nombre de sites disponibles augmentent, plus le rendement l'adsorption augmente. Et plus la masse du charbon actif est importante c'est-à-dire le nombre des sites d'adsorption est important et la probabilité de rencontre (phénol-site) augmente également, plus on obtient un meilleur rendement.

Également, Une efficacité d'adsorption élevée est atteinte pour de faibles concentrations initiales en phénol, ceci est dû à la diminution rapide de nombres de sites disponibles aux molécules du phénol.

5. Optimisation :

L'étape finale consiste à trouver les conditions expérimentales qui permettent une meilleure élimination du phénol, ces conditions sont obtenues en résolvant l'équation polynomiale du modèle et l'analyse des diagrammes de surfaces de réponses.

On appliquant les conditions opératoires suivantes : concentration initiale en phénol = 10 mg /L, une masse d'adsorbant = 3 g et une granulométrie du charbon actif = 0,0475mm, nous obtenons un taux d'adsorption de 79,34 % avec une désirabilité de 0,99.

Conclusion :

Pour déterminer l'influence de diverses conditions opératoires (concentration initiale en phénol, masse du charbon actif et granulométrie du charbon actif) et leurs interactions sur l'adsorption du phénol par le charbon actif, un plan factoriel complet a été réalisé. L'ANOVA, le test Student et le test de Fisher ont montré que les paramètres testés ainsi que seule l'interaction entre la concentration initiale en phénol et la masse du charbon actif était significative.

Un meilleur taux d'adsorption $y = 79,34\%$ avec une désirabilité de 0,99, est atteint en fixant les conditions expérimentales comme suit : concentration initiale du phénol de 10 mg /L, une dose d'adsorbant de 3 g et une granulométrie de 0,0475mm.

III-2 Modélisation du processus d'adsorption du produit pharmaceutique sur un adsorbant de synthèse :

Cette étude concerne la modélisation des résultats d'adsorption d'un produit pharmaceutique (Evista) sur un adsorbant de synthèse, pour ce faire nous avons choisi d'étudier l'influence de la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact et la température, qui sont considérés comme des facteurs ayant le plus d'influence sur l'adsorption d'Evista.

1. Description des expériences :

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur agité fermé (batch), on ajoute l'adsorbant dans 50 ml de solution contenant le produit pharmaceutique, en variant la masse d'adsorbant, le pH de la solution, la température et le temps de contact. Après séparation par centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV pour déterminer sa teneur en Evista.

La réponse choisie était le taux d'élimination d'Evista ($y\%$), calculé selon l'équation :

$$y\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Où : C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale d'Evista.

2. Elaboration du modèle :

Pour cette étude, un plan Box Behnken (PBB) à 4 facteurs et 3 niveaux, combiné à la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) sont employés pour optimiser le taux d'élimination de l'Evista dans un milieu aqueux, en se basant sur 27 expériences réalisées (24 points factoriels et 3 points au centre du domaine d'étude). Les quatre facteurs indépendants étudiés sont la masse d'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact. Leurs domaines de variations sont présentés sur le tableau (III-8).

Tableau III-8 : Le domaine d'étude du plan Box-Behnken.

symbole	variable	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)
X ₁	la masse d'adsorbant: M _s (g)	0,0015	0,00575	0,01
X ₂	pH de la solution	3	6	9
X ₃	La température : temp (°C)	15	30	45
X ₄	Le temps de contact : tps (min)	1	8	15

Dans le tableau (III-9), nous donnons les valeurs codées des 4 paramètres et les valeurs des taux d'adsorption pour chaque essai.

Tableau III-9 : La matrice d'expériences avec des facteurs codés et la réponse.

N ₀	M _s	pH	temp	tps	y (%)
1	-1	-1	0	0	28
2	1	-1	0	0	53
3	-1	1	0	0	31
4	1	1	0	0	72
5	0	0	-1	-1	15
6	0	0	1	-1	13
7	0	0	-1	1	71
8	0	0	1	1	63
9	-1	0	0	-1	16

10	1	0	0	-1	13
11	-1	0	0	1	47
12	1	0	0	1	91
13	0	-1	-1	0	29
14	0	1	-1	0	56
15	0	-1	1	0	25
16	0	1	1	0	58
17	-1	0	-1	0	41
18	1	0	-1	0	69
19	-1	0	1	0	35
20	1	0	1	0	76
21	0	-1	0	-1	10
22	0	1	0	-1	13
23	0	-1	0	1	71
24	0	1	0	1	76
25	0	0	0	0	68
26	0	0	0	0	68
27	0	0	0	0	68

3. Résultats et discussion :

Les paramètres influant l'adsorption du produit pharmaceutique ont été évalués à l'aide de graphiques comprenant les effets principaux, les effets d'interaction, les graphiques de probabilité normale, l'histogramme de distribution des résidus et les diagrammes de surface de réponse. L'analyse de la variance (ANOVA) et les niveaux significatifs de la p-value ont été utilisés pour vérifier l'importance des effets étudiés sur le rendement d'élimination d'Evista.

1. Signification des coefficients :

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 si, il a une p-value $< 0,05$, dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse et sera supprimé de l'équation de régression.

La signification des coefficients est déterminée suivant le tableau ci-après :

Tableau III-10 : La signification des coefficients.

Coded Coefficients						
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		68,00	4,60	14,77	0,000	
M _s	29,33	14,67	2,30	6,37	0,000	1,00
pH	15,00	7,50	2,30	3,26	0,007	1,00
temp	-1,83	-0,92	2,30	-0,40	0,697	1,00
tps	56,50	28,25	2,30	12,27	0,000	1,00
M _s *M _s	-14,33	-7,17	3,45	-2,08	0,060	1,25
pH*pH	-26,83	-13,42	3,45	-3,89	0,002	1,25
temp*temp	-19,58	-9,79	3,45	-2,84	0,015	1,25
tps*tps	-32,58	-16,29	3,45	-4,72	0,000	1,25
M _s *pH	8,00	4,00	3,99	1,00	0,336	1,00
M _s *temp	6,50	3,25	3,99	0,82	0,431	1,00
M _s *tps	23,50	11,75	3,99	2,95	0,012	1,00
pH*temp	3,00	1,50	3,99	0,38	0,713	1,00
pH*tps	1,00	0,50	3,99	0,13	0,902	1,00
temp*tps	-3,00	-1,50	3,99	-0,38	0,713	1,00

Les résultats du tableau ont montrés que l'effet des facteurs ; masse d'adsorbant , pH, temps de contact, et l'effet des interactions quadratiques pH*pH, temp*temp, tps*tps et l'interaction entre la masse d'adsorbant et le temps de contact, sont fortement significatifs (p-value < 0,05) et le reste de coefficients sont non significatifs, (p-value > 0,05) et n'ont pas d'influence sur le rendement d'adsorption pour cela ils seront exclus de l'équation de régression.

L'équation générale du modèle est de la forme:

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{44} X_4^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + e. \quad (\text{III-4})$$

où y est la réponse mesurée, a₀ est la constante du modèle, a₁, a₂, a₃ et a₄ sont des coefficients linéaires, a_{ii} (i=1,4) sont les coefficients quadratiques, et a_{ij} (i,j=1,4 i≠j) sont des coefficients interactifs, X₁, X₂, X₃ et X₄ sont les variables codées et e est l'erreur.

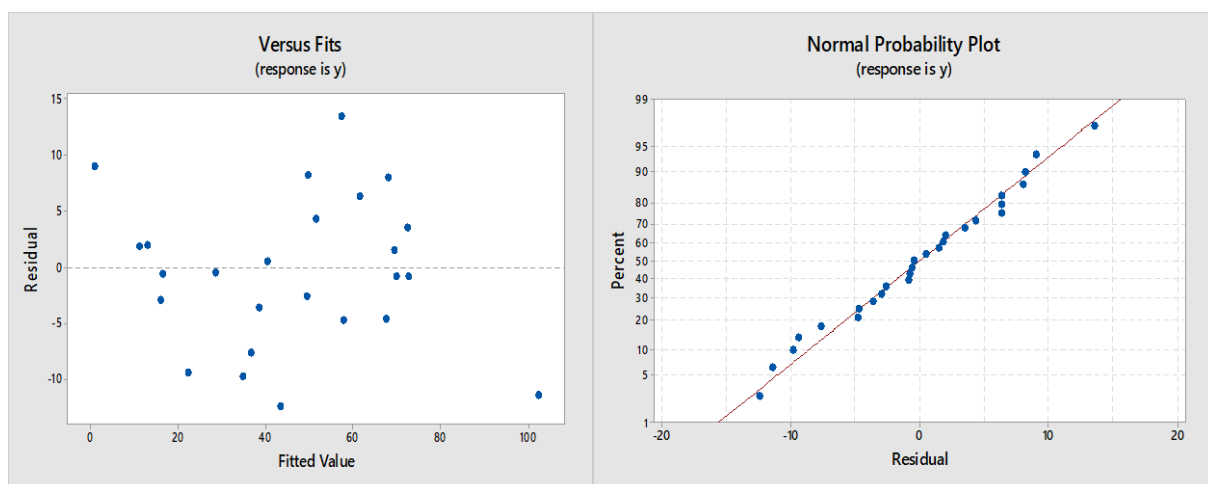
Le modèle mathématique codifié utilisé pour le plan de Box-Behnken est donné par:

$$y = 68,00 + 14,67 M_s + 7,50 \text{ pH} - 0,92 \text{ temp} + 28,25 \text{ tps} - 7,17 M_s * M_s - 13,42 \text{ pH} * \text{pH} - 9,79 \text{ temp} * \text{temp} - 16,29 \text{ tps} * \text{tps} + 4,00 M_s * \text{pH} + 3,25 M_s * \text{temp} + 11,75 M_s * \text{tps} + 1,50 \text{ pH} * \text{temp} + 0,50 \text{ pH} * \text{tps} - 1,50 \text{ temp} * \text{tps} + e. \quad (\text{III-5})$$

Dans le but d'affiner le modèle et d'obtenir l'équation polynomiale optimale, les termes non significatifs ont été éliminés, l'adéquation du modèle amélioré a été évaluée par le graphique des résidus (figure III-6-a).

Les résidus (différence entre les valeurs expérimentales et prédites) sont considérés comme des éléments de variation inexpliqués par le modèle ajusté, puis on s'attend à ce qu'ils se produisent selon une distribution normale.

Et pour mieux évaluer chaque facteur et son interaction, le diagramme de probabilité normal des effets standardisés (figure III-6-b) est utilisé pour identifier les effets réels de ceux obtenus par hasard pour chaque effet.



(a)

(b)

Figure III-6 : Les diagrammes des résidus.

Le graphique du pourcentage d'élimination du produit pharmaceutique prédit par rapport au résidu (a) n'a montré aucune valeur aberrante, tous les points se situaient dans la plage de +15 à -15, ce qui indiquait que le modèle présente un écart minimal de la valeur ajustée à partir de l'observation. Le diagramme de probabilité normal des effets standardisés montre une distribution normale des résidus autour d'une ligne droite. Cela explique qu'il n'existe aucune corrélation entre les résidus.

2. L'analyse des variances (ANOVA) :

ANOVA permet d'évaluer l'influence des différents facteurs ainsi que leurs interactions, et de vérifier la validité du modèle mathématique.

L'ANOVA du modèle corrigé est donnée dans le tableau qui suit :

Tableau III-11 : L'analyse des variances du modèle corrigé.

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	8	14959,1	1869,89	28,96	0,000
Linear	4	12843,2	3210,79	49,73	0,000
M _s	1	2581,3	2581,33	39,98	0,000
pH	1	675,0	675,00	10,46	0,005
temp	1	10,1	10,08	0,16	0,697
tps	1	9576,7	9576,75	148,34	0,000
Square	3	1563,7	521,23	8,07	0,001
pH*pH	1	729,7	729,67	11,30	0,003
temp*temp	1	328,8	328,81	5,09	0,037
tps*tps	1	1159,7	1159,72	17,96	0,000
2-Way Interaction	1	552,3	552,25	8,55	0,009
M _s *tps	1	552,3	552,25	8,55	0,009
Error	18	1162,1	64,56		
Lack-of-Fit	16	1162,1	72,63	*	*
Pure Error	2	0,0	0,00		
Total	26	16121,2			

Le tableau (III-11) montre la somme des carrés utilisée pour estimer l'effet des facteurs et les rapports F, qui sont définis comme le rapport de l'effet quadratique moyen respectif à l'erreur quadratique moyenne. À partir de la p-value, définie comme le niveau de signification le plus bas conduisant au rejet de l'hypothèse nulle (le coefficient du terme est égal à zéro), on peut voir que les p-value des principaux facteurs, et d'interactions sont significatives à 5% du niveau de probabilité. Donc, le modèle quadratique est significatif.

Comme le coefficient de corrélation R^2 est de 0,92 et le coefficient de corrélation ajusté R^2_{aj} est de 0,89, la différence est très faible. Ceci indique que le modèle élaboré est adéquat et explique bien les observations expérimentales.

Par contre, on observe sur la 12^{ème} et la 23^{ème} expérience un écart entre la valeur expérimentale et la valeur prédite,

Obs	y	Fit
12	91,00	102,39
23	71,00	57,45

L'erreur est calculée par : $e = \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}|}{y_{\text{exp}}} * 100$; $e = \frac{|91 - 102,39|}{91} * 100$; $e = 12,5\%$.

En substituant les coefficients a_i dans l'équation (III-5) par leurs valeurs correspondantes du tableau (III-11), l'adsorption du produit pharmaceutique peut être exprimée comme suit:

$$y = -77,4 + 291 M_s + 17,20 \text{ pH} + 6,30 \text{ tps} - 1,225 \text{ pH} * \text{pH} - 0,0329 \text{ temp} * \text{temp} - 0,2837 \text{ tps} * \text{tps} + 395 M_s * \text{tps} + e. \quad \text{III-6}$$

3. Etude des effets :

a. Effets des facteurs principaux :

L'effet d'un facteur est défini comme le changement de réponse produit par le changement de niveau de ce facteur. Ceci est souvent appelé un effet principal car il fait référence au principal facteur d'intérêt dans l'expérience.

Le graphique présenté sur la figure (III -7) montre l'influence des quatre paramètres étudiés sur l'efficacité d'adsorption.

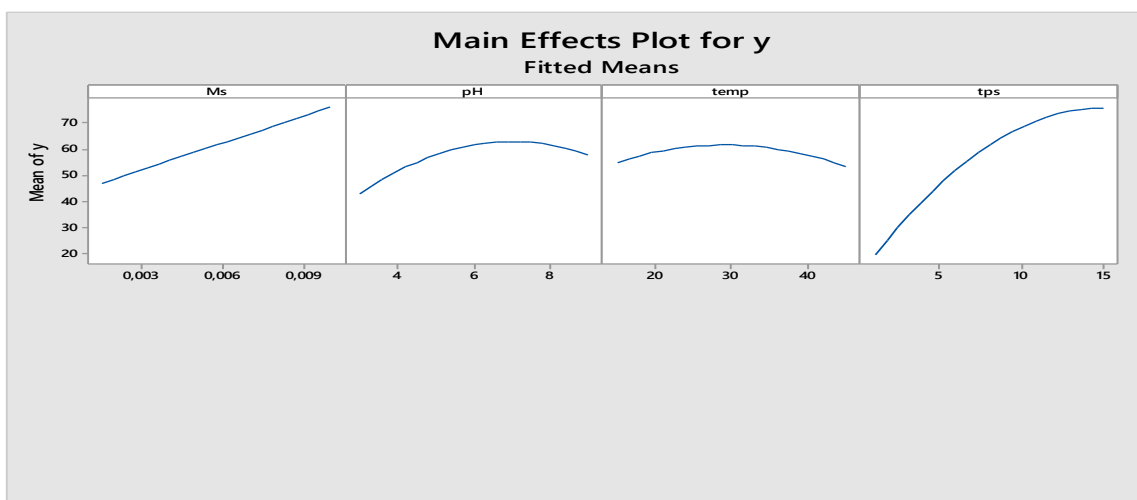


Figure III -7: Le diagramme des effets des facteurs principaux.

On remarque sur la figure précédente, que les quatre facteurs principaux semblent avoir un effet positif sur le rendement d'adsorption. La masse d'adsorbant et le temps de contact sont les deux facteurs ayant plus d'influence sur le rendement, le pH influe sur le rendement dans le milieu acide à neutre par contre au milieu basique son effet est moins important, et l'effet de la température est faible quelque soit son niveau.

Les rendements croissants obtenus pendant les premières minutes peuvent être expliqués par la disponibilité d'un nombre de sites actifs important à la surface d'adsorbant au début du processus d'adsorption. Avec le temps, le taux d'élimination est stable suite à l'occupation des sites actifs encore vacants.

Par conséquent, l'efficacité d'adsorption pour des masses d'adsorbant importantes est justifiée par le nombre de sites d'adsorption importants disponibles à l'interface.

Par ailleurs, le procédé d'adsorption dépend du pH du milieu réactionnel, des pH basiques entraînent la présence des ions hydroxyles (OH^-) en excès dans la solution, en compétition avec les molécules d'adsorbat, ce qui explique l'effet faible du pH en milieu basique.

b. Effets des interactions :

L'étude des effets d'interaction nous permet de distinguer l'influence séparée ou non des paramètres étudiés sur le rendement. Une interaction est importante lorsque le changement de la réponse des niveaux bas à niveaux élevé d'un facteur dépend du niveau d'un deuxième facteur, c'est-à-dire lorsque les lignes ne sont pas parallèles.

La figure (III-8) représentée ci-après montre l'effet de l'interaction influente sur la réponse (interaction $M_s * tps$).

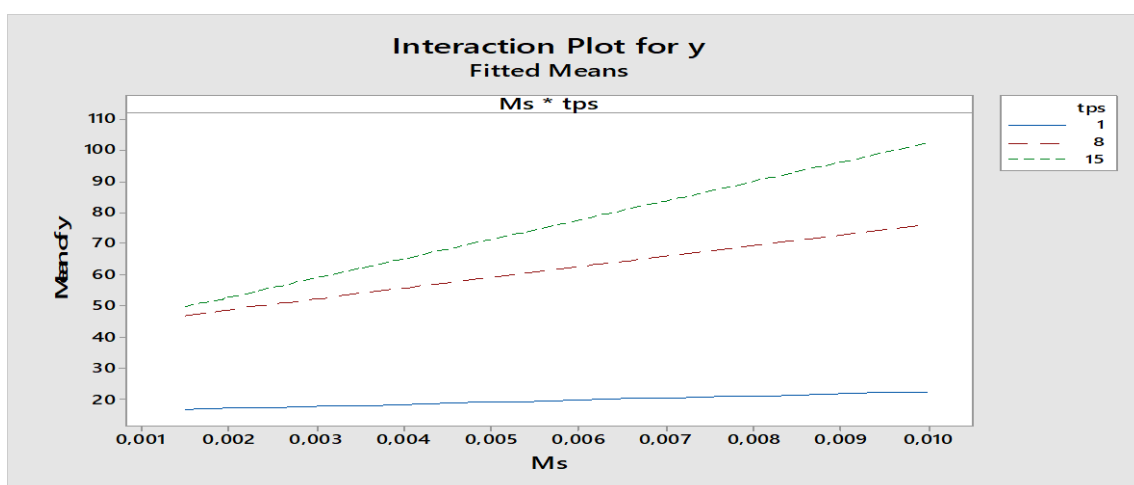


Figure III -8 : Le diagramme des effets des interactions.

On remarque sur la figure que plus le temps du contact est important, donc disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface d'adsorbant, plus l'interaction est forte, par contre dans des gammes de temps faible l'interaction est faible.

4. Surface de réponse :

Les diagrammes de contour à 2D permettent de mieux visualiser la tendance de chaque facteur à influencer la réponse. À l'aide de ces graphes, on peut déterminer les niveaux de variables et contribuer à la détermination de la réponse désirée.

Les relations entre le rendement de l'adsorption ($y\%$) et les quatre facteurs, sont illustrées sur la figure (III-9), chaque graphique montre l'effet de deux variables dans leurs domaines étudiés, les deux autres variables étant fixées au niveau zéro.

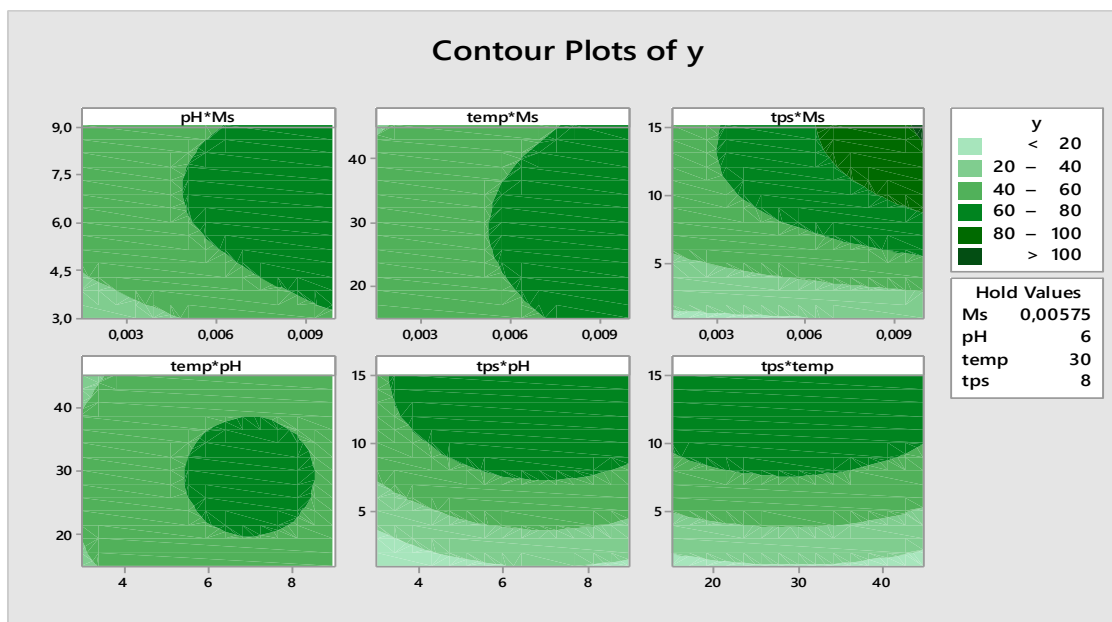


Figure III -9 : Les graphiques de contour.

Le contour de rendement en fonction du temps de contact et de masse d'adsorbant avère que les meilleurs rendements d'adsorption (de 80 à 100%) sont obtenus pour de grandes masses d'adsorbant et un temps de contact important. Ceci est dû au nombre important de sites actifs disponibles à la surface d'adsorbant.

Par contre, les plans de contours en fonction de ; pH et masse d'adsorbant, température et masse d'adsorbant, temps de contact et pH, temps de contact et température, confirment que la température et le pH n'ont pas d'effets notables sur la capacité d'adsorption d'Evista.

5. Optimisation :

Cette étape consiste à déterminer les conditions expérimentales optimales pour la récupération d'Evista, ces dernières sont obtenues par la résolution de l'équation de régression quadratique et l'analyse des diagrammes de surfaces de réponses.

En fixant les valeurs des conditions opératoires comme suit: masse d'adsorbant= 0,01 g, pH=7, température = 28,9°C et temps de contact =15min, le taux d'adsorption d'Evista était de 103,696%, avec une désirabilité de 1.

Le rendement optimal qui est au-delà du raisonnable (dépasse 100%), est justifié par l'erreur de 12,5% entre la réponse prédite et la réponse expérimentale, calculée pour la 12^{ème} expérience.

Conclusion :

Dans cette étude nous avons utilisé un plan de Box-Behnken afin de déterminer l'influence de diverses conditions opératoires (masse d'adsorbant, pH de la solution, temps de contact et la température) et leurs interactions sur l'efficacité d'adsorption du produit pharmaceutique (Evista) par un adsorbant de synthèse. L'ANOVA, le test Student et le test de Fisher ont montré que parmi les facteurs étudiés la masse d'adsorbant et le temps de contact apparaissent les plus influents, et que l'interaction entre la masse d'adsorbant et le temps de contact est fortement significative.

L'optimum est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : masse d'adsorbant= 0,01 g, pH = 7, une température = 28,9°C et un temps de contact =15min.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du travail réalisé dans ce mémoire était la modélisation des procédés d'adsorption de polluants organiques (phénol et Evista) par la méthode des plans d'expériences.

Ces procédés dépendent de plusieurs paramètres. Pour cela, l'influence de la concentration initiale du phénol (10-200 mg/L), de la masse d'adsorbant (1-3 g) et de la granulométrie (0,0475-0,625 mm) sur l'efficacité d'élimination du phénol (%) a été étudiée en utilisant un plan factoriel complet 2^3 . Ce plan a été examiné en utilisant une analyse de variance (ANOVA), un test t et un test F . Selon le graphique de Pareto, le diagramme de probabilité normale, les graphiques des effets principaux et des interactions dans l'analyse de variance, les facteurs les plus significatifs sur l'efficacité d'élimination se sont révélés être respectivement la concentration initiale en phénol, la granulométrie d'adsorbant, la masse d'adsorbant et l'interaction entre la concentration initiale en phénol et la masse du charbon actif. A l'inverse, les autres interactions entre la concentration en phénol et la granulométrie d'adsorbant et entre la masse d'adsorbant et la granulométrie n'étaient pas efficaces sur l'adsorption du phénol.

Un rendement d'adsorption de 79,34% avec une désirabilité de 0,99 est obtenu pour des conditions optimales qui sont d'une concentration initiale en phénol de 10 mg/L, une masse du charbon actif de 3g et une granulométrie du charbon actif de 0,0475mm.

Également, la modélisation du procédé d'adsorption de l'Evista sur un adsorbant de synthèse a été étudiée dans un réacteur batch en utilisant la méthode de surface de réponse (MSR) et l'approche de conception Box-Behnken. Les paramètres étudiés étaient la masse d'adsorbant (0,0015-0,01g), le pH de la solution (3-9), la température de la solution (15-45°C) et le temps de contact (1-15min). Les facteurs les plus significatifs sur l'efficacité d'élimination du produit pharmaceutique se sont révélés être respectivement la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH et l'interaction entre le temps de contact et la masse d'adsorbant. À l'inverse, les autres interactions n'étaient pas significatives sur l'adsorption d'Evista.

Le taux optimal de ce procédé est obtenu pour les conditions optimales suivantes : masse d'adsorbant = 0,01g, un pH = 7 ; un temps de contact de 15min et une température de 28,9°C. L'efficacité de récupération d'Evista s'élève à 103% avec une désirabilité de 1.

Les écarts évalués entre les rendements expérimentaux et prédits sont faibles, les tests statistiques à savoir R^2 , $R^2_{\text{ajusté}}$ et l'analyse des résidus ont permis de statuer sur la signification des modèles élaborés.

Ceci prouve que la modélisation par plans d'expérience est très efficace et rapide pour étudier l'influence des principaux paramètres influant la capacité d'adsorption des polluants organique, en réduisant considérablement le nombre d'expériences et en facilitant ainsi la détermination des conditions opératoires optimales.

Références
Bibliographiques

- [1] F. W. Owa, Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, **3** (2014) 1-6.
- [2] E. Barriuso ; R. Calvet ; M. Schiavon ; G. Soulas, les pesticides et les polluants organiques des sols. *Etude et Gestion des Sols*, (3) **3** (1996) 279-296.
- [3] S. Mohammadi ; A.Kargani ;H.Sanaeepur ; K. Abbasian, A. Najafi, E.Mofarrah, Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*, (2014) 1-20.
- [4] O. Abdelwahab ; N.K. Amin ; E-S.Z. El-Ashtoukhy, Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **163** (2009) 711–716.
- [5] G.Buscad ; S. Berardinelli ; C. Resini ; L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, **160** (2008) 265–288.
- [6] A. Mohd, Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2020), doi: 10.1080/03067319.2020.1738412.
- [7] J. A. Zazo ; J. A. Casas ; A. F. Mohedano ; M. A. Gilarranz, J. J. Rodriäguez, Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton’s Reagent. *Environmental Science & Technology*, **39** (2005) 9295-9302.
- [8] E. Neyens ; J. Baeyens, A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, **B98** (2003) 33-50.
- [9] M. Estash, purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, (2011).
- [10] G. Dursun ; H. Cicek ; A. Dursun, Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonized beet pulp. *Journal of Hazardous Materials*, **B125** (2005) 175–182.
- [11] S. E. Kentish; G.W. Stevens, Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chemical Engineering Journal*, **84** (2001) 149–159.

- [12] L. G. C. Villegas ; N. Mashhadi ; M. Chen ; D. Mukherjee ; K. E. Taylor ; N. Biswas, a short review of techniques for phenol removal from wastewater. *Water Pollution*, **2** (2016) 157–167.
- [13] J. Keller ; R. Staudt, Gas adsorption equilibria experimental methods and adsorption isotherms. Ed Springer, chap 1, (2005) 17-19.
- [14] B. Bharti, Adsorption aggregation and structure formation in systems of charged particles, from colloidal to supracolloidal assembly. Chap 2, Ed Springer, (2014) 18.
- [15] E. Worch, Adsorption technology in water treatment Fundamentals, process and modeling. Ed Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Chap1, Chap5, (2012) 1-123.
- [16] L. Majoli, Elaboration caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne France (2005).
- [17] A. Savary ; S. Robin, étude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. *Journal de Physique*, (6) **25** (1964) 719-724.
- [18] D. M. Ruthven, principles of adsorption and adsorption process. Ed John Wiley & Sons, chap 1, chap 2, (1984) 6-29.
- [19] F. Sahr ; A. Sennaoui ; M. Elouardi ; M. Tamimi, A ; Assabbane, Etude de l'adsorption du bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de castus. *J. Mater. Environ. Sci*, (6) **2** (2015) 397-406.
- [20] Y. Miyah ; M. Idrissi ; F. Zerrouq, Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants argileux (pyrophyllite, calcite). *J. Mater. Environ. Sci*, (6) **3** (2015) 699-712.
- [21] M. Laabd ; A. E. Jaouhari ; H. Chafal ; N. Aarab ; M. Bazzaoui ; A. Albourine, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, (6) **4** (2015) 1049-1059.
- [22] L. Aloui, synthèse de nano-adsorbant à base d'argile, application à l'adsorption de métaux lourds et de chlorophénols. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille France, (2017).

- [23] B. Meroufel, adsorption des polluants organiques et non organiques sur des substances naturelles ; Kaolin, racines de calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat université de Lorraine France, (2015).
- [24] J. A. Sherwin, Langmuir Monolayers in thin film technology. Ed Nova science, (2011) 3-11.
- [25] B. Benguella ; A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*, **12** (2009) 762-771.
- [26] A. Dabrowski, adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid Interface Science*, **93** (2001) 135-224.
- [27] J. P. Bigas ; F. Lambert ; J. P. Ollivier, Modélisation globale des interactions physico-chimiques régies par des isothermes non linéaires entre ions chlore et mortier de ciment portland. *SCIETIFIC REPORTS*, **29** (1996) 277-285.
- [28] B. Kayranli, adsorption of textile dyes onto iron based water works sludge from aqueous solution, isotherm, kinetic and thermodynamic study. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, **173** (2011) 782– 791.
- [29] K. S. Gbamele ; G. P. Atheba ; B. K. Dongui ; P. Drogui ; D. Robert ; D. O. Kra ; S. Konan ; G.G.M. De Bouanzi ; A. Trokourey, contribution à l'étude de quatre charbons actives à partir des coques de noix de coco. *Afrique SCIENCE*, (12) **5** (2016) 229 – 245.
- [30] S. J. Allen ; G. Mckay ; J. F. Porter, adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280** (2004) 322–333.
- [31] T. A. Aragaw, recovery of iron hydroxides from electro-coagulated sludge for adsorption removals of dye wastewater: adsorption capacity and adsorbent characteristics. *Surfaces and Interfaces*, **18** (2020) 100439.
- [32] S. Mondal; M. K. Purkait; S. De, *Advances in Dye Removal Technology*. Ed Springer, Chap2, (2018) 49-61.

- [33] A. Mittal ; J. Mittal ; A. Malviya ; D. Kaur, V. K. Gupta, adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, **343** (2010) 463-473.
- [34] P. M. Rose ; V. Cantrill ; M. Benohoud ; A. Tidder ; C. M. Rayner ; R. S. Blackburn, application of anthocyanins from blackcurrant (*ribes nigrum* L) fruit waste as renewable hair dyes. *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY*, **66** (2018) 6790–6798.
- [35] R. M. A. Roque-Malherbe, adsorption and diffusion in nanoporous materials. Ed CRS press, Taylor and Franciss Group, Chap 2 (2007) 40-45.
- [36] B. Crittenden ; W. J. Thomas, Adsorption Technology and Design. chap2, Ed Reed Educational and Professional Publishing Ltd, (1998) 8-10.
- [37] R.C. Bansal ; M. Goyal, Activated Carbon Adsorption. Ed Taylor & Francis Group LLC, Chap 1, (2005) 1-6.
- [38] R. T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes. Ed Butterworth Publishers, Chap 1, (1987) 14.
- [39] J. M. Winter, les charbons actifs en hydrométallurgie. Ed BRGM, (1977) 2.
- [40] R. T. Yang, adsorbents: fundamentals and applications. Ed John Wiley& Sons, Chap 6, (2003) 131-135.
- [41] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. D. Adrian, a review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *PERGAMON*, (11) **33** (1999) 2469-2479.
- [42] B. Djanet, adsorption du bore par les alumines modifiées. mémoire de magister, université de Constantine, (2010).
- [43] I. M. Trifi, étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat université de Paris-Est Créteil et université El Manar Tunis, (2012).
- [44] A.B. Karim ; B. Mounir ; M. Hachkar ; M. Bakasse ; A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique Bleu de Méthylène en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*, (4) **23** (2010) 375–388.

- [45] L. Bergaoui ; JF. Lambert ; H. Suquet ; M .Che, étude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu^{2+} et Cd^{2+} en fonction du pH. J .Chim. Phys, **92** (1995) 1486-1505.
- [46] J. Wang ; C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnology Advances, **27** (2009) 195–226.
- [47] J. C. Chauveau ; J. P. Chassaing, introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode de Taguchi. compléments au cours d'asservissement, C.N.E.D Génie Electrotechnique.
- [48] F. Gillon, modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur a commutations électroniques. Thèse de doctorat, université de Lille France (1997).
- [49] J. Goupy ; L. Creighton, introduction aux plans d'expériences. 3^{ème} édition Dunod chap 1, chap 9, (2005) 4-188.
- [50] W. Tinsson, plans d'expériences : construction et analyses statistiques. Ed Springer chap1, chap5 (2010) 4-152.
- [51] J. Goupy, les plans d'expériences. Revue MODULAD, (2006) 74-116.
- [52] J. Franco, Planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes. Thèse de doctorat, E N S des Mines de Saint-Etienne France (2008).
- [53] C. Hoinard, modélisation et optimisation, support au cours. Faculté des sciences pharmaceutiques "Philippe Maupas"-Tours, (2009).
- [54] J. Goupy, Tutorial Unconventional experimental designs Theory and application. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **33** (1996) 3-16.
- [55] J.P. Gauchi, introduction à la méthode des plans d'expériences. Unité de Mathématiques et d'Informatique Appliquées du Génome à l'Environnement, Chap1, (2016) 3-6.
- [56] J.Faucher, Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse France, (2006).

- [57] J.L. Goupy, étude comparative de divers plans d'expériences. REVUE DE STATISTIQUE APPLIQUEE, (38) **4** (1990) 5-44.
- [58] P. Dagnelie, Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats. Ed les presses agronomiques de Gembloux, A.S.B.L, chap2, (2003) 40.
- [59] S. Vivier, stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis. Thèse de doctorat, Université de Lille France, (2002).
- [60] I. Yahiaoui ; F. A. Benissad ; F. Fourcade ; A. Amraneb, response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on pb/pbo₂electrode. American Institute of Chemical Engineers, (00) **00** (2011) 1-9.
- [61] W. Djoudi ; F. Benissad ; S. B. Bacha, Optimization of copper cementation process by ironusing central composite design experiments. Chemical Engineering Journal, **133** (2007) 1–6.
- [62] D. Lepadatu, optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences ; éléments finis et surface de réponse. Thèse de doctorat, université d'Angers (2006).
- [63] P. A. Cornillon ; E. M. Lober, régression théorie et application. Ed Springer, chap 4 (2007) 82.
- [64] K. Kimouche, étude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse. mémoire de magister, université de Constantine, (2008).
- [65] : S.L.C. Ferreira ; R.E. Bruns ; H.S. Ferreira ; G.D. Matos ; J.M. David ; G.C. Brandao ; E.G.P. da Silva ; L.A. Portugal ; P.S. dos Reis ; A.S. Souza ; W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. Analytica Chimica Acta ; **597** (2007) 179–186.
- [66] F. Chikh ; N. Touahri, étude cinétique et modélisation par les plans d'expériences de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation. mémoire de master, université de Bejaia, (2014).

- [67] S. D. Nejjar ; H. El Moussami ; S. Dahbi ; L. Ezzine, Optimisation du contrôle géométrique des tubes cintrés du système de freinage. Conception et Production Intégrées, (2015) 2-4.
- [68] S. P. S. Parihar, phenols & phenolics compounds. Ed central pollution control board, (2016) 3-26.
- [69] J. Michalowicz; W. Duda, phenols-sources and toxicity. Polish Journal of Environ Stud, **3** (2007) 347-362.
- [70] M. T. Nguyen; E.S. Kryachko; L.G. Vanquickenborne, The chemistry of phenol. Ed ZVI Rappoport, chap 1, (2003) 4-8.
- [71] N. Bonnard ; M.-T. Brondeau ; D. Jargot ; D. Lafon ; S. Miraval ; O. Schneider, base de données fiches toxicologiques. Phénol, inrs (2011).
- [72] H. Babich ; D. L. Davis, phenol : a review of environmental and health risks. REGULATORY TOXICOLOGY AND PHARMACOLOGY, **1**(1981) 90-109.
- [73] R. M. Burce ; J. Santodonato ; M. W. Neal, summary review of the health effects associated with phenol. Toxicology and Industrial Health, (4) **3** (1987) 535-568.
- [74] J. Brabek; K. Smetana; D. Rosel, Raloxifene and Bazedoxifene Could Be Promising Candidates for Preventing the COVID-19 Related Cytokine Storm, ARDS and Mortality. *In vivo*, (5) **34** (2020), doi: 10.21873/invivo.12135.

Résumé : La planification des expériences (PE) est une technique statistique et mathématique utile pour développer, améliorer et optimiser divers procédés. Elle se fait en trois étapes à savoir la réalisation des expériences, la modélisation par régression mathématique et l'optimisation. Le principal avantage de la PE est la réduction du nombre d'essais expérimentaux nécessaires pour évaluer plusieurs paramètres et leurs interactions.

En effet, nous avons étudiés deux types de plans. Le premier, est un plan factoriel complet et le second est un plan BOX-Behnken.

Pour le premier, trois paramètres ont été étudiés, la concentration initiale en phénol (10-200 mg/L), la masse du charbon actif (1-3g) et la granulométrie de charbon (0,0475-0,625 mm).

La signification des variables indépendantes et de leurs interactions a été testée au moyen de l'analyse de variance (ANOVA) avec degré de confiance de 95%. Les effets standardisés des variables indépendantes et leurs interactions sur la variable dépendante ont également été étudiés en préparant un diagramme de Pareto. L'équation du modèle s'écrit :

$$y = 66,568 - 0,30789 c_0 + 5,043 M_s - 101,49 dp + 0,05009 c_0 * M_s + 0,4541 c_0 * dp + 29,284 M_s * dp - 0,24528 c_0 * M_s * dp.$$

Les valeurs optimales des paramètres étudiés ont été obtenues en résolvant le modèle de régression linéaire avec interactions ainsi qu'en analysant les tracés de contour de surface de réponse. En utilisant les conditions expérimentales de : concentration initiale en phénol = 10mg/L, masse de l'adsorbant= 3g, granulométrie de l'adsorbant = 0,0475mm. L'efficacité d'élimination du phénol était de 79,34%.

Par contre pour le second, quatre variables indépendantes (la quantité d'adsorbant de 0,0015 à 0,01 g, le pH allant de 3 à 9, le temps de contact de 1 à 15 minutes et la température de 15 à 45°C) ont été étudiées. La signification des variables indépendantes et de leurs interactions a été testée au moyen de l'analyse de variance (ANOVA) avec degré de confiance de 95%. L'équation du modèle s'écrit :

$$y = -77,4 + 291 M_s + 17,20 pH + 6,30 tps - 1,225 pH * pH - 0,0329 temp * temp - 0,2837 tps * tps + 395 M_s * tps + e.$$

Les valeurs optimales des variables sélectionnées ont été obtenues en résolvant le modèle de régression quadratique ainsi qu'en analysant les tracés de contour de surface de réponse. En utilisant les conditions expérimentales suivantes : masse de l'adsorbant=0,01 g, pH de la solution= 7, temps de contact = 15 minutes, température= 28,9°C, l'efficacité de récupération d'Evista s'élève à 103%.

Mots clés : planification des expériences, plan factoriel complet, plan Box-Behnken, phénol, Evista.

Abstract: Experimental planning (EP) is a statistical and mathematical technique useful for developing, improving and optimizing various processes. It is done in three steps: experimental design, mathematical regression modeling, and optimization. The main advantage of EP is the reduction in the number of experimental trials needed to evaluate several parameters and their interactions. Indeed, we have studied two types of design. The first is a full factorial design and the second is a BOX-Behnken design.

For the first one, three parameters were studied, the initial phenol concentration (10-200 mg/L), the mass of the activated carbon (1-3g) and the carbon granulometry (0.0475-0.625 mm).

The significance of the independent variables and their interactions was tested using analysis of variance (ANOVA) with 95% confidence. The standardized effects of the independent variables and their interactions on the dependent variable were also studied by preparing a Pareto chart. The equation of the model is written :

$$y = 66.568 - 0.30789 c_0 + 5.043 M_s - 101.49 dp + 0.05009 c_0 * M_s + 0.4541 c_0 * dp + 29.284 M_s * dp - 0.24528 c_0 * M_s * dp.$$

The optimal values of the studied parameters were obtained by solving the linear regression model with interactions as well as by analyzing the response surface contour plots. Using the experimental conditions of: initial phenol concentration = 10mg/L, adsorbent mass = 3g, adsorbent granulometry = 0.0475mm. Phenol removal efficiency was 79.34%.

On the other hand for the second, four independent variables (amount of adsorbent from 0.0015 to 0.01g, pH from 3 to 9, contact time from 1 to 15 minutes and temperature from 15 to 45°C) were studied. The significance of the independent variables and their interactions was tested by means of analysis of variance (ANOVA) with 95% confidence. The model equation is written as follows:

$$y = -77.4 + 291 M_s + 17.20 pH + 6.30 tps - 1.225 pH * pH - 0.0329 temp * temp - 0.2837 tps * tps + 395 M_s * tps + e.$$

The optimal values of the selected variables were obtained by solving the quadratic regression model and analyzing the response surface contour plots. Using the experimental conditions of: mass of the adsorbent=0.01 g, pH of the solution= 7, contact time= 15 minutes, temperature= 28.9°C, the recovery efficiency of Evista is 103%.

Key words : planning of experiments, complete factorial design, Box-Behnken design, phenol, Evista.

ملخص: تخطيط التجارب تقنية إحصائية ورياضية لتطوير وتحسين مختلف العمليات، يتم ذلك على ثلاث مراحل : أداء التجارب، النمذجة، والتحسين عن طريق الانحدار الرياضي. الميزة الرئيسية لتقنية تخطيط التجارب تتمثل في تقليل عدد الاختبارات التجريبية المطلوبة لتقييم العديد من المعلمات وتفاعلاتها. في الواقع، لقد قمنا بدراسة نوعين من الخطط، الأول هو تصميم عاملي كامل والثاني هو تصميم BOX-Behnken.

في المرحلة الأولى تمت دراسة ثلاث معاملات ، التركيز الأولي للفينول (10-200 ملجم / لتر) ، كتلة الكربون المنشط (1-3 جم) وحجم جزيئات الكربون (0.0475- 0.625 مم). تم اختبار أهمية المتغيرات المستقلة وتفاعلاتها باستخدام تحليل التباين (ANOVA) بمستوى ثقة 95٪. كما تمت دراسة التأثيرات الموحدة للمتغيرات المستقلة وتفاعلاتها على المتغير التابع من خلال إعداد مخطط Pareto. معادلة النموذج مكتوبة على النحو التالي :

$$y = 66,568 - 0,30789 c_0 + 5,043 M_s - 101,49 dp + 0,05009 c_0 * M_s + 0,4541 c_0 * dp + 29,284 M_s * dp - 0,24528 c_0 * M_s * dp.$$

تم الحصول على القيم المثلى للمعاملات المدروسة من خلال حل نموذج الانحدار الخطي مع التفاعلات وكذلك من خلال تحليل مخططات كفاف سطح الاستجابة. باستخدام العوامل التجريبية: تركيز الفينول المبدئي = 10 ملجم / لتر ، كتلة المادة الماصة = 3 جم ، حجم جسيم المادة الممتزة = 0.0475 مم. في هاته الشروط التجريبية كانت كفاءة إزالة الفينول 79.34٪.

أما بالنسبة للتصميم الثاني، تمت دراسة أربعة متغيرات مستقلة (كمية مادة الامتصاص من 0.0015 إلى 0.01 جم ، ودرجة الحموضة تتراوح من 3 إلى 9 ، وزمن التلامس من 1 إلى 15 دقيقة ودرجة الحرارة من 15 إلى 45 درجة مئوية). تم اختبار أهمية هاته المتغيرات وتفاعلاتها باستخدام تحليل التباين (ANOVA) بمستوى ثقة 95٪. المعادلة النموذجية مكتوبة على الشكل التالي :

$$y = -77,4 + 291 M_s + 17,20 pH + 6,30 tps - 1,225 pH * pH - 0,0329 temp * temp - 0,2837 tps * tps + 395 M_s * tps + e.$$

تم الحصول على القيم المثلى للمتغيرات المختارة من خلال حل نموذج الانحدار التربيعي وكذلك من خلال تحليل مخططات سطح الاستجابة. في الشروط التجريبية التالية: كتلة المادة الماصة = 0.01 جم ، ودرجة الحموضة للمحلول = 7 ، وقت الاتصال = 15 دقيقة ، ودرجة الحرارة = 28.9 درجة مئوية ، كفاءة استرداد Evista يرتفع إلى 103٪.

الكلمات المفتاحية: تخطيط التجارب، تصميم عاملي كامل ، تصميم BOX-Behnken ، فينول ، إفيستا.