

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Saad Dahlab Blida Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme  
de  
**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie de l'Environnement**

**Intitulé du mémoire :**

*Optimisation de l'élimination d'un polluant organique Par l'adsorption  
sur un adsorbant naturel (Noyaux des nêfles)*

**Présenté par :**

- TRAICHI ZAKARIA
- AMARA BILAL

**proposer par :**

Dr. BENHABILES Ouassila

**Co-promoteur :**

Dr. RAI AH Kenza

Année universitaire : 2021/2022

## ملخص

يشكل وجود الأصباغ في التصريفات الصناعية خطرا على البيئة بسبب آثارها الضارة على الحيوانات والنباتات. تم تطوير عدة طرق لتنقية المياه، معظمها يعتمد على عمليات الفصل الفيزيائي باستخدام المواد الامتزازية (الفحم المنشط) أو الأغشية (التناضح العكسي) أو الإجراءات الكيميائية (الأكسدة المتقدمة)، إلخ. الامتزاز هو الطريقة الأكثر شيوعاً لإزالة الصبغة. ويمكن أن يكون استخدام مواد امتزازية طبيعية وقابلة للتحلل الأحيائي حلاً فعالاً. في هذا العمل، ركزنا على تحسين تخليق الامتزاز الطبيعي بواسطة مستوى التجربة واستخدام نقاط الاختبار إلى أن  $R^2$  «الخطوة المركبة المركزة على العوامل» بعاملين. يشير معامل تحديد النموذج الرياضي الراسخ يمثل بشكل جيد. تمت دراسة امتزاز احمر سولوفينيل على المادة الماصة، وأظهرت نتائج التجارب أن متساوي الامتزاز يتوافق مع نموذج لانغمير.

**الكلمات الرئيسية:** عامل مركب، تحسين، امتزاز، امتزاز طبيعي، صبغة نسيجية

### Abstract:

*The presence of dyes in industrial discharges constitutes a danger to the environment because of their harmful effects on fauna and flora. Several methods have been developed for water purification, the majority of which are based on physical separation processes using adsorbent materials (activated charcoal), membranes (reverse osmosis) or chemical procedures (advanced oxidation), etc. Adsorption is the most common method of choice for dye removal. The use of natural and biodegradable adsorbents could be an effective solution. In this work, we focused on the optimization of the synthesis of a natural adsorbent by plane of experiment «Factorial Centered Composite Plan» with two factors. The coefficient of determination  $R^2$  and the use of test points indicate that the established mathematical model is well representative. The adsorption of Red Solophenyl 3bl on the adsorbent has been studied, the results of the experiments show that the adsorption isotherm obeys the Langmuir model.*

**Keywords:** Central Composite Factor, Optimization, Adsorption, Natural Adsorbent, textile dye.

### Résumé :

*La présence des colorants dans les rejets industriels constitue un danger pour l'environnement du fait de leurs effets néfastes pour la faune et la flore. Plusieurs méthodes ont été élaborées pour l'épuration des eaux dont la majorité sont basées sur des procédés de séparation physiques utilisant des matériaux adsorbants (charbon actif), des membranes (osmose inverse) ou bien des procédés chimiques (oxydation avancée), etc. L'adsorption est la méthode de choix la plus employée pour l'élimination des colorants. L'utilisation des adsorbants naturel et biodégradable pourraient être une solution efficace. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la synthèse d'un adsorbant naturel par plan d'expérience « Plan Composite Centré Factoriel » à deux facteurs. Le coefficient de détermination  $R^2$  et l'utilisation des points tests indiquent que le modèle mathématique établi est bien représentatif. L'adsorption du Rouge Solophényl 3bl sur l'adsorbant a été étudiée, les résultats des expériences montrent que l'isotherme d'adsorption obéit au modèle de Langmuir.*

**Mots clés :** Central Composite Factor, Optimisation, Adsorption, Adsorbant Naturel, colorant textile.

## REMERCIEMENTS :

*Nous remercions Allah, le tout puissant, le miséricordieux, de nos avoir donné la santé et tout dont nous nécessitassions pour l'accomplissement de cette mémoire.*

*Nous tenons à remercier nos deux encadreurs Madame BENHABILES et Madame RAIAH pour l'aide leurs conseils au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous remercions sincèrement, Monsieur F. MADJENE, Maître de recherche à (U.D.E.S.) de sa gentillesse et sa permanente disponibilité qui ont été un élément primordial à la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à remercier tous les membres de familles Amara et Traichi pour la patience, les encouragements, la gentillesse et le soutien qu'ils ont donné tous au long de ce travail.*

*Nous remercions aussi tous les ingénieurs et tous les techniciens de centre de recherches UDES Bou-Ismaïl, pour les conseils éclairés et des informations.*

*En fin, Nous remercions nos amies & nos camarades pour la patience, les encouragements, la gentillesse, et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.*

## **DEDICACES DE ZAKARIA**

*Last but not least ; i wanna thank me*

*I wanna thank me for believing in me ;I wanna thank  
me for doing all this hard work ;I wanna thank me for aving  
no days off*

*I wanna thank me for never quitting ; I wanna thank me  
for always being a giver and trayna give more than I  
receive*

*I wanna thank me for just being me at all times.*

*JE Dedie ce travail a :*

**Ma Famille** : pour les sacrifices consentis pour mon  
éducation. Que ce travail traduit ma gratitude et mon  
affection. Qu'ALLAH vous accorde santé et longue vie.

**Mes amis** : A.W.B.T.W.A.Z.I.B.A et spécialement R

## **DEDICACES DE BILAI**

*Je dédie ce travail à*

**A ma mère et mon père**

*Source d'amour et d'agrément inépuisable*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime, ma  
vive gratitude, mon intime attachement et ma profonde affection.*

*A toute la famille AMARA, ma sœur Selma*

*A tous mes camarades de la promotion 2021/2022*

*Je m'excuse pour ceux que j'aurais pu oublier mais vous êtes à jamais  
gravés dans ma mémoire.*

## TABLES DES MATIERES

Résume.....	1
Remerciements .....	2
Liste des figures et <i>des tableaux</i> .....	6
Liste des abréviations.....	7
Introduction générale.....	8
<b>CHAPITRE I : GENERALITES</b> .....	10
I.1. La pollution de l'eau.....	11
I.1.1. Introduction : .....	11
I.1.2. Définition : .....	11
I.1.3. Les sources de la pollution : .....	11
I.1.4. Les type de polluants : .....	12
I.1.5. Principaux types de pollution : .....	13
I.2. Les procédés de traitement des eaux : .....	14
I.2.1. Traitement biologique : .....	14
I.2.2. Traitement chimique : .....	14
I.2.3. Traitements physiques : .....	15
I.3. La bio sorption ou adsorption sur des matériaux naturels : .....	16
I.3.1. Le charbon actif : .....	16
I.3.2. Techniques d'adsorption : .....	17
I.4. Isotherme d'adsorption : .....	17
I.4.1. Isotherme de type I : .....	17
I.4.2. Isotherme de type II : .....	18
I.4.3. Isotherme de type III : .....	18
I.4.4. Isotherme de type IV : .....	18
I.4.5. Isotherme de type V : .....	19
I.4.6. Modèles d'Isothermes d'adsorption .....	21
<b>CHAPITRE II : L'OPTIMISATION</b> .....	23
II.1. Plan d'optimisation : .....	24
II.1.1. Introduction : .....	24
II.1.2. Application de l'optimisation en génie des procédés : .....	24

II.1.3. Plan d'expérience :	24
II.1.4. Les plans pour surface de réponse :	25
<b>CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES</b>	<b>28</b>
III.1. Introduction :	29
III.2. Réactifs et appareils utilisés :	29
III.2.1. Appareils et instruments utilisés :	29
III.2.2. Méthode d'analyse :	29
III.2.3. Réactifs utilisés :	30
III.2.4. Caractérisation par adsorption de Rouge de Solophenyl :	30
III.3 Préparation du Charbon actif :	32
III.3.1. L'activation	32
III.3.2. Protocole expérimentale de l'adsorption :	33
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>34</b>
IV.1. Application du plan d'expériences :	35
IV.1.1. Choix des facteurs d'étude :	35
IV.1.2. Modélisation :	36
IV.1.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique :	37
IV.1.4. Influence des coefficients :	39
IV.1.5. Validation des conditions optimales :	39
IV.2. Isothermes d'adsorption :	40
IV.2.1. L'adsorption du colorant sur le charbon :	40
<b>Conclusion générale :</b>	<b>44</b>
<b>Références bibliographiques :</b>	<b>45</b>

## **LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX :**

Figure I.1: Classification des isothermes d'adsorption : .....	20
Figure II.1 : Illustration du plan composite centré pour trois facteurs : .....	26
Figure III.1 : Le Rouge de Solophenyl 3BL (SR 3BL) : .....	30
Figure III.2 : Les noyaux des nêles : .....	32
Figure III. 3 : Dispositif utilisé pour l'adsorption du rouge solophényl : .....	33
Figure IV. 1 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions : .....	37
Figure IV. 2 : Les réponses mesurées en fonction des réponses prédites : .....	38
Figure IV. 3 : Diagramme de la dispersion des résidus : .....	38
Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption du colorant : .....	40
Figure IV.5 : Linéarisation de modèle de Langmuir pour l'adsorption du colorant sur le charbon .....	41
Figure IV.6 : Linéarisation de modèle de Freundlich pour l'adsorption du colorant sur le charbon .....	41
Figure IV.7: Modélisation de l'isotherme l'adsorption du colorant sur le charbon.....	42
Figure III.8: Le facteur adimensionnel RL en fonction de la concentration initiale du colorant : .....	43
Tableau. I.1 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines : .....	13
Tableau II.1 : Matrice d'expérience de plan composite centré pour 3 facteurs : .....	27
Tableau III. 1 : Caractéristiques du rouge solophényl (SR 3BL) .....	31
Tableau IV. 1 : Facteurs et domaine d'étude : .....	35
Tableau IV. 2 : Les essais et les réponses du plan CCF : .....	36
Tableau IV. 3 : Analyse statistique des résultats : .....	38
Tableau IV. 4 : p-value des coefficients du modèle : .....	39
Tableau IV. 5 : Valeur correspondant au meilleur résultat : .....	39
Tableau IV.6: Comparaison des résultats de la régression linéaire et non linéaire pour les modèles de deux paramètres : .....	42

## LISTE DES ABBREVIATIONS

**RS** : Rouge de Solophenyl

**CA** : charbon actif.

**CB** : Charbon brute.

**CCF** : Composite Centré Factoriel

**DRX** : la Diffraction par les Rayons X.

**IRTF** : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**Q<sub>e</sub>** : Capacité d'adsorption à l'équilibre

**V**: Volume de la solution (L)

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale en soluté dans la phase liquide (mg L<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>** : Concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>).

**M**: Masse d'adsorbant (g)

**MOO** : L'optimisation multi-objective

**R<sub>e</sub>** : rendement d'élimination

## Introduction générale

Les hommes rejettent de plus en plus de composés chimiques dans l'eau due aux activités domestiques, agricoles, industrielles qui ont devenus une source de pollution des ressources d'eau. Au cours du XXe siècle, on a pris de plus en plus conscience de l'impact de pollution sur l'environnement et la santé publique et cette prise de conscience a conduit à la mise au point et à l'application de méthodes et de technologies visant à réduire la pollution. Dans ce contexte, les chercheurs ont essayé toujours de trouver de nouvelles méthodes de traitement de l'eau, plus écologiques et peu coûteuses, en particulier pour les pays développés. Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : adsorption, oxydation et filtration.[1-2] Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la contamination qui sera discutée, cependant l'adsorption est une technique couramment utilisée. Également il est essentiel d'avoir des adsorbants produits à des coûts faibles et pouvant éliminer simultanément des contaminants organiques et inorganiques [3].

Le charbon actif qui est bon marché est largement utilisé comme matériau adsorbant dans le secteur pour éliminer les composés indésirables. Sa grande surface spécifique, ainsi que la distribution de ces pores vous permettent d'absorber différents polluants toxiques. Plusieurs enquêtes ont porté sur l'étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption de ce matériau poreux [4]. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en composés organiques et ions métalliques en générale [5].

Des quantités importantes de grains de nêfles sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets

Notre travail consiste à optimiser la synthèse d'un nouveau adsorbant (charbon actif) à partir des débris de grain de nêfles et de l'appliquer pour le traitement des eaux colorées.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une généralité de différents types de pollution des eaux, les méthodes de traitements des eaux colorées, le phénomène d'adsorption et les adsorbants, les équilibres (isotherme) des adsorbants, ainsi que l'étude bibliographique portant sur la modélisation par plan d'expériences.

Le deuxième chapitre définit les protocoles expérimentaux de la synthèse la préparation du matériau composite et les différentes techniques d'analyses utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats récoltés pendant la présente étude ainsi que des perspectives.

# CHAPITRE I

## GENERALITES

## **I.1. La pollution de l'eau:**

### **I.1.1.Introduction :**

L'homme a toujours eu comme souci d'accroître et aussi préserver ses ressources en eau de la pollution qui est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [6]. Par conséquent il est peut-être utile de discuter, ne serait-ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

### **I.1.2. Définition :**

Le verbe Polluer est dérivé du latin polluē : erreur ou corruption. Ce sens sain est de faire quelque chose d'incapable pour les êtres ou nuisibles, notamment en ajoutant des ordures ou des eaux usées [7].

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines.

### **I.1.3. Les sources de la pollution :**

L'eau dans la nature qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux [8].

#### **a) Source urbaine :**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [9].

#### **b) Source industrielle :**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [10]. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité) [11].

#### **c) Source agricole :**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [11]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

#### **d) Source naturelle :**

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On comprend ainsi qu'une concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [11].

### **I.1.4. Les types de polluants :**

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes [12].

Les eaux de rejet peuvent contenir divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [12].

### I.1.5. Principaux types de pollution :

En rejetant des effluents contaminés dans le milieu aquatique, les activités humaines industrielles, agricoles ou urbaines polluent les eaux. On peut distinguer trois grandes familles de pollution, la pollution physique, chimique et microbiologique (Tableau I.1) [13-14].

**Tableau. I.1** : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines [13].

Type de pollution		Nature	Source ou agent causal
<b>Physique</b>	thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
	radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
	Mécanique	Matières en suspension	Eaux résiduaires industrielles
<b>Chimique</b>	Fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
	Métaux et métalloïdes	Mercure, cadmium, plomb Aluminium, arsenic	Industries, agriculture, pluies acides, combustion
	Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
	Organochlorés	PCB, solvants	Industries
	Composés organiques de synthèse	Nombreuses molécules	Industries
	Détersifs	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Pétrole et dérivés	Industrie pétrolière, transports
<b>Microbiologique</b>		Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevages

## **I.2. Les procédés de traitement des eaux :**

Le traitement des déchets textiles (compte tenu de la composition très hétérogène des ceux-ci), conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination différents polluants par étapes successives. En premier lieu, il y aura élimination de la pollution insoluble par prétraitement (criblage, décapage, déshuilage, etc.). Ensuite, il y aura les traitements physico-chimiques, assurant une séparation solide-liquide [15-16].

### **I.2.1. Traitement biologique :**

La présence dans l'eau ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par les micro-organismes est le moyen biologique dont dispose la nature utilisée pour la purification des milieux naturels : air, eau et sol [17].

### **I.2.2. Traitement chimique :**

#### **a) Oxydation :**

Les procédés d'oxydation avancée (AOP) sont des méthodes d'oxydation en phase aqueuse qui consistent à utiliser des dérivés hautement réactifs pour la destruction des polluants cibles. Dans l'eau, les procédés AOP génèrent un oxydant secondaire plus puissant et moins sélectif, le radical hydroxyle [18].

#### **b) Réduction :**

La réduction concerne principalement le chrome hexavalent, qui ne précipite pas dans cet état d'oxydation. Nous le changeons donc en état d'oxydation 3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ). On utilise généralement du bisulfite de sodium (hydrogénosulfite de sodium  $\text{NaHSO}_3$ ) [19].

#### **c) Neutralisation :**

Le but de la neutralisation est d'amener le pH de la solution à une valeur compatible c'est-à-dire entre 6,5 et 8,5 pour permettre la précipitation des métaux [20].

### **I.2.3. Traitement physiques :**

#### **a) Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

Il s'agit d'un processus de traitement primaire qui élimine les impuretés de l'eau grâce à la réaction d'émulsion. Le but principal de la coagulation est donc de déstabiliser les fines particules en suspension afin de faciliter leur agglomération. , le processus de floculation augmente la vitesse de capture des floes lors du traitement de filtration [20]. Cependant, cette technique à elle seule n'est pas toujours suffisante pour ramener la concentration de polluants aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse d'ions métalliques ou de colorants [21].

#### **b) Filtration sur membrane:**

Le développement industriel des techniques membranaires ne date que des années (1960) pour la dialyse et des années (1970) pour les techniques de solvo-transfert. On entend par dialyse l'opération consistant à faire passer des membranes à travers un liquide, par diffusion afin de séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert, par contre, consiste à faire passer des membranes semi-perméables à travers un liquide, par convection forcée, afin de purifier le solvant. Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis de réaliser les premières séparations des composés dissous [22].

#### **c) L'échange d'ions :**

L'échange d'ions est le processus par lequel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Le processus d'échange d'ions est applicable à la fois aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [22 – 23].

#### **d) L'adsorption :**

L'adsorption est une opération de base de génie chimique, c'est un phénomène de surface, physique ou chimique, dans l'interface adsorbat/adsorbant, dans lequel les molécules absorbées liquides ou gazeuses sont fixées à la surface d'un solide. Elle est le résultat d'un équilibre entre la substance adsorbée et restante en solution. Cet équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant [24].

Il existe deux types d'adsorption, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption), selon les interactions entre le solide et les molécules de l'adsorbat [25].

• **Adsorption physique (physisorption) :**

Adsorption physique (physisorption) c'est un phénomène spontané et réversible. L'accessoire des molécules d'adsorbat à la surface adsorbante est sensiblement dû aux forces de van der Waals, les forces polaires découlant d'un champ électrique à la surface des connexions adsorbantes ou sur des liaisons d'hydrogène dues à la présence de certains groupes de surface [26].

• **Adsorption chimique (chimisorption) :**

L'adsorption chimique ou la chimisorption résulte d'une interaction chimique entre le solide et l'adsorbat, ces dernières liées entre eux par des liaisons covalentes ou ioniques, les molécules de l'adsorbat sont liées directement à l'adsorbant. Ce type d'adsorption se implique des énergies interactives élevées comprises entre 40 kJ/mole et 200 kJ/mole [26].

**I.3. La biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels :**

La biosorption implique l'utilisation d'une biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur sa surface. Parmi les adsorbants, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces [27-30].

**I.3.1. Le charbon actif :**

Le charbon actif sous forme granulaire ou pulvérulente est l'adsorbant utilisé pour la dépollution d'effluents. Composé d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure graphite, le charbon actif est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur. L'adsorption de molécules organiques par le charbon actif se fait par l'intermédiaire d'interactions faibles de type Van der Walls entre les électrons  $\Pi$  délocalisés de la structure graphène de la surface carbonée et les nuages électroniques des solutés. Le charbon actif est également utilisé comme support d'adsorbants spécifiques (par exemple des ligands de cations métalliques, ce qui augmente ses applications dans le domaine de la dépollution [31-32].

### **I.3.2. Techniques d'adsorption :**

Il existe plusieurs techniques d'adsorption, la plus utilisée étant la technique en mode cuvée dite méthode en batch. C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...). L'ensemble « solution + adsorbant » est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables. Pour l'étude des phénomènes d'adsorption, il existe une autre méthode largement utilisée en milieu industriel du fait des volumes d'eau à traiter, la méthode dynamique en colonne ouverte qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant. La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur [33-34].

### **I.4. Isotherme d'adsorption :**

Une isotherme d'adsorption représente, pour des conditions de température et de concentrations données, la variation de la quantité du polluant adsorbé  $q_e$  (gramme de composé par gramme d'adsorbant) en fonction de la concentration à l'équilibre de ce polluant en phase liquide  $C_e$ . Les isothermes d'adsorption d'un monocomposé peuvent présenter suivant la classification proposée par Brunauer *et al.* (1940). [35]

#### **I.4.1. Isotherme de type I :**

Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å environ, puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule, les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles concentrations. Cette isotherme comprend trois parties (figure I.1):

Une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration d'adsorption, une deuxième partie où la pente mesurant la dérivée de la quantité adsorbée à la

concentration, enfin une saturation où la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration. L'interprétation classique de cette isotherme est représentative d'une biosorption pour une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme souvent décrit par une isotherme de Langmuir, se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption.

#### **I.4.2. Isotherme de type II :**

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500 Å environ).

Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la concentration augmente, le nombre de couches pouvant être très important.

#### **I.4.3. Isotherme de type III :**

Cette isotherme est caractéristique des biosorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, elle est relativement rare, indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début d'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Cette isotherme correspond à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/biosorbant comparées aux interactions biosorbant/biosorbant (surface/surface). Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que la biosorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

#### **I.4.4. Isotherme de type IV :**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des concentrations élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

Quand on augmente la concentration, des couches polymoléculaires se forment; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres du pore pour que celles-ci se réunissent.

#### I.4.5. Isotherme de type V :

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV, nous verrons par la suite que la forme des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbat/biosorbant, il permet d'obtenir la quantité de produit adsorbé et la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange.

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire les résultats expérimentaux à l'aide des équations mathématiques théoriques ou semi-empiriques, et vise à déterminer des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux.

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (I.1)$$

où :

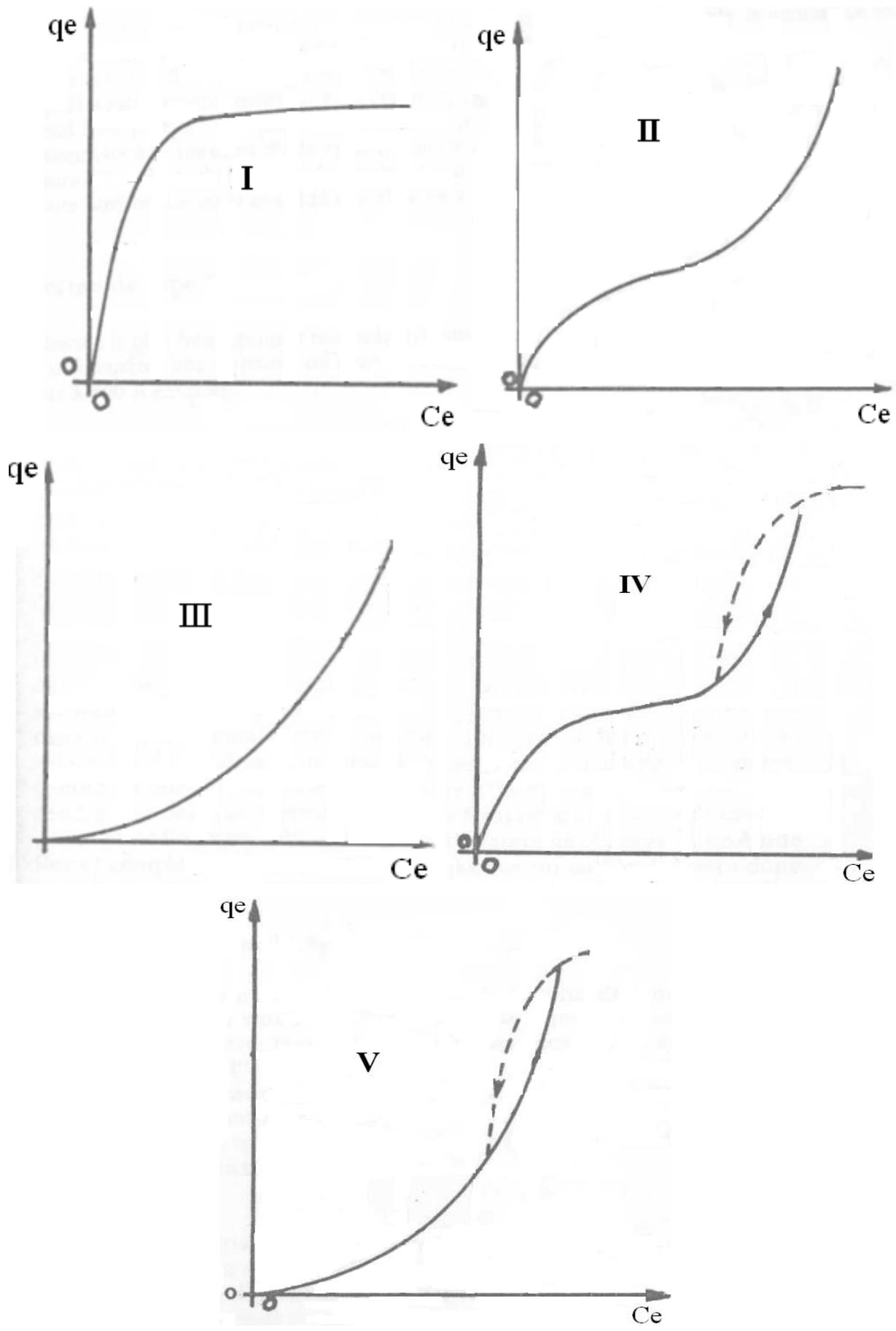
$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

V: Volume de la solution (L)

$C_o$  : Concentration initiale en soluté dans la phase liquide ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

m: Masse d'adsorbant (g)



**Figure I.1:** Classification des isothermes d'adsorption

#### I.4.6. Modèles d'Isothermes d'adsorption

##### a) Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir s'applique pour l'adsorption en couche monomoléculaire, il est basé sur les hypothèses suivantes.

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
  - Tous les sites sont identiques
  - Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
  - L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- [36]

Langmuir exprime l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. [37]

Le modèle est décrit par l'équation (I.2) :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{I.2})$$

$b$  : Constante d'équilibre de l'adsorption est une fonction de la température et de l'enthalpie de l'adsorption d'une molécule du soluté ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$q_m$  : Quantité d'adsorbat exigée pour former une couche unitaire simple sur le adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse du adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

L'équation de Langmuir est représentée par la forme linéaire suivante :

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

Un paramètre adimensionnel  $R_L$  qui exprime les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir. Ce paramètre est représenté par la relation suivante :

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

$C_o$ : Concentration initiale de la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$R_L$  paramètre décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est :

Défavorable	pour	$R_L > 1$
Linéaire	pour	$R_L = 1$
Favorable	pour	$0 < R_L < 1$
Irréversible	pour	$R_L = 0$

### b) Modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), nous utilisons le modèle de Freundlich qui est exprimée par l'équation (I.5) [37]:

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (I.5)$$

$K_F$  : Constante de Freundlich, qui indique la capacité relative d'adsorption de l'adsorbant lié à l'énergie de liaison

$n_F$  : Facteur d'hétérogénéité représente la déviation des linéarités d'adsorption et connu comme le coefficient de Freundlich.

Les coefficients de Freundlich peuvent être déterminés à partir de l'équation (I.6) :

$$\ln q_e = \ln K_F + n_F \ln C_e \quad (I.6)$$

# CHAPITRE II

## L'optimisation

## **II.1. Plan d'optimisation :**

### **II.1.1. Introduction :**

L'optimisation est l'action pour obtenir le meilleur résultat dans certaines conditions. Elle est constituée d'un ensemble de techniques permettant de trouver les valeurs des facteurs qui rendent optimale une fonction de réponse, appelée aussi fonction objectif. Sur le plan mathématique, cela correspond à la recherche des extremums de fonctions à plusieurs variables. Dans le domaine des sciences appliquées, il s'agit de trouver les conditions expérimentales permettant d'obtenir une valeur optimale de la réponse d'opérations industrielles ou d'expériences de laboratoire.

Plusieurs stratégies d'optimisation peuvent être appliquées : méthodes dites indirectes impliquant des modèles qu'ils soient de connaissance ou empiriques (plans d'expériences) et méthodes directes [38].

### **II.1.2. Application de l'optimisation en génie des procédés :**

L'optimisation des procédés chimiques joue un rôle clé dans le domaine de génie des procédés, elle est nécessaire et efficace dans la recherche d'économies d'énergie et/ou de matières premières. Donc la plupart des problèmes de génie des procédés du monde réel nécessitent l'optimisation simultanée de plusieurs objectifs (optimisation multi-objectifs) qui ne sont pas proportionnels, et donc ne peuvent pas être combinés en une seule fonction objectif. [39 - 41]

L'optimisation multi-objective (MOO) a reçu une attention considérable de la part des chercheurs dans le domaine chimique depuis la fin des années 1990. Diverses techniques de MOO peuvent être utilisées pour des applications en génie des procédés, comme :

- Optimisation de la coagulation-floculation dans le traitement de l'eau
- Optimisation des procédés de séparation membranaire
- Optimisation du système turbogénérateur de chaudière
- Optimisation d'un procédé de traitement d'une filière biologique.

### **II.1.3. Plan d'expérience :**

#### **a) Principe :**

Le principe des plans d'expériences consiste à déterminer un modèle mathématique reliant les grandeurs d'intérêt ( $y$ ) aux variables (facteurs) contrôlables ( $x_i$ ) en variant les niveaux de ces facteurs à chaque essai. Ce qui va permettre de diminuer le nombre d'expériences à réaliser, de

détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse [42 - 43]

**b) Terminologie :**

- **Réponse :** La grandeur étudiée ;
- **Facteur :** Les variables influant sur la réponse ;
- **Niveau d'un facteur :** La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience ;
- **Domaine d'étude :** domaine expérimental délimité par les niveaux inférieurs et supérieurs des facteurs étudiés ;
- **Plan d'expérimentation :** matrice déclinant l'ensemble des conditions expérimentales, imposées aux variables naturelles pour la réalisation des différents essais, dans le cadre du plan d'expériences choisi ;
- **Matrice d'expériences :** indique les niveaux pris par les variables codées aux différentes expériences.

**c) Types de plans d'expérience :**

Il existe différents types des plans d'expériences, qui peuvent être classés en trois catégories selon leur usage : Plans de criblage, Plans pour surface de réponse et Plans de mélange [44].

• **Les plans de criblages :** dont l'objectif est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée en un minimum d'expériences.

• **Les plans pour surface de réponse :** dont l'objectif est de trouver une relation mathématique (modèle) qui lie les réponses mesurées aux variables associées aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle. Ce modèle peut être aussi utilisé à des fins d'optimisation du processus étudié.

• **Les plans de mélange :** dont l'objectif est le même que la deuxième famille mais où les facteurs ne sont pas indépendants et sont contraints. Comme exemple de contrainte, la somme des fractions molaires d'un mélange doit être égale à 1.

#### **II.1.4. Les plans pour surface de réponse :**

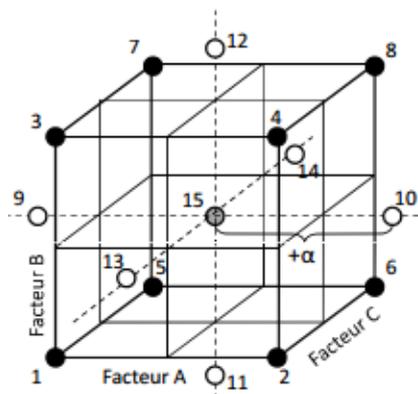
La méthodologie pour surfaces de réponse, ou RSM, est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques dans laquelle une réponse d'intérêt est influencée par plusieurs variables. Les applications les plus étendues de RSM se situent dans les situations particulières où plusieurs variables d'entrée influencent potentiellement une mesure de performance ou une caractéristique de qualité du processus.

Il existe différents types de plan concernant ce modèle, les plus connus sont les plans « Composites centrés », les plans « Box-Behnken », les plans de « Doehlert », et les plans « Hybrides » [44].

#### a) Plans composites centrés

Un plan composite centré de Box-Wilson, couramment appelé Plan Composite Centré, contient un plan factoriel ou fractionnaire incorporé avec des points centraux augmentés d'un groupe de points en étoile permettant d'estimer la courbure. Si la distance entre le centre de l'espace du plan et un point factoriel est de  $\pm 1$  unité pour chaque facteur, la distance entre le centre de l'espace de calcul et un point en étoile est  $|\alpha| > 1$ . La valeur précise de  $\alpha$  et le nombre de points centraux que le plan doit contenir dépendent de certaines propriétés souhaitées pour le plan et du nombre de facteurs en cause [45].

La Figure I.2 représente un plan composite centré pour trois facteurs. Les points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 sont les points expérimentaux d'un plan  $2^3$ . Le point 15 est le point central. Ce point peut être répliqué plusieurs fois. Les points 9, 10, 11, 12, 13 et 14 sont les points axiaux. Ces six derniers points forment le plan en étoile [45].



**Figure II.1 :** Illustration du plan composite centré pour trois facteurs.

Le nombre d'essais (N) requis pour construire la matrice de Plan Composite Centré Factoriel (CCF) est défini selon l'équation (I.7) [45].

$$N = 2k(k - 1) + \theta \quad (I.7)$$

Avec :

K : Le nombre de facteurs,

$\theta$  : Le nombre de points au centre.

Donc 15 essais à réaliser pour un plan de plan composite centré pour 3 facteurs, la construction de la matrice est présentée dans le tableau suivant.

**Tableau II.1** : Matrice d'expérience de plan composite centré pour 3 facteurs.

<b>Essai N</b>	<b>Facteur 1</b>	<b>Facteur 2</b>	<b>Facteur 3</b>
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	+1
10	0	+1	-1
11	0	-1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

**CHAPITRE III**  
**MATERIELS ET METHODES**

### III.1. Introduction :

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire « Epuration et Valorisation des Eaux de Rejets » à “l’Unité de Développement des Equipements Solaires UDES Bou-Ismaïl”.

Le but de ce travail consiste à optimiser la synthèse nouveau adsorbant (charbon actif) à partir des débris de grain de nêfles par plan d’expérience plans composites centrés à deux facteurs, suivi d’une application pour l’élimination d’un colorant (rouge solophényl 3bl) puis l’étude de l’adsorbant.

Le mode de préparation, l’installation expérimentale, les méthodes d’analyses utilisées et l’ensemble des expériences effectuées ont été détaillés dans ce chapitre.

### III.2. Réactifs et appareils utilisés :

#### III.2.1. Appareils et instruments utilisés :

- Une balance analytique de type OHAUS® Pioneer™ PA114.
- Un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de type SHIMADZU UV 1800.
- Un four de calcination type Nabertherm®
- Une étuve de séchage type Memmert.
- Un multi-paramètre type Consort 5020 pour mesurer le pH et la conductivité.
- Des agitateurs type WiseStir®.

#### III.2.2. Méthode d’analyse :

- **Spectrophotomètre UV-VIS :**

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil à double-faisceaux de marque SHIMADZU UV 1800. Il permet de quantifier les molécules présentes en solution, capables d’absorber des photons, dans la gamme de longueurs d’onde 200 -800 nm.

L’absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de BeerLambert :

$$A = \epsilon Cl = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.1})$$

Tel que :

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

C : la concentration de l’espèce adsorbant ( $\text{mol. L}^{-1}$ ) adsorbant, exprimée en moles par litre ;

l : Le trajet optique (cm) ;

$I_0$  : Intensité du faisceau incident ;

$I$  : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) correspondant au maximum d'absorption pour la molécule utilisée dans l'étude à savoir rouge solophényl 3bl. La valeur de  $\lambda_{\max}$  est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 800 et 200 nm sur des échantillons. L'absorption de différentes concentrations a permis la réalisation des droites d'étalonnage pour le rouge solophényl 3bl (Annexe). La cuve utilisée est en quartz d'un volume de 1,5 ml.

### III.2.3. Réactifs utilisés :

Le réactif chimique utilisé pendant l'étude expérimentale est l'Acide phosphorique de formule brute  $H_3PO_4$  et de pureté égale à 85%.

Le colorant choisi pour les tests d'adsorption est le Rouge de Solophenyl 3BL (SR 3BL), est un colorant largement utilisé dans la textile industrie.

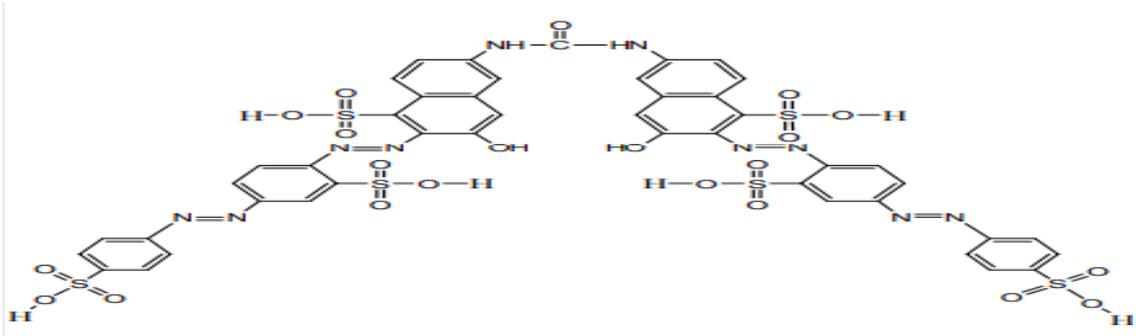


**Figure III.1** : Le Rouge de Solophenyl 3BL (SR 3BL)

### III.2.4. Caractérisation par adsorption de Rouge de Solophenyl

De nombreux moyens sont utilisés afin de comparer les différents adsorbants et déterminer leurs capacités d'adsorption en quantité adsorbé par unité de masse, ces mesures sont déterminées par un polluant spécifique correspondant à un état pratique donné (effluent industriel ou rejet chimique).

**Tableau III. 1 :** Caractéristiques du rouge solophényl (SR 3BL)

<b>État physique</b>	<b>Solide</b>
<b>Apparence et odeur</b>	<b>poudreux, rouge vif</b>
<b>Nom commercial</b>	<b>Direct Red 89 (Anglais)</b>
<b>Formule chimique</b>	<b>C<sub>45</sub>H<sub>26</sub>N<sub>10</sub>Na<sub>8</sub>S<sub>6</sub></b>
<b>Structure chimique</b>	
	
<b>Poids moléculaire</b>	<b>1 373,05</b>
<b>Densité</b>	<b>1</b>
<b>Stabilité</b>	<p><b>Ce produit est instable dans les conditions suivantes :</b></p> <p><b>La combustion produit des gaz toxiques: monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxydes d'azote, oxydes de soufre.</b></p>
<b>Incompatibilité</b>	<p><b>Ce produit est incompatible avec ces substances: Les agents oxydants et les agents réducteurs peuvent détruire la couleur.</b></p>
<b>Propriété toxicologique</b>	<b>Irritation des yeux.</b>
<b>Solubilité</b>	<b>Dans l'eau 60,00 g/l à 20 °C</b>
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	<b>542</b>

SR 3BL n'est pas biodégradable en raison de la complexité de la structure chimique et sa présence dans l'eau est nocive pour la santé humaine. De plus, il atténue la pénétration de la lumière et inhibe considérablement la photosynthèse et, de cette façon, la vie aquatique. L'épuration de l'eau contaminée par le SR 3BL est un défi pour les scientifiques et peu des technologies rentables pour son élimination sont fortement recommandées [46-47].

### III.3. Préparation du Charbon actif :

La procédure de synthèse du charbon consiste à activer les grains de nêfles à différentes concentrations de l'acide et de la température de calcination pendant deux heures suivant la matrice de plan d'expérience.



**Figure III.2 :** Les noyaux des nêfles

#### III .3.1. L'activation

Le déchet est d'abord lavé avec de l'eau distillée et séché à l'étuve pendant 12 heures. Ensuite, l'échantillon est moulu pour obtenir une granulométrie finale entre 1 et 2mm.

L'activation acide est réalisée par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Le charbon actif est imprégné avec une solution de  $H_3PO_4$ . Le mélange est chauffé dans une four de calcination a

pendant 2h. Le charbon activé par l'acide est lavé avec de l'eau distillée. Avant Séchage à 100 °C et la peser , le CA. est lavé de nouveau avec l'eau distillée, jusqu'à atteindre un pH de 6 dans l'eau résiduelle.

### III.3.2. Protocole expérimentale de l'adsorption :

La condition optimale obtenue via l'optimisation par le plan Composite Centré factoriel a été utilisée pour la synthèse du charbon destiné à l'adsorption du colorant.

Les tests d'adsorption ont été effectués en utilisant des différentes concentrations de colorant 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 40 et 50 mg/L. nous avons ajouté 0.1 g du charbon dans 100 ml de l'échantillon, après 30 min de traitement, les échantillons ont été prélevé et par la suite analysés par un spectrophotomètre UV/visible à une longueur d'onde de  $\lambda_{\max} = 540$  nm pour déterminer la capacité d'adsorption en utilisant la courbe d'étalonnage. Le dispositif utilisé pour l'étude de l'adsorption du colorant est représenté sur la figure II.3.



**Figure III. 3 :** Dispositif utilisé pour l'adsorption du rouge solophényl.

La quantité adsorbée est calculée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (I.1)$$

# CHAPITRE IV

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

## IV.1. Application du plan d'expériences :

### IV.1.1. Choix des facteurs d'étude :

Le choix des facteurs d'étude lors de la réalisation d'un plan d'expérience s'avère l'un des points les plus importants. Dans notre étude, le choix de facteurs s'est porté sur deux paramètres nécessaires et affectant directement les caractéristiques de l'adsorbant, dont la température de calcination ( $X_1$ ) et la concentration de l'acide phosphorique ( $X_2$ ). Ces facteurs sont choisis de telle manière à avoir un rendement d'élimination maximal du colorant.

Le tableau **IV.1** présente les facteurs choisis et le domaine d'étude dans lequel devrait être réalisée l'expérience :

**Tableau IV. 1:** Facteurs et domaine d'étude.

	<b>Facteurs</b>	<b>Niveau -1</b>	<b>Niveau 0</b>	<b>Niveau +1</b>
$X_1$	<b>La température (°C)</b>	350	475	600
$X_2$	<b>Concentration de l'acide phosphorique (%)</b>	5	10	15

Tous les autres paramètres sont maintenus constants lors des expériences.

Soit :

- Volume (100 mL).
- Agitation (300 tpm).

La réponse choisie dans cette étude est le rendement d'élimination qui est calculé à l'aide de l'équation **(IV.1)** :

$$Re(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad \text{(IV.1)}$$

$R_e$  : rendement d'élimination (%),

$C_i$  : Concentration initiale du colorant (mg/L).

$C_e$  : Concentration finale du colorant (mg/L).

### IV.1.2. Modélisation.

Notre objectif consiste à optimiser les paramètres considérés par la maximisation du rendement.

La matrice d'expériences de plan CCF (Central Composite Factor) et les résultats expérimentaux (réponses), obtenus lors de la réalisation des 11 essais, sont présentés dans le tableau (IV.2).

**Tableau IV. 2:** Les essais et les réponses du plan CCF.

N° d'essai	(x <sub>1</sub> )	(x <sub>2</sub> )	R <sub>e</sub> (%)
1	350 (-1)	5 (-1)	72,36
2	600 (+1)	5 (-1)	64,03
3	350 (-1)	15 (+1)	63,16
4	600 (+1)	15 (+1)	37,94
5	350 (-1)	10 (0)	71,93
6	600 (-1)	10 (0)	64,57
7	475 (+1)	5 (0)	55,21
8	475 (+1)	15 (0)	46,93
9	475 (-1)	10 (-1)	54,82
10	475 (0)	10 (+1)	54,52
11	475 (0)	10 (-1)	54,93

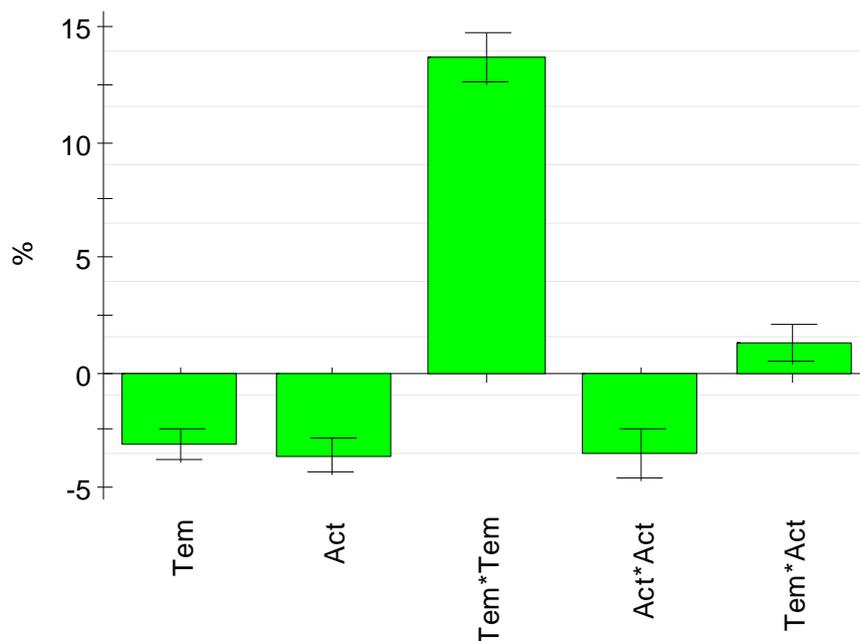
Le logiciel MODDE® 6.0 a été utilisé pour le calcul des coefficients du modèle et des écarts types correspondants.

En remplaçant les différents coefficients dans l'équation du modèle appliqué (équation I.7), nous avons obtenu l'équation mathématique suivante (IV.2) :

$$y = 54,6844 - 3,12722 x_1 - 3,57301 x_2 + 13,6763 x_1^2 - 3,50374 x_2^2 + 1,31577 x_1 x_2 \quad (\text{IV.2})$$

La représentation des coefficients et leurs interactions obtenues, sont rapportées sur la Figure (IV.1).

La figure (IV.1) nous permet d'observer l'effet des facteurs étudiés sur les réponses. Les résultats obtenus montrent que la température de calcination et l'acide phosphorique influent de façon négative sur la réponse. On observe une grande influence positive pour l'interaction température de calcination / température de calcination contre une influence négative pour l'interaction l'acide / acide.



**Figure IV. 1:** Effet des facteurs principaux et leurs interactions.

#### IV.1.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique :

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la qualité du modèle statistique, parmi lesquelles on peut citer : le coefficient de détermination ( $R^2$ ), la prédiction ( $Q^2$ ) et la reproductibilité, qui sont calculés à l'aide du logiciel MODDE 6.0 [48].

Pour estimer l'adéquation du modèle, le coefficient de détermination  $R^2$  indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus il est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté.

Le coefficient de prédiction ( $Q^2$ ) indique la puissance prédictive ; au-delà de 0,8 le modèle présente un bon pouvoir prédictif [49].

La reproductibilité est la variation des réponses dans les mêmes conditions comparée à la variation totale des réponses.

Le modèle est valide lorsque la barre de validité est supérieure à 0,25, donc il n'y a aucun manque d'ajustement du modèle (MODDE 6.0. index).

Le résumé de l'ajustement donné par le MODDE 6.0 est regroupé dans le tableau **IV.3**.

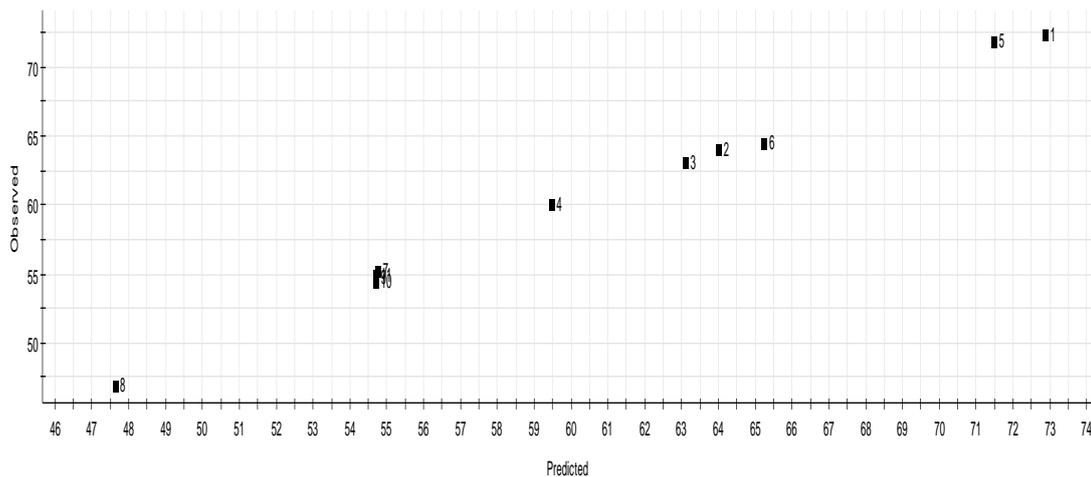
D'après le tableau **IV.3** on constate un coefficient de détermination  $R^2$  proche de 1, un pouvoir de prédiction ( $Q^2$ ) proche de 0,8 et une reproductibilité proche de 1 donc il n'y a aucun manque d'ajustement du modèle.

**Tableau IV. 3:** Analyse statistique des résultats.

<b>Coefficient de détermination <math>R^2</math></b>	0,997
<b><math>R^2</math> ajusté</b>	0,993
<b>Coefficient de prédiction <math>Q^2</math></b>	0,967
<b>Reproductibilité</b>	0,999

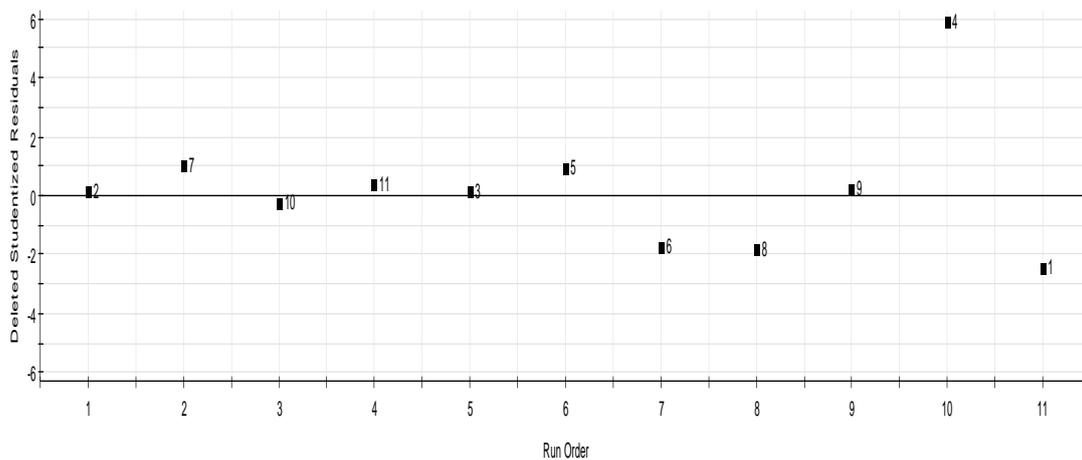
Les résultats des résidus concernant les réponses mesurées et prédites sont représentés sur la Figure (IV.2).

Nous observons que les réponses suivent une distribution normale et linéaire, ce qui représente un indice pour la vérification du modèle statistique.



**Figure IV. 2:** Les réponses mesurées en fonction des réponses prédites.

Aussi, le diagramme de la dispersion des résidus (Figure IV.3), montre que le modèle est bien validé ; cette validité du modèle revient à la distribution des points sur le domaine.



**Figure IV. 3:** Diagramme de la dispersion des résidus.

#### IV.1.4. Influence des coefficients :

Afin de comparer l'influence des coefficients, nous avons calculé le rapport entre le coefficient et l'écart-type qu'on appelle le « t-student ». A partir de la valeur obtenue par le test « t-student », on peut prévoir si le coefficient est influent ou pas. Cette probabilité est appelée « p-value » [50] :

- Si la « p-value » est inférieure à 0,05, le coefficient est influent.
- Si la « p-value » est supérieure à 0,05 le coefficient n'est pas influent [50-51].

Le Tableau (IV.4) présente les p-values correspondantes à chaque coefficient du modèle.

**Tableau IV. 4:** p-value des coefficients du modèle.

	<b>Coefficient</b>	<b>P-value</b>	<b>Remarque</b>
<b>a<sub>0</sub></b>	54,6844	1,48261e-010	Influent
<b>a<sub>1</sub></b>	-3,12722	7,19176e-005	Influent
<b>a<sub>2</sub></b>	-3,57301	3,75696e-005	Influent
<b>a<sub>11</sub></b>	13,6763	4,1389e-007	Influent
<b>a<sub>22</sub></b>	-3,50374	0,000330089	Influent
<b>a<sub>12</sub></b>	1,31577	0,00926083	Influent

La meilleure condition correspondant à la plus grande valeur de l'indice du Rouge de Solophenyl , est regroupée dans le Tableau (IV.5).

**Tableau IV. 5 :** Valeur correspondant au meilleur résultat.

<b>Température</b>	<b>Activant</b>	<b>Capacité d'adsorption</b>
350	5	72,85

#### IV.1.5. Validation des conditions optimales :

Nous avons effectué un test de validation pour les conditions optimales, nous avons trouvé un rendement de 71,26%.

En mesurant l'erreur relative, on trouve :

$$Err (\%) = \frac{|\text{exp} - \text{theo}|}{\text{theo}} * 100 = \frac{|71,26 - 72,85|}{72,85} * 100 = 2,18\%$$

L'erreur faible indique que les conditions optimales sont valides.

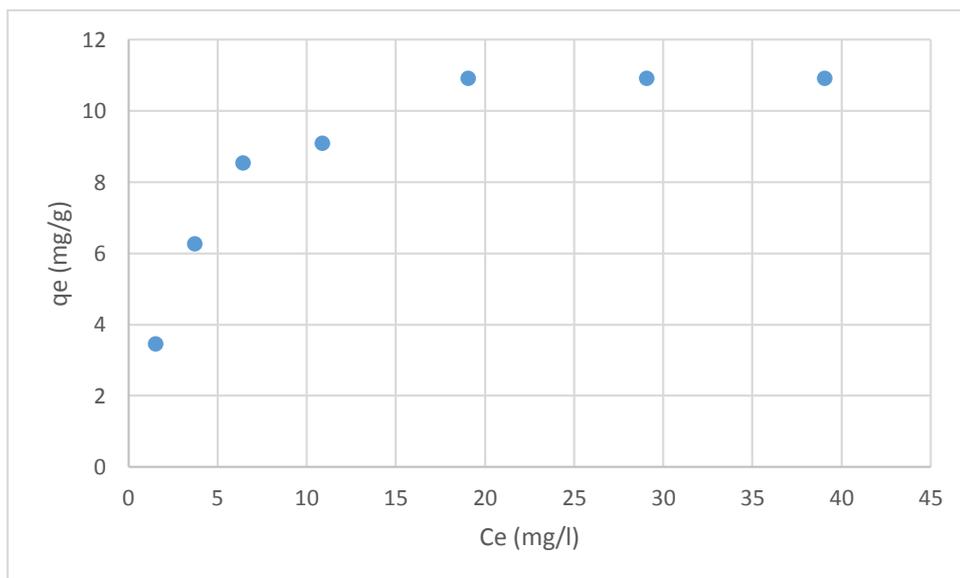
## IV.2. Isothermes d'adsorption :

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous intéressons aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur le coefficient de corrélation ( $R^2$ ). Ainsi, les résultats de la modélisation sont considérés comme convenables pour décrire un processus d'adsorption si le coefficient de corrélation est supérieur à 98% [35].

### IV.2.1. L'adsorption du colorant sur le charbon

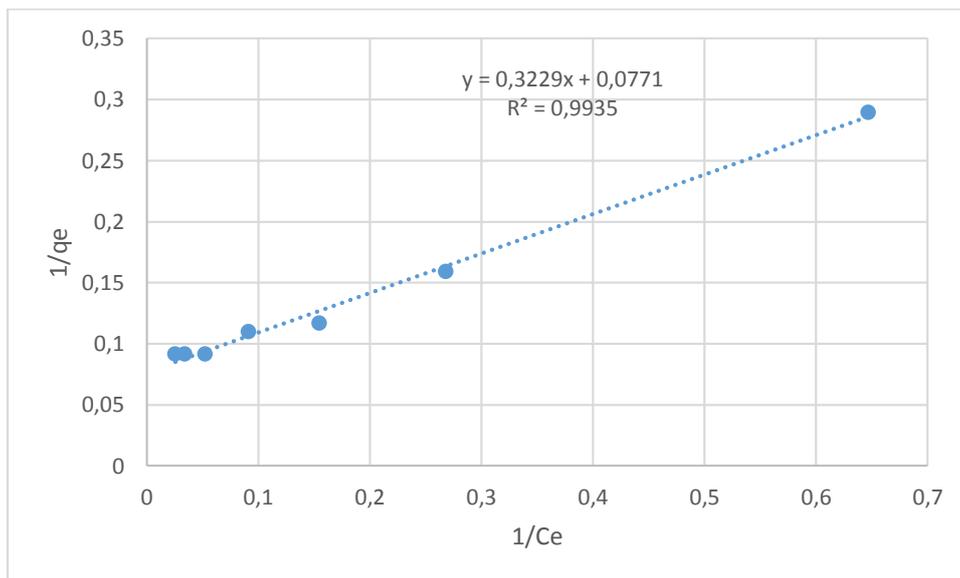
L'isotherme d'adsorption, qui relie la quantité du colorant adsorbée par le charbon avec la concentration du colorant en phase aqueuse est représentée sur la figure IV.4.



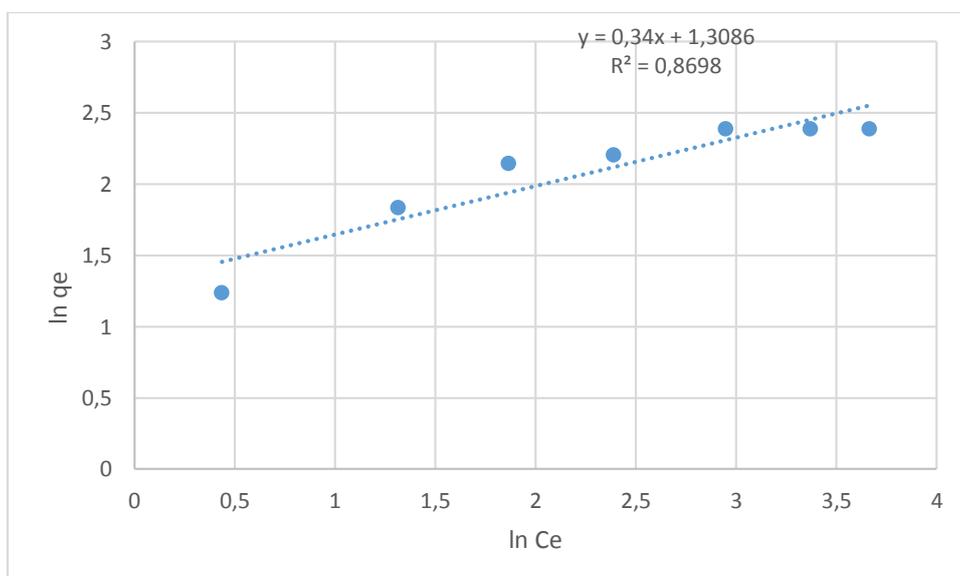
**Figure IV.4 :** Isotherme d'adsorption du colorant  
( $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}= 6,5$  et  $m = 1\text{ g L}^{-1}$ )

Les résultats montrent que l'isotherme d'adsorption du colorant est de type I dans la classification de Brunauer *et al.*, cela signifie une diminution des sites d'adsorption quand la concentration de la solution augmente. L'adsorption de colorant n'est pas linéaire, et semble être de type monomoléculaire, l'adsorbant étant saturé lors du remplissage de la monocouche.

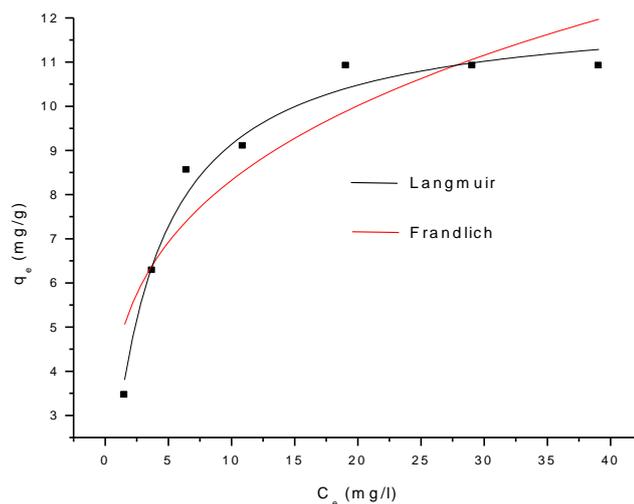
L'exploitation de la formule  $q_e = f(C_e)$  sous sa forme linéaire et également celle de sa forme non linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich nous a permis de déterminer les paramètres caractérisant de chaque modèle (figure IV.5, IV.6 et IV.7)



**Figure IV.5:** Linéarisation de modèle de Langmuir pour l'adsorption du colorant sur le charbon



**Figure IV.6 :** Linéarisation de modèle de Freundlich pour l'adsorption du colorant sur le charbon



**Figure IV.7:** Modélisation de l'isotherme l'adsorption du colorant sur le charbon  
( $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}= 5,5$  et  $m= 7\text{ g L}^{-1}$ )

Les résultats relatifs aux constantes des différents modèles sont donnés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Comparaison des résultats de la régression linéaire et non linéaire pour les modèles de deux paramètres

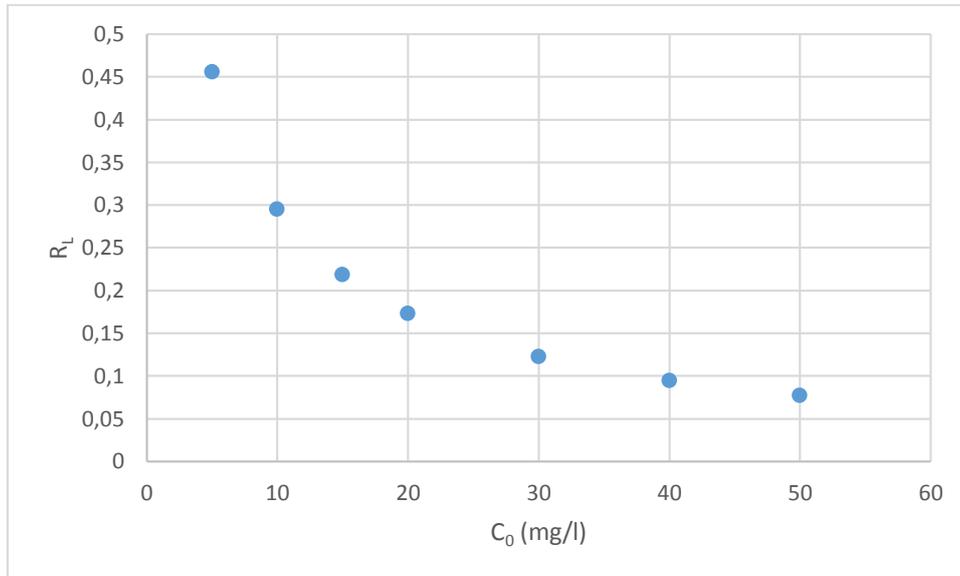
Modèles	Paramètres	Régression linéaire	Régression non linéaire
Langmuir	$q_{\max}$	12,9702	12,2795
	$b$	0,2388	0,2911
	$R^2$	0,9935	0,9816
Freundlich	$K_F$	3,7010	4,5057
	$n_F$	0,34	0,2666
	$R^2$	0,8698	0,8668

Les résultats (Tableau IV.6) montrent que la régression non linéaire donne des valeurs prédites des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich voisines de celles obtenues par régression linéaire.

Il en sort que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire le phénomène de l'adsorption du colorant sur le charbon, en se basant sur le coefficient de corrélation très important. Concernant le modèle de Freundlich, le coefficient de corrélation est faible indique que le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire le présent processus d'adsorption.

Pour confirmer nos résultats, nous avons déterminé le facteur adimensionnel  $R_L$ .

Les valeurs calculées de  $R_L$  sont inférieures à 1 (Figure IV.8) confirment que le charbon est un bon adsorbant de colorant.



**Figure IV.8:** Le facteur adimensionnel  $R_L$  en fonction de la concentration initiale du colorant

Ce que nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour représenter l'isotherme d'adsorption du colorant sur le charbon dans la gamme des concentrations étudiées.

## Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité d'élimination du colorant « Rouge de Solophenyl » présent dans les eaux résiduaires sur un adsorbant naturel fabriqué localement, à partir des grains des nêles par activation chimique en présence de l'acide phosphorique.

La présente étude s'intéresse à l'optimisation de la synthèse d'un adsorbant naturel *via* le modèle de plan CCF (Central Composite Factor) à deux facteurs, dont la température de calcination et la concentration de l'acide phosphorique. Le modèle a été validé avec  $R^2=0,997$  dans le domaine d'étude, les conditions optimales obtenues sont l'activation avec 5% de l'acide phosphorique et une température de calcination égale à 350°C avec un rendement d'élimination du colorant égal à 72,85 %.

L'adsorption du Rouge de Solophenyl sur l'adsorbant synthétisé a été étudiée. L'application du modèle de Langmuir et de Freundlich ont donné un coefficient de corrélation propre à chaque modèle très proche l'un de l'autre avec  $R^2= 0,9935$  et  $0,8698$ . Les valeurs calculées de  $R_L$  sont inférieures à 1, a permis de conclure que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour représenter l'isotherme d'adsorption du Rouge de Solophenyl sur le charbon synthétisé.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux contaminées.

Ce travail ouvre des perspectives :

- D'étudier l'adsorption d'un effluent réel sur le charbon ;
- Etudier la régénération de l'adsorbant ;
- Réaliser une étude technico-économique sur le matériau.

## Références bibliographiques

- [1] Mayet J., La pratique de l'eau, le Moniteur, Paris 2eme édition, 1994.
- [2] Edeline. F, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège, 1993.
- [3] Abdellahi ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'eau, Université de Limoges, 2010.
- [4] Hanen Guedidi Ben Slama, (2015), Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Chimie, Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar 1-2.
- [5] Abdelhakim Boutalbi, Abdelfettah Saker(2018), Préparation de charbon actif à base de Résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants, Thèse de Master, Génie chimique. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
- [6] Brahim Khalfaoui, Abdessalem Hassen Meniai, Rafael Borja "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 (1995).
- [7] Cunningham William P. (2003), Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, and William Freedman. Vol 2. 3rd ed Farmington Hills. MI: Gale. 2:1480-1482.
- [8] Colas R. La pollution des eaux, coll. « Que dais je ? » P U F, Paris 4eme édition, 1977
- [9] Gérard Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975 (1999).
- [10] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2ème édition MASSON (1977).
- [11] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [12] Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [13] Lévêque Christian. (1996). *Ecosystèmes aquatiques*. Paris : Hachette, p133
- [14]Springer. V, Technologie des eaux résiduaires, Paris, 1990
- [15] Edeline. F, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège, 1993.
- [16] S. Ozcan, Y. Şahin Kopardal A.S., M.A., Oturan "Degradation of picloram by the electroFenton process". J. Hazard. Mater. 153 (1-2), 718-727.
- [17] T. Chua, A. Jumasiah Thomas S. Choong Y (2004), "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", Desalination. vol. 175, pp. 305-316.

- [18] C.Lafleur, J.Fortier, L.Kharoune, M.Kharoune (Février 2008), « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc).
- [19] CriniG, Badot M (2007), Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Press universitaire de Franche-Comté, France.p 24.
- [20] Duverneuil, Fnouille. B et Chaffot. C, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER, 1997.
- [21] Abdelhalim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F (2003), "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials", Water Research, vol. 37, pp. 1678-1683.
- [22] Chua T. G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y (2005), "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", Desalination, vol. 175, pp. 305-316.
- [23] :S.Khirani.2007, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption /échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [24] Chitour. E, "physico-chimie des surfaces", volume II, Edition OPU, Alger, 1992.
- [25] Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg
- [26]F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau" Ed.Cebedoc Spri, Liège, (1998).
- [27] Sekirifa M.L (2013), Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes : Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba.
- [28] Sedira N. (2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk- Ahras.
- [29] Huchon R. (2006), Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard – Lyon.
- [30] Guechi E. (2013), Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.

- [31] Hanen Guedidi Ben Slama, (2015), Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Chimie, Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar 1-2.
- [32] Sellimi S, Younes I, Ayed H B, Maalej H, Montero V, Rinaudo M, Dahia M, Mechichi T, Hajji M, Nasri M (2015) Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed, *International Journal of Biological Macromolecules*.72:1358-6
- [33] RahimiKooch M.R, Lim L.B.L, KhairudDahri M, Hoon L, Lim J.M.R., Sarath Bandara, Azollapinnata (2015) An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method. *Waste and Biomass Valorization*. 6:547–559.
- [34] Crini G and Badot P M (2008) Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature. *Progress in Polymer Science*. 33:399-447.
- [35] BRUNAUER S, VEMING L.S, DEWING WS, TELLER EJ. *Am. Chem., soc.*, 62, 1723, 1940
- [36] Langmuir. I, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 1361–1367, 1918.
- [37] Freundlich. H, Concerning adsorption in solutions, *Z. Phys. Chem.* 57 385–470, 1906.
- [38] Singiresu S. Rao. *Engineering Optimization Theory and Practice*, 4<sup>ème</sup> édition. 2009
- [39] Sofiane HOCINE. Thèse Présentée pour obtenir le titre de docteur. Identification De Modeles De Procèdes Par Programmation Mixte Deterministe. L'institut National Polytechnique De Toulouse.2006
- [40] V. Bhaskar, Santosh K. Gupta, Ajay K. Ray. *APPLICATIONS of MULTIOBJECTIVE OPTIMIZATION in CHEMICAL ENGINEERING*. Department of Chemical and Environmental Engineering National University of Singapore. Singapore. University of Wisconsin. USA
- [41] L. PIBOULEAU P. FLOQUET S. DOMENECH. Optimisation de procédés chimiques par une méthode de gradient réduit partie I. Présentation de l'algorithme. *Revue française d'automatique, d'informatique et de recherche opérationnelle. Recherche opérationnelle*, tome 19, no 3 (1985)
- [42] M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, A. Kamoun. *Plans d'expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions*, Paris 2012.
- [43] Dr. YAHIAOUI Idris. *Les plans d'expériences. Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré*. Université A. MIRA – Bejaia. 2015

- [44] Goupy, J., Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Edition : DUNOD.paris, 1999, p13-15.
- [45] Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandão, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S., dos Santos, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597, 2007, p179–186.
- [46] Habibi, M., Hassanzadeh, A. & Mahdavi, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azodyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172, 2005. P 89–96.
- [47] Boukhenoufa, A., Bouhelassa, M. & Zoulalian, A. Photocatalytic degradation of Solophenyl Red 3 BL in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Advanced Chemical Engineering* 2011, p1–8.
- [48] Barnat, S., Etude prédictive de fiabilité de nouveaux concepts d'assemblage pour des « system-in-package » hétérogènes, 2011, p40
- [49] Arvis, P., Guivarc'h-Levêque, A., Varlan, E., Colella, C., Lehert, P. Les modèles prédictifs de grossesse en AMP Predictive models for ART. *Journal de Gynécologie Obstétrique et Biologie de la Reproduction*. 42(1), 2013. P 12-20.
- [50] Zhang, H., Li, Y., Wu, X., Zhang, Y., Zhang, D. Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor. *Waste Management, Special Thematic Section: Sanitary Landfilling* 30, 2010, p 2096–2102.
- [51] Arslan-Alaton, I., Tureli, G., Olmez-Hanci, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202, 2009. p142–153.