

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

N° d'Ordre

**Contribution à l'élimination des composés organiques en solution aqueuse par du charbon actif préparé à base de déchets végétaux**

Présenté par :

- M<sup>me</sup> : KHODJA Houria
- M<sup>elle</sup> : MEZOUGH Asmaa

Soutenu le : 13/09/2022

Devant le jury composé de :

Président

Mr. KAID M'hamed

Pr Univ MT Saida

Examinatrice

M<sup>me</sup>. RAMDANI Amina

Pr Univ MT Saida

Rapporteur

Mr. MEDJAHED Baghdad

MCA Univ MT Saida

Année universitaire 2021/2022

# Dédicace

*Je tiens à remercier premièrement et avant tout Dieu, qui m'a donné la force pour terminer ce travail.*

*Je dédie ce travail*

*A ma très chère mère ; qui m'a toujours encouragé et qui n'a jamais cessé de prier pour moi, un vibrant hommage, tant ma fierté d'être sa fille aimée.*

*A mon très cher père qui m'a toujours aidé et encouragé durant mes études, il est apprécié et humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié grand Dieu pour le protéger et le garder en bonne santé*

*A mes chères sœurs : Amina et Hafsa*

*A mes frères : Mohamed et Sid Ahmed*

*A mes amies : Larouci Meriem et Touile zahira*

*A ma collègue et amie Khoudja Houria*

*Mezough Asmaa*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ceux et envers les quels je ne pourrais jamais trouver assez de mots pour m'exprimer devant leurs amour, tendresse et sacrifices, à celui qui a toujours garni mes chemins avec force et lumière à la mémoire de mon père que Dieu lui garde dans son vaste paradis et à la plus belle perle du monde ma chère mère;*

*A ma moitié ma sœur ZAHIRA, qui a été et sera pour toujours .....*

*A mon cher mari pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude.*

*A mon ange ma fille AMINA GHOFRANE, qui m'a accompagné dans mes expériences en laboratoire et qui a respiré tous les atomes d'amour chimiques.*

*A ma belle-famille qui m'a encouragé*

*A mes frères, mes sources de joie et bonheur*

*A mes chères et fidèles amies ASMA FATIMA ZOHRRA et HADJIRA,*

*A toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie.*

*Khoudja Houria*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.*

*Nous remercions d'abord le bon Dieu tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la force de résister et la volonté d'accomplir ce travail.*

*Nous remercions profondément notre rapporteur monsieur **Dr. Baghdad Medjahed**, avec qui nous avons eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Nous lui adressons notre gratitude pour ses conseils, encouragement et amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre travail.*

*Nous remercions professeur **Kaid M'hamed** d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance. Nos remerciements au professeur **Ramdani Amina**, pour l'intérêt qu'il apporté à notre travail en acceptant de l'examiner.*

*Un grand merci est destiné à **Dr. Ikhou Djamila** pour l'aide surtout dans le domaine expérimentale, un grand merci pour sa disponibilité permanente et ses encouragements.*

*Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de chimie de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité chimie inorganique*

*Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Abréviations

**A** : absorbance ou densité optique

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbat

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

**CA** : Charbon préparé par les pelures de pommes de terre

**CA-H** : Charbon préparé activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

**K<sub>1</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**K<sub>2</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

**m** : masse de l'adsorbant

**pH<sub>i</sub>** : pH initial de la phase aqueuse.

**q<sub>e</sub>** : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**q<sub>t</sub>** : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

**R** : Rendement d'adsorption.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation

**V** : volume de la solution

**λ** : la longueur d'onde

**DRX** : Diffraction des rayons X

**IRTF** : infrarouge à Transformée de Fourier

### Liste des tableaux

<b>N</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Répartition des pores d'un adsorbant	3
<b>2</b>	Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.	8
<b>3</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes	12
<b>4</b>	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	17
<b>5</b>	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	24
<b>6</b>	Récapitulatif des réactifs utilisés	42
<b>7</b>	Caractéristiques physico-chimiques du deux colorants rouge congo et rouge de phénol	43
<b>8</b>	Niveaux et variables du plan factoriel	49
<b>9</b>	Valeurs de l'indice d'iode, de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique des matériaux adsorbants	53
<b>10</b>	Constantes de Langmuir et de Freundlich	62
<b>11</b>	Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques	65
<b>12</b>	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant rouge de phénol	66
<b>13</b>	Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken	67

## Liste des figures

N	Titre	Page
1	Structure du charbon actif	4
2	Charbon actif en poudre	5
3	Charbon actif en grain	6
4	Exemple de colorant Azoïque	13
5	Structure d'un colorant indigoïde	13
6	Structure d'un colorant de type anthraquinonique	14
7	Structure du xanthine	14
8	Exemple d'un colorant nitré	14
9	Structure d'un Colorant acide	15
10	Structure d'un colorant basique	15
11	Exemple d'un Colorant de cuve	16
12	Configuration spatiale des différentes interfaces	22
13	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	26
14	Modèle d'adsorption en multicouches	28
15	Domaine de variation du facteur entre le niveau bas et le niveau haut	33
16	Organigramme général de traitement des plans d'expériences	34
17	Coordonnées d'un point dans un espace expérimental	35
18	Domaine d'étude dans un espace expérimental	35
19	Représentation schématique d'une surface de réponse	36
20	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	37
21	Structure chimique des deux colorants	43
22	Pelures de pomme de terre	44
23	Spectre IRTF des échantillons à base de charbon active préparé	51
24	Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	52
25	Courbe d'étalonnage du colorant rouge congo	53
26	Courbe d'étalonnage du colorant rouge de phénol	53
27	Evolution du rendement d'adsorption des deux colorants en fonction du temps d'agitation	54
28	Cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption du rouge de phénol sur CA-H	55
29	Cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption du rouge congo sur CA-H	56

<b>30</b>	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge de phénol	57
<b>31</b>	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du rouge congo	57
<b>32</b>	Evolution du rendement en fonction rapport m/v pour les deux colorants	58
<b>33</b>	Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant rouge de phénol en fonction de la concentration initiale	60
<b>34</b>	Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant rouge congo en fonction de la concentration initiale	61
<b>35</b>	Evolution la quantité adsorbée du rouge de phénol en fonction de $C_e$	61
<b>36</b>	Evolution la quantité adsorbée du colorant rouge congo en fonction de $C_e$	61
<b>37</b>	Ajustement à la loi de Langmuir du colorant rouge de phénol sur CA-H	62
<b>38</b>	Ajustement à la loi de Langmuir du colorant rouge congo sur CA-H	62
<b>39</b>	Ajustement à la loi de Freundlich du colorant rouge de phénol sur CA-H	62
<b>40</b>	Ajustement à la loi de Freundlich du colorant rouge congo sur CA-H	62
<b>41</b>	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	63
<b>42</b>	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (Cas du colorant rouge de phénol)	64
<b>43</b>	Surfaces des réponses estimées, $X_1 = 0$	68
<b>44</b>	Surfaces des réponses estimées, $X_2 = 0$	68
<b>45</b>	Surfaces des réponses estimées, $X_3 = 0$	69

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'élimination de deux colorants rouge de phénol et rouge congo sur charbon actif préparé à partir de la pelure des pommes de terre par adsorption.

Les capacités d'adsorption trouvées expérimentalement des deux colorants aux temps d'équilibre sur le charbon actif préparé et activé par l'acide phosphorique sont de l'ordre de 312.60 et 210.76 mg/g respectivement pour les colorants rouge de phénol et rouge congo. L'application des formes linéaires des lois des isothermes d'adsorption a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser processus d'adsorption. L'étude thermodynamique a permis de déduire que le processus d'adsorption étudié est spontané et que le processus est exothermique.

Une étude d'optimisation d'adsorption du colorant rouge de phénol a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences afin de déterminer un modèle mathématique qui exprime la relation entre le rendement d'adsorption et les paramètres étudiés. Ce modèle a permis de déduire les effets individuels de ces paramètres ainsi que leurs effets combinés sur le rendement d'élimination du colorant.

**Mots clés :** Adsorption, Charbon actif, Rouge de phénol, Rouge congo, plans d'expériences

## Abstrat

This work focuses on the study of the elimination of two dyes phenol red and congo red on activated carbon prepared from the peel of potatoes by adsorption.

The experimentally found adsorption capacities of the two dyes at equilibrium times on the activated carbon prepared and activated by phosphoric acid are of the order of 312.60 and 210.76 mg/g respectively for the phenol red and Congo red dyes. The application of the linear forms of the adsorption isotherm laws concluded that the Langmuir model is the most adequate for modeling the adsorption process. The thermodynamic study finished that the adsorption process studied is spontaneous and that the process is exothermic.

A phenol red dye adsorption optimization study was carried out using the design of experiments methodology to determine a mathematical model that expresses the relationship between the adsorption efficiency and the parameters studied. This model deduced the individual effects of these parameters as well as their combined effects on the dye removal efficiency.

**Keywords:** Adsorption, Activated carbon, Phenol red, Congo red, plans of experiments

## ملخص

يركز هذا العمل على دراسة التخلص من صبغتين عضويتين الفينول الأحمر والكونغو الأحمر على الكربون المنشط المحضر من قشور البطاطا بالامتزاز

تبلغ ساعات الامتزاز التي تم العثور عليها تجريبياً للصبغتين في أوقات التوازن على الكربون المنشط المحضر والمنشط بواسطة حمض الفوسفوريك 312.60 و 210.76 مجم / جم على التوالي للمركبات العضوية الفينول الأحمر والكونغو الأحمر. أتاح تطبيق الأشكال الخطية لقوانين الامتزاز التحقق من أن نموذج لانجموير هو الأنسب لنمذجة عملية الامتزاز كما أتاحت الدراسة الديناميكية الحرارية استنتاج أن عملية الامتزاز المدروسة تلقائية وأن العملية هي طاردة للحرارة.

أجريت دراسة تحسين امتصاص صبغة الفينول الأحمر باستخدام منهجية تصميم التجارب لتحديد نموذج رياضي يعبر عن العلاقة بين مردود الامتزاز والعوامل المدروسة. سمح هذا النموذج باستنتاج التأثيرات الفردية لهذه العوامل بالإضافة إلى آثارها المشتركة على مردود إزالة الملون العضوي.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، الكربون المنشط ، الفينول الأحمر ، كونغو الأحمر ، الخطط التجريبية

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique sur les charbons actifs</b>	
I.1 Généralités sur les adsorbants	<b>3</b>
I.2 Les charbons actifs	<b>4</b>
I.2.1 Description	<b>4</b>
I.2.2 Classification des charbons actifs	<b>5</b>
I.3 Activation du charbon actif	<b>8</b>
I.3.1 Activation physique	<b>8</b>
I.3.2 Activation chimique	<b>8</b>
I.4. Applications du charbon actif	<b>9</b>
<b>Références</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre II : Généralités sur les colorants</b>	
II.1 Généralités et définitions	<b>12</b>
II.2 Classification des colorants	<b>13</b>
II.3 Domaines d'utilisations des colorants	<b>16</b>
II.4 Procédés de traitement des colorants	<b>16</b>
II.5 Toxicité des colorants	<b>18</b>
<b>Références</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre III : Aperçu théorique sur l'adsorption</b>	
III.1 Généralités	<b>22</b>
III.2 Mécanisme d'adsorption	<b>22</b>
III.3 Paramètres d'adsorption	<b>23</b>
III.4 Types d'adsorption	<b>23</b>
III.4.1 Adsorption physique	<b>23</b>
III.4.2 Adsorption chimique	<b>24</b>
III.5 Isothermes d'adsorption	<b>24</b>
III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	<b>26</b>
III.7 Modèles cinétiques d'adsorption	<b>28</b>
III.8 Domaines d'application	<b>29</b>
<b>Références</b>	<b>30</b>
<b>Chapitre IV : Plans d'expériences</b>	
IV.1 Généralités	<b>33</b>
IV.2 Notion d'espace expérimental	<b>33</b>
IV.3 Démarche méthodologique	<b>34</b>
IV.4 Espace expérimentale	<b>35</b>
IV.5 Domaine d'étude	<b>35</b>
IV.6 Notion de la surface de réponse	<b>36</b>
IV.7 Matrice de Box- Behnken	<b>36</b>
IV.8 Notion de la modélisation mathématique	<b>38</b>
<b>Références</b>	<b>40</b>

<b>Partie expérimentale</b>	
1. Introduction	42
2. Appareils et réactifs utilisés	42
3. Préparation du charbon actif	43
4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	45
5. Détermination expérimentale de la surface spécifique	45
6. Méthode de dosage	47
7. Réalisation du procédé d'adsorption	48
8. Etude cinétique	48
9. Effet du rapport m/v	48
10. Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	49
11. Etude de l'effet de la température	49
12. Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant les plans d'expériences	49
<b>Partie résultats et discussions</b>	
Introduction	51
I. Caractérisation	51
I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)	51
I.2 Analyse de la surface spécifique	52
II Etude expérimentale d'adsorption des colorants utilisés	53
II.1 Etablissement des courbes d'étalonnages	53
II.2 Etude cinétique	54
II.2.1 Effet du temps d'agitation	54
II.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	55
II.3 Effet du rapport m/v	58
II.4 Effet de la concentration initiale du colorant	59
II.5 Etude thermodynamique	63
II.5.1 Effet de la température	63
II.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques	63
III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	65
III.1 Présentation des résultats	65
III.2 Résolution de la matrice	66
III.3 Optimisation des variables	69
<b>Références</b>	<b>70</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>72</b>

# Introduction générale

---

L'eau est la matière première la plus importante sur terre pour les humains, les animaux, les plantes et les micro-organismes. Pratiquement tous les phénomènes importants de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

Les sources industrielles (hydrocarbures ; phénols ;colorants ;etc...) ou agricoles (pesticides ;engrais ;...) sont des sources de dégradation de l'environnement et suscitent actuellement un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les colorants organiques synthétiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que l'automobile, la papeterie et surtout le secteur textile. Au cours du processus de la teinture 15 à 20 % des colorants et parfois jusqu'à 40 % sont évacués avec les effluents liquides sans traitement préalable.

Les eaux industrielles colorées peuvent causer des problèmes de santé car de grandes quantités de ces colorants sont des composés organiques toxiques. Les procédés traditionnels utilisés dans les stations d'épuration sont parfois inefficaces et inadaptés à la décontamination de ces polluants organiques. Par conséquent, l'épuration de l'eau contaminée par ces composés est nécessaire pour protéger l'environnement et pour la réutilisation éventuelle de ces effluents aqueux afin de minimiser les pertes d'eau dues à un tel recyclage.

De nombreux scientifiques de différentes disciplines s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants organiques y compris les colorants. A cet effet, l'adsorption de ces composés toxiques sur charbon actif est souvent utilisée.

Pour cela, notre objectif de travail est focalisé sur l'étude de l'élimination de deux colorants par adsorption sur charbon actif préparé à partir de la pelure de pommes de terre.

Ce travail est structuré en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur les charbons actifs, les colorants ainsi que sur l'adsorption.

Un chapitre sur la méthodologie des plans d'expériences a été présenté dans le but d'assimiler le principe ainsi que les caractéristiques du modèle mathématique appliqué.

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les appareils utilisés dans ce travail. La troisième partie du travail concerne la présentation des différents résultats obtenus et interprétations.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique sur**  
**Les charbons actifs**

### I.1 Généralités sur les adsorbants

#### I.1.1 Définition

Les adsorbants sont des solides poreux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  et jusqu'à plus de  $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [1].

#### I.1.2 Le réseau poreux

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

- Les micropores dont le rayon sont inférieurs à 2 nm
- Les mésopores dont le rayon sont compris entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont le rayon sont supérieurs à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent d'une grande manière la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (tableau 1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores [1]

**Tableau 1:** Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	moyen des pores (nm)	Volume poreux ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Micropores	< 2	0.2-0.6	400-900
Mésopores	2-50	0.02-0.10	20-70
Macropores	> 50	0.2-0.8	0.5-2

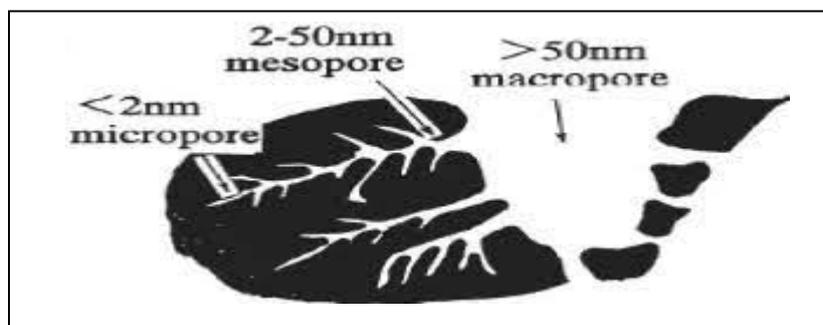
### I.2 Les charbons actifs

#### I.2.1 Description

Les charbons actifs comptent parmi les plus importants et les plus anciens des adsorbants fabriqués et exploités par l'homme. Dans l'ancienne Egypte, par exemple, ces matériaux étaient employés sous forme de charbon de bois pour la purification de l'eau et c'est à partir du 18ème siècle que les propriétés adsorbantes (adsorption d'odeurs et décoloration des liquides) des charbons actifs ont véritablement été découvertes. Au cours des siècles suivants, d'importants progrès concernant leur élaboration ont été réalisés et le procédé d'activation a été mis au point. Il n'a cessé d'être amélioré afin d'augmenter les capacités d'adsorption de ces matériaux. Les charbons actifs ont été largement utilisés pour diverses applications. Ils ont par exemple été employés lors de la première guerre mondiale pour la fabrication de masques à gaz à usage militaire. En 1988, la production mondiale était estimée à 400 000 tonnes par an; elle ne cesse de croître chaque année [2].

Les charbons actifs commerciaux sont produits à partir de précurseurs hydrogénéocarbonés très variés et disponibles sous différentes formes: 55% de la production totale est sous forme pulvérulente (poudre), 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets (ou « pellets »). D'après Bansal [2], 80% de la production totale de charbons actifs est utilisée pour des applications en adsorption liquide (décoloration et dépollution des rejets industriels, traitement de l'eau potable et industrielle) et 20% pour des applications en adsorption gazeuse (décoloration, purification de l'air, purification et séparation des gaz, applications militaires pour la protection contre les gaz chimiques).

Les charbons actifs ont la capacité d'adsorber la plupart des molécules organiques. Par exemple, les composés aromatiques et les hydrocarbures substitués sont fortement adsorbés. En revanche, les molécules organiques légères sont faiblement adsorbées, en particulier celles qui contiennent moins de trois atomes de carbones (comme par exemple les alcools simples) [3]. Les carbones activés sont également très employés dans l'adsorption des cations [4]; des gaz [4] et des vapeurs organiques [6].



**Figure 1** : Structure du charbon actif

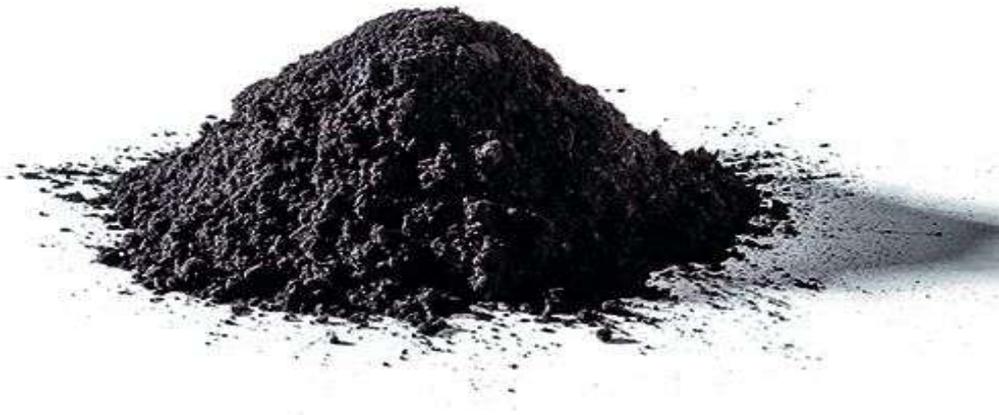
### I.2.2 Classification des charbons actifs

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le principal paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores. Les charbons actifs sont donc classés selon la taille de leurs particules.

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

#### A- Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre ont une granulométrie très fine (inférieure à 100  $\mu\text{m}$ ) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.



**Figure 2 :** Charbon actif en poudre

#### A 1- Utilisation du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

#### A 2- Avantages du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution

accidentelles ou temporaires. L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

### **A 3- Inconvénients du charbon actif en poudre**

Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

### **B- Charbon actif granulé (CAG):**

Ce type de charbon présente une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite [7], le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques [8].



**Figure 3:** Charbon actif en grain

### **B 1- Utilisation du charbon actif granulé**

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types de traitements des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour éliminer la turbidité et pour adsorber des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur et demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

### **B 2- Avantages du charbon actif granulé**

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber importantes des vapeurs toxiques.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

### **B 3- Inconvénients du charbon actif granulé**

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

Le tableau 2 résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [9].

**Tableau 2 :** Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.

<b>En grain</b>		<b>En poudre</b>	
<b>Avantage</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>Avantage</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peut être utilisé en lit fixe.</li> <li>- Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physicochimiques.</li> <li>- Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cinétique d'adsorption est lente de certains produits.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cinétique d'adsorption est lente de certains produits.</li> <li>- Prix plus intéressant que le charbon en grain.</li> <li>- Il favorise la floculation, la décantation.</li> <li>- Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sa régénération est impossible lorsqu'il est mélangé avec des hydroxydes.</li> </ul>

### I.3 Activation des charbons actifs

#### I.3.1 Activation physique

L'activation physique ou la gazéification partielle du carbonisât se fait avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone à haute température (750-1000 °C). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pores homogènes dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [10].

#### I.3.2 Activation chimique:

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que un acide, une base ou un sel (exemple :  $H_3PO_4$ ,  $KOH$  ou  $ZnCl_2$ ) favorisant l'oxydation et/ou

déshydratation [10], puis une réorganisation structurale à des températures entre 400 °C et 800 °C à l'abri de l'air. Le précurseur est imprégné avec  $H_3PO_4$  afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique pour certains précurseurs.

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température [11].

### **I.4 Applications du charbon actif**

Les diverses propriétés du charbon actif peuvent expliquer sa large gamme d'utilisations, y compris le traitement de l'eau et de l'air. D'abord connu pour son efficacité en tant qu'adsorbant multimoléculaire, il est utilisé dans de nombreuses applications comme support de catalyseur et comme catalyseur direct pour de nombreuses réactions impliquant l'hydrogénation, l'oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation.

#### **I.4.1 Adsorbant**

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organique et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat ( $PK_a$ , groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (PH, force ionique, concentration en adsorbat)[12].

#### **I.4.2 Support catalytique**

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibre,...) et de propriétés physico-chimique (distribution de taille de pores, polarité de surface...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [13].

### Références du chapitre I :

- [1] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckly, dans "Active Carbon", Ed. Marcel Dekker New York, (1988).
- [2] DEGREMENT, "Memento technique de l'eau", 8ème édition, Technique et Documentation, Paris (1978)
- [3] I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, Carbon 32 (1994) 93-100
- [4] P. Davini, Carbon 29 (1991) 321-327
- [5] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.
- [6] C. Marjorie, Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [7] R.H. Bradley, B. Rands, Fuel 72 (1993) 389-393
- [8] W. Karl, Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [9] ASNOUNE, Meriem. Optimisation de la gestion des déchets ménagers dans quelques villes de l'Ouest Algérien. Thèse de doctorat : Génie Analytique et Environnemental. Mostaganem: Université Abdelhamid Ibn Badis, 2017,
- [10] O. Khelifi. (2018), Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration, Université 8 Mai 1945 - Guelma
- [11] H. Benaddi, (1995) Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood, soumis à Int, Carbon Conf. 95.
- [12] F Rodriguez-Reinoso, M Molina-Sabio. (1998) Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in Colloid and Interface science, , 76-77, p 271.
- [13] A Dabrowski, P Podkościelny, Z Hubicki, M Barczak. (2005), Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. Chemosphere, 58, 8, p 1049

# **Chapitre II**

## **Généralités sur les colorants**

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

### II.1 Généralités et définitions

Les colorants sont définis comme des produits capables de teindre des substances de manière durable. Il possède des groupes qui lui donnent sa couleur : appelés chromophores et des groupes qui l'immobilisent : pigments auxiliaires.

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement optique dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La lumière blanche est convertie en lumière colorée par réflexion ; transmission ou diffusion à partir d'objets, en raison de l'absorption sélective d'énergie par certains atomes appelés chromophores. Une molécule de colorant est un chromogène .plus le chromophore donne facilement des électrons, plus la couleur est intense.

Le tableau ci-dessous présente les chromophores classés par intensité décroissante. Les autres groupes atomiques du chromophore peuvent améliorer ou changer de couleur en raison du chromophore, Ils sont appelés les groupements autochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaison conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [1].

**Tableau 3** : Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure	Groupements donateurs d'électrons

Un colorant doit posséder en outre de sa couleur propre la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation , les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués tels que la résistance à l'abrasion , stabilité photolytique des couleurs , résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes .

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

---

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Les caractéristiques propres aux colorants organiques les rendent stables et difficilement biodégradables [2].

### II.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimique) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats tels que : textiles, papier, cuir, matières plastiques...etc. (classes tinctoriales)

#### II.2.1 Classification chimique:

##### ➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) dépendant de deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus désignée sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [3].

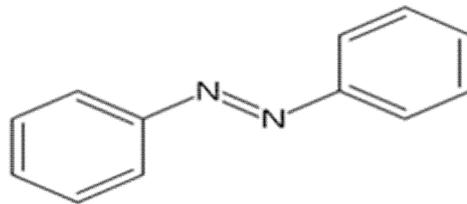


Figure 4 : Exemple de colorant Azoïque

##### ➤ Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [4].

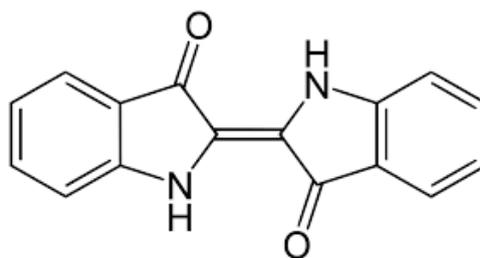


Figure 5 : Structure d'un colorant indigoïde

### ➤ Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [5].

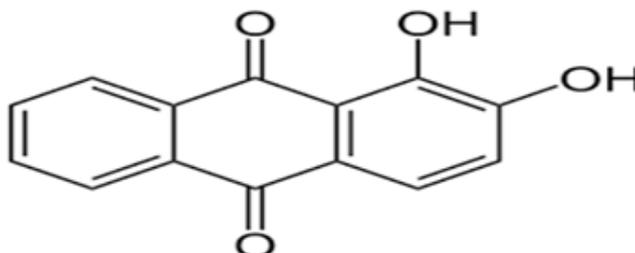


Figure 6 : Structure d'un colorant de type anthraquinonique

### ➤ Les colorants xanthes

Les xanthes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [10].

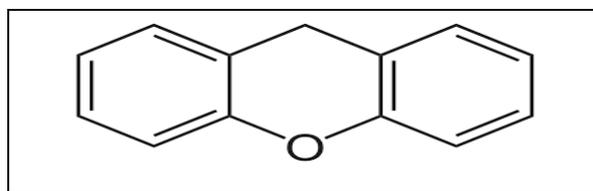


Figure 7: Structure du xanthine

### ➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (Hydroxyle ou groupes aminés) [6].

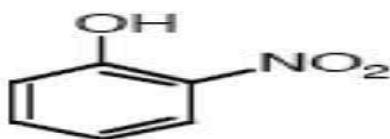


Figure 8 : Exemple d'un colorant nitré

### II.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

#### ➤ Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [8]

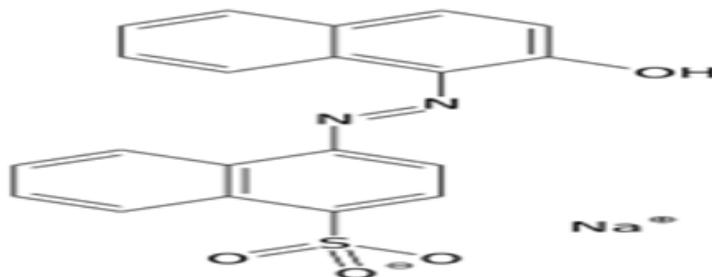


Figure 9 : Structure d'un Colorant acide

#### ➤ Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [14].

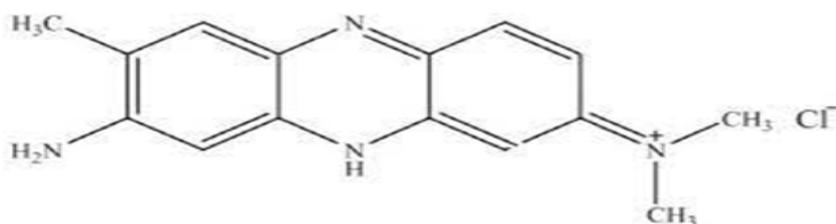


Figure 10 : Structure d'un colorant basique

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

### ➤ Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture jean [15].

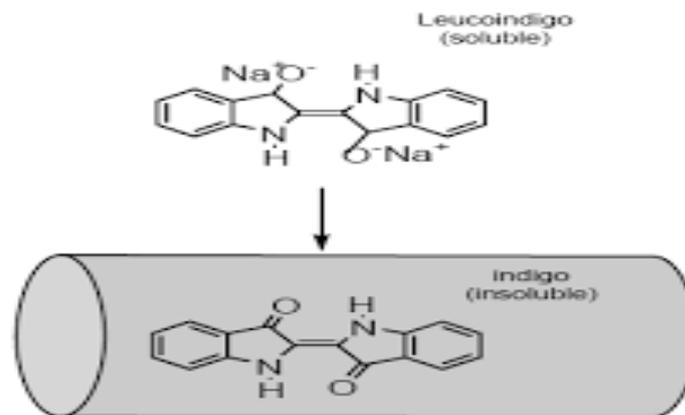


Figure 11 : Exemple d'un Colorant de cuve

### II.3 Domaines d'utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants : [16]

- L'industrie textile 60%
- L'industrie de matières plastique (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'imprimerie (encres , papiers) 10%
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)

### II.4 Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau 4). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

---

**Tableau 4 :** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants[ 17]

Classe de colorant	Degré de fixation	Fibre utilisée
ACIDE	80-93	Laine
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acritique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

➤ Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) Et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide -liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois catégories :

❖ **Traitement physique:**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption,
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

❖ **Traitement Chimique:**

- Oxydation classique (oxygène, ozone .....),
- Réduction par ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ),
- Méthode compleximétrique,
- Résine l'échangeuse d'ions,

### ❖ **Traitement biologique:**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

### **II.5 Toxicité des colorants**

Une étude effectuée sur les propriétés chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal [18].

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs à été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et/ou rhinite d'origine professionnelle [19].

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

---

### Références du chapitre II

- [1] Brevet APG-RCC :PCT/FR 99/00748 du 31 mars (1999)
- [2] E, Errais, (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg.
- [3] A. Abdessemed.(2009) Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Constantine.
- [4] D.Lillie. (1993) Les taches biologiques de Conn Williams & Wilkins, Baltimore, MD., USACatalogue chimique Aldrich, Aldrich ChemicalCompany, Milwaukee, WI, États-Unis.
- [5] S.Sahnoun.(2011) Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif.
- [6] M.P Tavlieva,S.D. Genieva, V.G Georgieva.,L.TVlaev..(2013) Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash.Journal of Colloïde and Interface Science 409 112–122.
- [7] N. Barka.(2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphatenaturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohrAgadir, N°65.
- [8] M.Stolte. M, M. Vieth. (2001)ActaEndosc. 31 (2) 125–130.
- [9] R.Kumar, M.A Barakat. (2013) Decolourization of hazardous brilliant green from aqueoussolution using binary oxidized cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal 226 - 377-383.
- [10] S.Hazourli,M. Ziati,A. Hazourli,M. Cherifi. (2007) Valorisation d'un résidu naturel ligno cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes. Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen 187-192. (2007).
- [11] N.BARKA, (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohr. Agadir, N°65.
- [12] R.D.Lillie. (1993) Les taches biologiques de Conn Williams & Wilkins, Baltimore, MD., USACatalogue chimique Aldrich, Aldrich ChemicalCompany, Milwaukee, WI, États-Unis.
- [13] Brevet APG-RCC :31 mars (1999) PCT / FR 99 /00748 .
- [14] google wikipedia
- [15] Stolte., Vieth. M. ActaEndosc. 31 (2) 125–130, (2001).

## Chapitre II : Généralités sur les colorants

---

[16] L.Zidani. (2009) Thèse magister. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA), Université Batna.

[17] E, Errais, (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg.

[18] H.Ben Mansour, O.Boughzala,dorra Dridi, D.Barillier, L.Chekir-Ghedira et R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, (2010) .

[19] Zawlotzki Guivarch,(2004) traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée

## **Chapitre III**

### **Aperçu théorique sur l'adsorption**

## CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

### III.1 Généralités

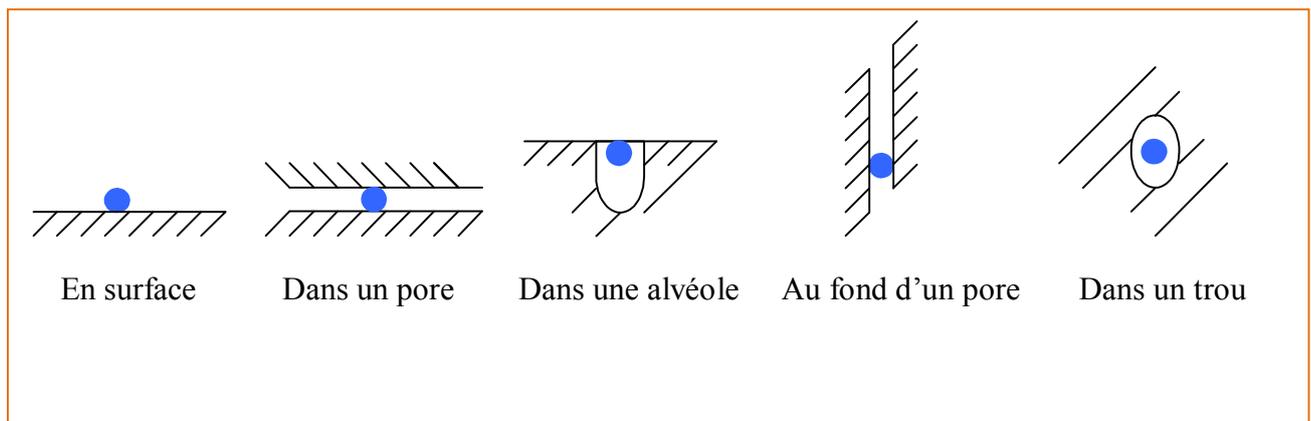
L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [1]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [2].

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [3].

La nature de la surface adsorbante joue un rôle essentiel dans ce phénomène [4].

### III.2 Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [5,6].



**Figure 12 :** Configuration spatiale des différentes interfaces

## CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

---

### III.3 Paramètres d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbât (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [7].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Température:** l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [8].
- **Concentration :** l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- **Affinité chimique :** pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. [9,10].
- **Dimensions des pores :** Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. [11].
- **Surface spécifique:** l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [12].
- **Nature de l'adsorbât:** moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.
- **pH :** ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. [13].

### III.4 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [14].

#### III.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la

## CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van DerWaals.

Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 kcal/mol. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules [15]. La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant:

### III.4.2 Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât 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. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [16]. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [17].

**Tableau 5 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [18].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption (Kcal/mole)	5 à 10	10 à 100
Température	Basse	Élevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

### III.5 Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre

## **CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption**

---

adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [19].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [20].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 13 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption. [21]

### **III.5.1 Isotherme d'adsorption de type L**

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

### **III.5.2 Isotherme d'adsorption de type S**

Pour l'isotherme de type S, la courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les

## CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

argiles à titre d'exemple, mais dès qu'une surface d'adsorbant est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [23].

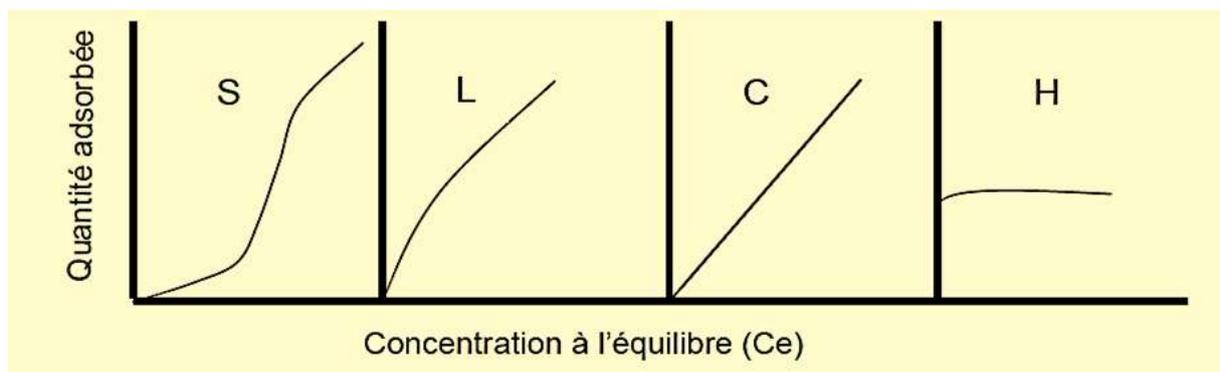
### III.5.3 Isotherme d'adsorption de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [24].

### III.5.4 Isotherme d'adsorption de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

Le tracé des isothermes de type C donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution «  $K_d$  ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant [24]



**Figure 13:** Représentation des différentes isothermes d'adsorption [25].

### III.6 Modélisations des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous [26].

## CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

---

### III.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- ✓ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [27,28].

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

### III.6.2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [29].

Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle représente sous la forme:

$$q = K \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

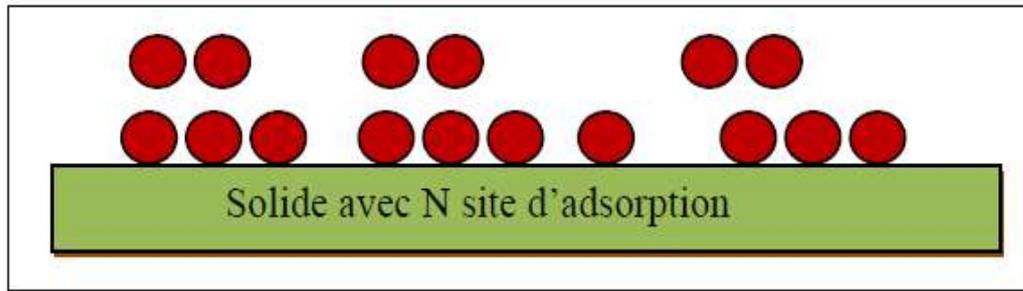
**C**: Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

**K** : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat.

**n** : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (3)$$



**Figure 14:** Modèle d'adsorption de multicouches [22].

### III.6.3 Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration ( $C_s$ ) de saturation [23,24]. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K_B \left( \frac{c}{c_0} \right)}{\left( 1 - \frac{c}{c_0} \right) \left[ 1 + (K_B - 1) \frac{c}{c_0} \right]} \quad (4)$$

$C$  : Concentration au temps  $t$  (mg /l).

$C_0$ : Concentration initiale (mg/l).

$q_t$ : Capacité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).

$q_m$  : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

$K_B$  : Constante de BET.

### III.7 Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants:

## CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

---

### III.7.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante [34] :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

### III.7.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [35]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption  $h$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

Avec,

$q_e$ : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ )

$q_t$ : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  ( $\text{mg/g}$ )

$k_1$ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{min}/\text{mg}$ )

$t$ : temps de contact ( $\text{min}$ ).

### III.8 Domaines d'applications

Les principales utilisations de l'adsorption sont [35]:

- Les séparations gazeuse : cette opération permet la déshumidification de l'aire ou d'autres gaz ; la récupération des solvants le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, les fractionnements des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, ect).

### Références

- [1] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p 23, ( 2010).
- [2] I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, p 3, (2009)
- [3] Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.* 2002.
- [4] S.Colombani-Bosinco, "Elimination du chrome hexavalent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [5] K. FURU SAWA. K and Anzaic colloid and surfaces vol 63, p 111, 1992.
- [6] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J2730-4.
- [7] A. Abouzaid, "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile", Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [8] P. LAFRANCE, M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.
- [9] C.ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, vol 3, p 33-40, 1987.
- [10] D.LEMARCHAND et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.
- [11] D.LEMARCHAND, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981.
- [12] E.Slejko, M.Dekker :Adsorption Technology: a step by step approach to processevaluation and application, (1985), 135p.
- [13] N.Jozjaet al : Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience, (2003), pp 729–736.
- [14] El Azzouzi , 1999 ; Mechrafi , 2002
- [15] L.M Sun et F. Meunier Adsorption: aspect théoriques. (2007) Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [16] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [17] BENAÏSSA E, "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012, 15.
- [18] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P 17 ,18 (2007).
- [19] J. FRIPIAT, A .JELLI, J .CHAUSSIDON. Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.
- [20] ACARR, A. MALCHARE. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci, p 149- 379, 1992.

### CHAPITRE III Aperçu théorique sur L'adsorption

---

- [21] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [22] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL, 2002.
- [23] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, Inst. Stat. Rev 56(1988) 99-115.
- [24] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [25] A. Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36(2003).
- [26] F.Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen-Algérie, 2012
- [27] I.ZKINALY, DEKANY. Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.
- [28] Divincenzo J.P. S.K. Dentel, J. Environ. Qual. 1193-1202.25 (1996)
- [29] Lata. H., Garg V.K., Gupta R.K, "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", Desalination, 219, 250–261 (2008).
- [30] S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [31] S.Guesmia, L'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider –Biskra-Algérie, 2015.
- [32] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.
- [33] Y.S. Ho, G. McKay, Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, J. Environ. Sci. Health A 34 (5) (1999) 1179–1204
- [34] Y. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res. 34 (3) (2000) 735–742.
- [35] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.

**Chapitre IV**  
**Plans d'expériences**

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

### IV.1 Généralités

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats.

- les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum [1].

### IV.2 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot **facteur**. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 15). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

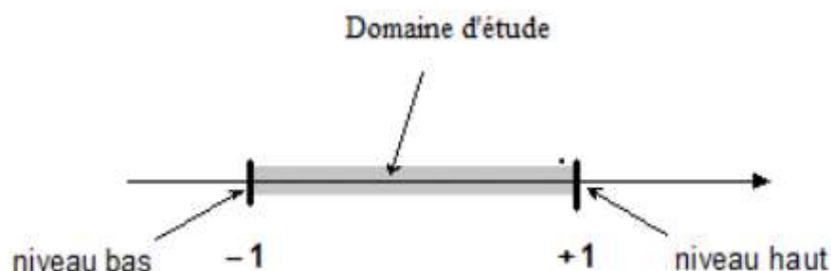


Figure 15: Domaine de variation du facteur entre le niveau bas et le niveau haut

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

### IV.3 Démarche méthodologique

La figure ci-dessous représente les différentes démarches à suivre pour construire un plan d'expérience.

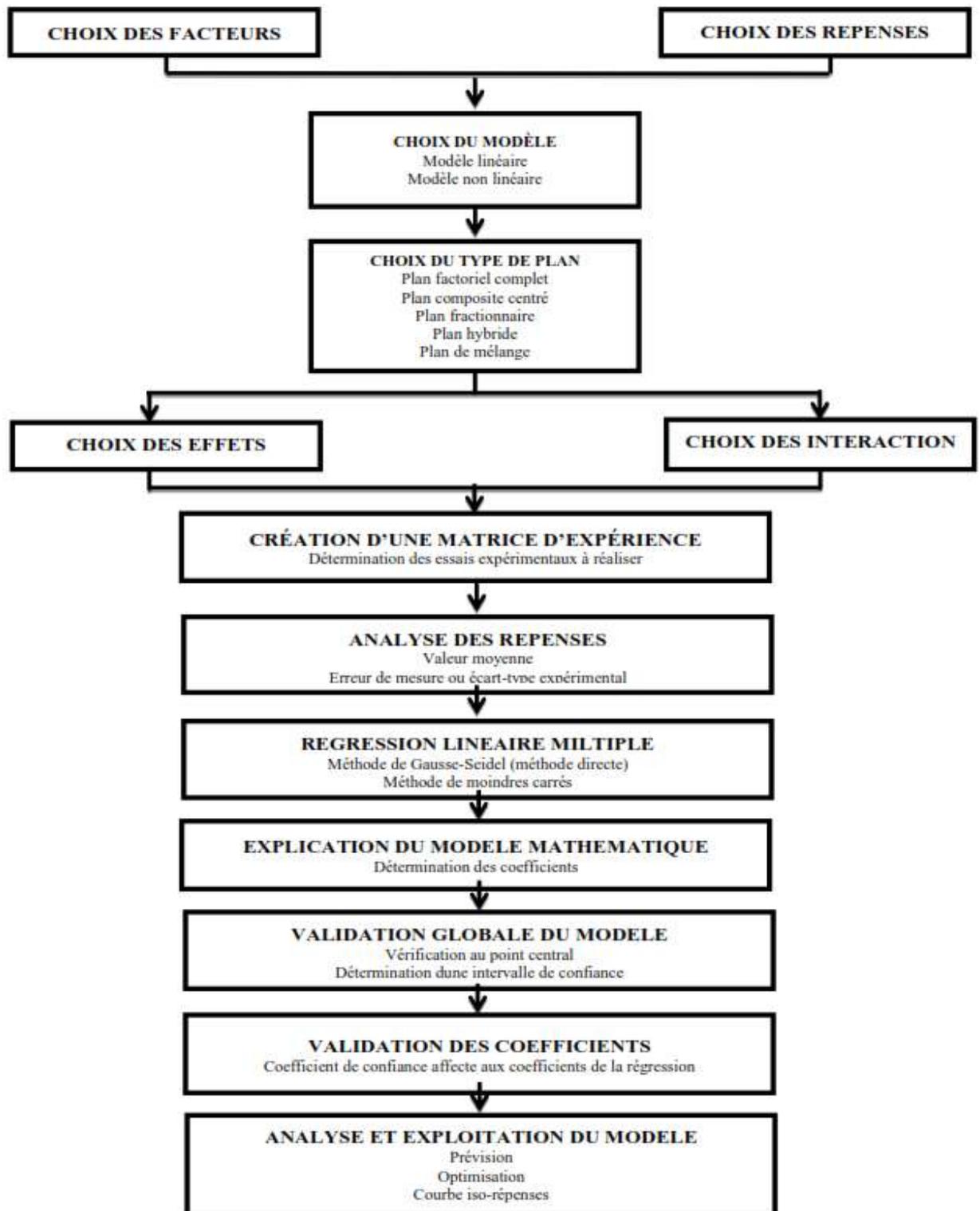


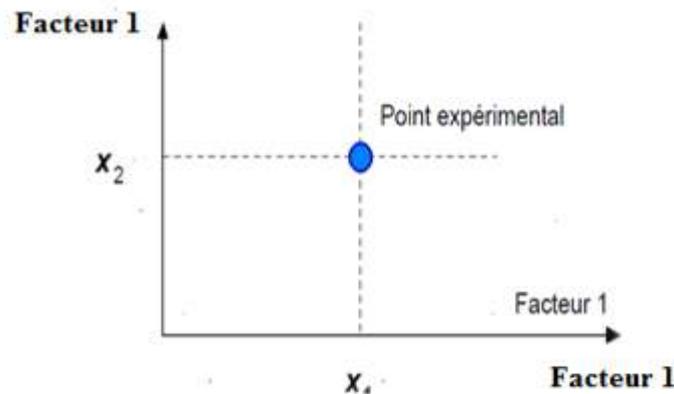
Figure 16: Organigramme général de traitement des plans d'expériences

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

### IV.4 Espace expérimental

Pour présenter l'espace expérimental nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Cet espace est appelé l'espace expérimental qui comprend tous les points du plan « Facteur 1  $\times$  Facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience.

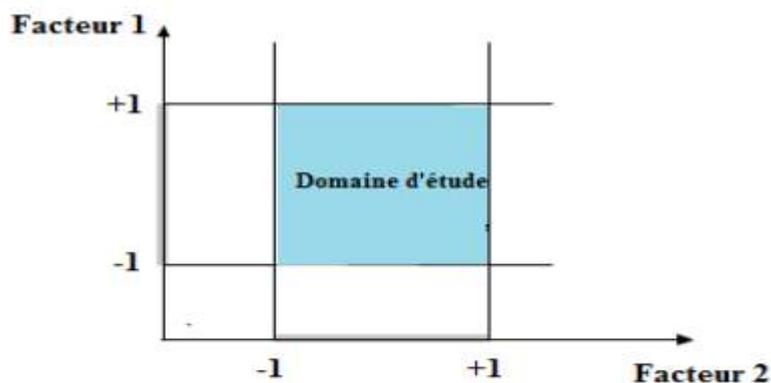
Le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (**Figure 17**). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.



**Figure 17:** Coordonnées d'un point dans un espace expérimental

### IV.5 Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude (**Figure 18**).



**Figure 18:** Domaine d'étude dans un espace expérimental

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

### IV.6 Notion de la 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* (Figure 19).

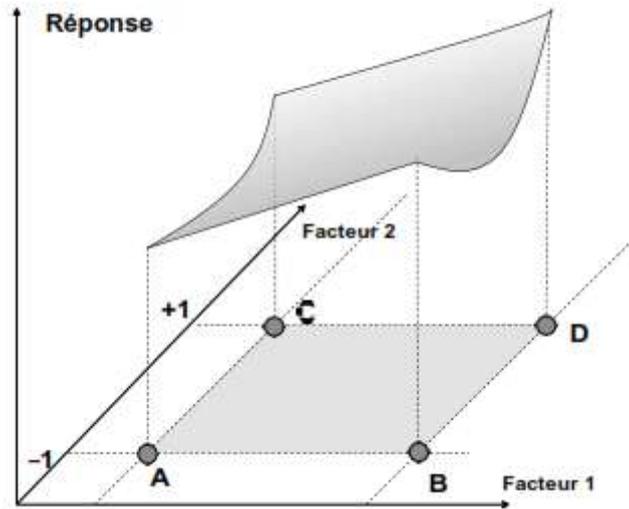


Figure 19: Représentation schématique d'une surface de réponse

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.

### IV. 7 Matrice de Box- Behnken

#### IV.7.1 Introduction

**Box et Behnken** ont proposé en 1960 [2,3], ces matrices qui permettent d'établir des modèles du second degré. En effet, tous les facteurs ont trois niveaux : -1 ; 0 ; +1. Ces matrices sont faciles à mettre en oeuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

#### IV.7. 2 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (Figure 20). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc :  $12 + 3$  essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toutefois les trois essais supplémentaires sont utilisés pour l'analyse statistique [4,5].

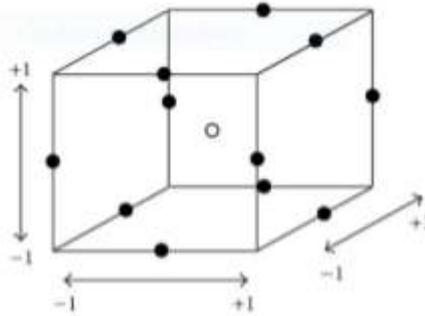


Figure 20: Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

### V.7.3 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Avant de réaliser les essais, il est possible de connaître un certain nombre de propriétés du plan d'expérience :

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près ;
- l'erreur sur les réponses prédites
- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

Les propriétés qui vont être établies ne sont valables que pour le modèle mathématique postulé choisi au paragraphe suivant. Si, pour certaines raisons, on est amené à changer le modèle, on doit établir les nouvelles propriétés de ce plan.

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination  $R^2$  tel que :

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

Avec,

$\hat{y}_i$  : réponse calculée ;  $y_i$  : réponse mesurée et  $\bar{y}$  : réponse moyenne.

Ce coefficient  $R^2$  est aussi appelé coefficient de détermination. Plus  $R^2$  sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

---

expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient  $R^2$  sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté ( $R_a^2$ ) a été introduit. Le  $R_a^2$  ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux.

$$R_a^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L} (1 - R^2) \quad (9)$$

N : le nombre d'essais et L le nombre de coefficients.

### V.7.4 Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas.

La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [6,7].

### IV.8 Notion de la modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (10)$$

Où :

Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

$X_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$  par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

## CHAPITRE IV : Plans d'expériences

---

•  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou modèle a priori [08].

## **CHAPITRE IV : Plans d'expériences**

---

### **Références du chapitre IV :**

- [01] J.P. Divincenzo. S.K. Dentel, J. Environ. Qual.1193-1202.25 (1996)
- [02] Y.C .Sharma, C.H Weng , Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies.Journal of Hazardous Materials 142, 449–454 (2007).
- [03] Sandrine KARAM; Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt;2004
- [04] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, Dunod, Paris, France (2001).
- [05] R.L .Mason, Statistical design and analysis of experiments, Wiley, New Jersey (2003)
- [06] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).
- [07] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris,France (1996).
- [08] S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology, Desalination 266 (2011) 286–290.

# **Partie expérimentale**

## Partie expérimentale

---

### 1. Introduction

Dans cette partie, les différents réactifs et appareils sont présentés ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse.

En premier lieu, on va présenter la méthode de préparation du charbon actif et les techniques de caractérisation. Ensuite, on s'intéressera à la présentation des méthodes de dosage du colorant ainsi qu'au protocole expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption.

Enfin, les paramètres examinés dans l'étude d'optimisation, par application des plans d'expériences, sont présentés.

### 2. Appareils et réactifs utilisés

#### 2.1 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de Fourier (FTIR-8300CE)
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer )
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.
- Four modele « Naberther».
- L'étuve modèle «Memmert ».

#### 2.2 Réactifs utilisés :

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau 6** : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur
Rouge Congo	$C_{16}H_8Na_2O_8S_2$	Riedel-de Heam
Rouge de phénol	$C_{19}H_{14}O_5S$	SIGMA
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem
Hydrochlorique acide	HCl	Fluka
Iode de potassium	KI	Fluka
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	SIGMA
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3, 5H_2O,$	Fluka

## Partie expérimentale

### 2.3 Présentation des colorants utilisés :

La figure 21 représente la structure chimique des deux colorants dont les propriétés sont récapitulés dans le tableau 7 [4].

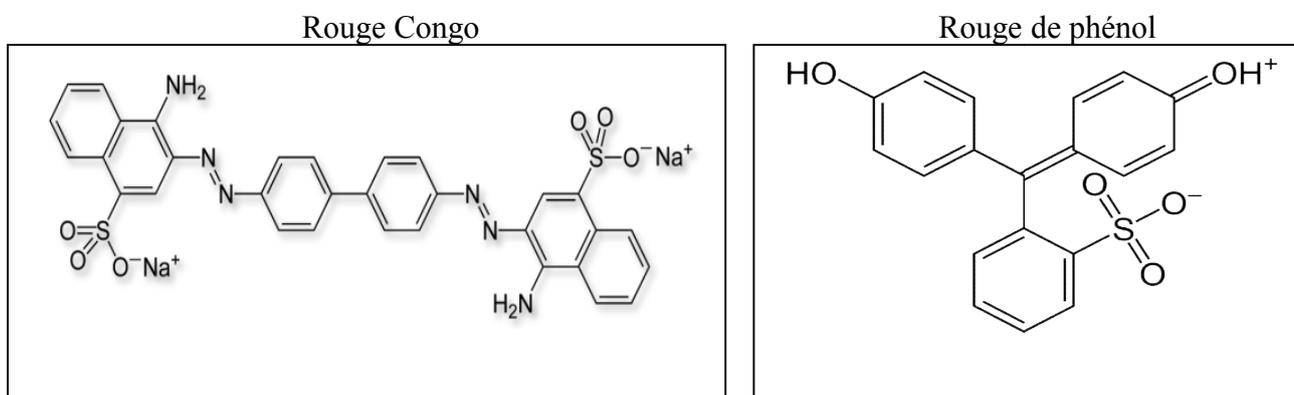


Figure 21 : Structure chimique des deux colorants

Les principales caractéristiques des colorants étudiés dans ce travail sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du deux colorants rouge congo et rouge de phénol

	Rouge Congo	Rouge de phénol
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$	$C_{19}H_{14}O_5S$
Masse molaire (g/mol)	696.66	354,37
T° fusion (°C)	360	211
Solubilité dans l'eau à 20°C	25 g/L	0,77 g/L
Longueur d'onde $\lambda_{max}$ (nm)	500	560

### 3 Préparation du charbon actif

Le charbon actif utilisé dans ce travail a été obtenu à partir de la biomasse (des pelures de pommes de terre) en suivant un protocole expérimental, l'activation chimique a été menée en utilisant l'acide  $H_3PO_4$ .

## Partie expérimentale

---

### 3.1 Déchet végétal utilisé (précurseur) :



**Figure 22** : Pelures de pomme de terre

Le matériau naturel brut que nous avons testé est issu de la biomasse végétale. Il s'agit des pelures de pomme de terre.

Les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux parmi lesquels :

- La valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible.
- La répercussion positive sur le prix de revient du charbon actif obtenu.

### 3.2 Protocole expérimental :

#### A- Préparation de la matière première

Dans un premier temps, une quantité du déchet agricole a été lavée avec l'eau de robinet, afin d'éliminer toutes les impuretés qu'on peut trouver à la surface externe. Le résidu propre a été découpé puis séché à l'air libre.

#### B- La carbonisation

Le résidu a été introduit dans un four à moufle réglée à 450 °C, et maintenu à cette température pendant 2 heures. Une fois carbonisé, le matériau obtenu a été broyé dans un mortier en agate.

#### C- Activation chimique

Pour une activation chimique plusieurs procédés peuvent être utilisés, parmi lesquels : l'activation par l'acide  $H_3PO_4$ .

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons [1-3]. Le protocole expérimental de la préparation de l'adsorbant qu'on a utilisé est le suivant :

## Partie expérimentale

---

On a mélangé une quantité de 30g de chaque échantillon brute avec 60 g d'une solution de  $H_3PO_4$  (40% en poids), le mélange a été maintenu sous agitation pendant 10 h puis il a été mis à l'étuve pendant 24 h à une température de  $110^\circ C$ . Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ C/min$  et maintenu à température  $450^\circ C$  pendant une heure.

Les produits obtenus ont été lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à que la valeur du pH du surnageant devient 6,5.

Les produits sont ensuite séchés à  $110^\circ C$  pendant 24 h [3].

### 4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les analyses des échantillons par spectroscopie infrarouge ont été effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU FTIR 8400 au sein du Laboratoire de recherche « Chimie Inorganique et Environnement » de l'Université de Tlemcen

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau module est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

### 5. Détermination expérimentale de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents, qui interviennent dans les processus basés sur le transfert de matière. La mesure de la surface spécifique a été réalisée pour la poudre des matériaux par différentes méthodes suivantes :

#### 5.1 Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du matériau, exprimé en mg/g, présente la quantité d'iode (en mg) adsorbée par 1 g de charbon actif dans une solution aqueuse de  $I_2$  de normalité 0,02 N. L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorptive d'adsorbant (sa microporosité). Une masse 0,2 g de matériau étudié,

## Partie expérimentale

---

préalablement étuvée à 105 °C pendant 24 h est agité avec 20 mL de la solution d'iode à 0,02 N pendant 5 min. La suspension a été filtrée et un volume de 10 mL de la solution filtrée a été dosé par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante [4]:

$$Q_{I_2} = \left[ C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{\text{abs}} / m \quad (11)$$

Sachant que :

$V_n$  : le volume de thiosulfate de sodium (en mL)

$C_n$  : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1N)

$C_0$  : la concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/L)

$V_{I_2}$  : le volume d'iode dosé (10 mL)

$M_{I_2}$  : la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

$V_{\text{abs}}$  : le volume d'adsorption (20 mL)

$m$  : masse de de l'échantillon (0,2 g)

### 5.2 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (mg/g) est un indicateur de la capacité du matériau à adsorber les moyennes et grandes molécules organiques. Ce colorant est considéré comme un indicateur de méso porosité et l'étude de son adsorption sur un support poreux traduit la capacité de ce matériau à adsorber les molécules de poids moléculaire moyen. Les tests d'adsorption de bleu de méthylène ont été réalisés en utilisant le protocole suivant: la poudre du matériau a été séchée à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Une masse de 100 mg de matériau a été mélangée avec 100 ml de la solution de bleu de méthylène de la concentration de  $1,944 \cdot 10^{-5}$  M. Après agitation pendant 30 min, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène a été mesurée à 664 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV visible. La quantité de bleu de méthylène adsorbée est déterminée par la formule suivante [4]:

$$Q_{\text{BM}} = \frac{(C_i - C_f) V M}{m} \quad (12)$$

$Q_{\text{BM}}$  : capacité d'adsorption du matériau (en mg/g)

$C_i$  : concentration initiale de la solution de BM (en mol/L)

$C_f$  : concentration résiduelle de la solution de BM (en mol/L)

$V$  : volume de la solution de BM (en mL) ;

$M$  : masse molaire de BM ;

$m$  : masse du matériau utilisé (en g).

## Partie expérimentale

---

### 5.3 Surface spécifique de Langmuir

Le Bleu de méthylène (BM) est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g du matériau étudié est agitée avec 100 mL de solution de Bleu de méthylène, à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé.

On détermine la surface disponible au BM par l'équation suivante [4]:

$$S_L = \frac{Q_m \cdot N_A \cdot S_{BM}}{M} \quad (13)$$

$S_L$  : Surface spécifique de Langmuir ( $m^2/g$ )

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption ( $mg/g$ )

$N_A$ : Nombre d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$S_{BM}$ : Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ( $175 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ )

$M$  : masse molaire de Bleu de méthylène ( $319,852 \text{ g/mol}$ ).

## 6 Méthode de dosage

### 6.1 Principe

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances qui absorbent dans le domaine de l'Ultra\_Violet et le visible comme les colorants. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution aqueuse de colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad (14)$$

Avec :

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction       $L$  : trajet optique       $C$  : Concentration de la solution

### 6.2 Détermination de la longueur d'onde maximale :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption des colorants utilisés, on a d'abord déterminé la valeur de la longueur d'onde ( $\lambda_{max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale pour chaque colorant.

Une concentration de 40 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

### 6.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert et donc déterminer le domaine de concentration correcte. Les mesures ont

## Partie expérimentale

---

été faites sur des solutions préparées par dilution [10 à 40 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

### 7 Réalisation du procédé d'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25mL de la solution aqueuse du colorant et une masse bien déterminée de la phase solide (charbon actif), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases a été faite par filtration suivie par une centrifugation pendant 20 min à une vitesse de 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par calcul du rendement d'adsorption R.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (15)$$

La quantité du colorant fixée par gramme de CA-H (adsorbant) et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (16)$$

Où

$q_t$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$C_0$  et  $C_t$  : sont respectivement des concentrations initiale et instantanée ( $\text{mg/l}$ )

$V$  : le volume de la solution aqueuse (L) ;  $m$  : la masse d'adsorbant (g)

### 8. Etude cinétique

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption des colorants, a été menée. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :  $C_0=400 \text{ mg/l}$  ;  $T= 293 \text{ k}$  ;  $m/v= 1 \text{ g/l}$  ;  $V_a= 600 \text{ t/min}$

Les résultats trouvés ont été utilisés par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption pseudo- premier ou second ordre.

### 9. Effet du rapport m/v

L'étude de l'effet du rapport m/v (masse d'adsorbant pour un volume de la phase aqueuse bien défini) sur le rendement d'adsorption des colorants, a été menée. Les valeurs des autres

## Partie expérimentale

paramètres ont été maintenues constantes à savoir :  $C_0 = 400 \text{ mg/L}$  ;  $T = 293 \text{ K}$  ;  $t_{eq} = 40 \text{ min}$  (rouge de phénol) ;  $t_{eq} = 60 \text{ min}$  (rouge congo) ;  $V_a = 600 \text{ t/min}$

### 10. Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale des colorants sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 40 à 400 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres qui sont les suivants :

$$T = 293 \text{ K} ; t_{eq} = 40 \text{ min (rouge de phénol)} ; m/v = 1 \text{ g/L} ; t_{eq} = 60 \text{ min (rouge congo)}$$

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir et Freundlich.

### 11. Etude de l'effet de la température

L'étude de l'effet de la variation de la température de la phase aqueuse sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le but de mener une étude thermodynamique. Le domaine de variation est 20°C jusqu'à 60°C.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 400 \text{ mg/l} ; t_{eq} = 40 \text{ min (rouge de phénol)} ; L ; t_{eq} = 60 \text{ min (rouge congo)} ; m/v = 1 \text{ g/}$$

### 12. Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du colorant rouge de phénol sur le CA-H préparé a été réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'adsorption. Le rendement d'élimination du colorant est pris comme réponse.

**Tableau 8 : Niveaux et variables du plan factoriel**

Facteurs	Variables réduites	Niveaux		
		Valeur minimale (-1)	Expérience du milieu	Valeur maximale (+1)
$C_0$ (mg/l)	X1	40	220	400
$m/V$ (g/l)	X2	0.1	1.3	2.5
T °C	X3	20	40	60

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel Statgraphics [5-7]. L'interaction, entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le procédé d'élimination du colorant, a été étudiée et examinée.

**Partie**  
**Résultats et discussions**

# Résultats et discussions

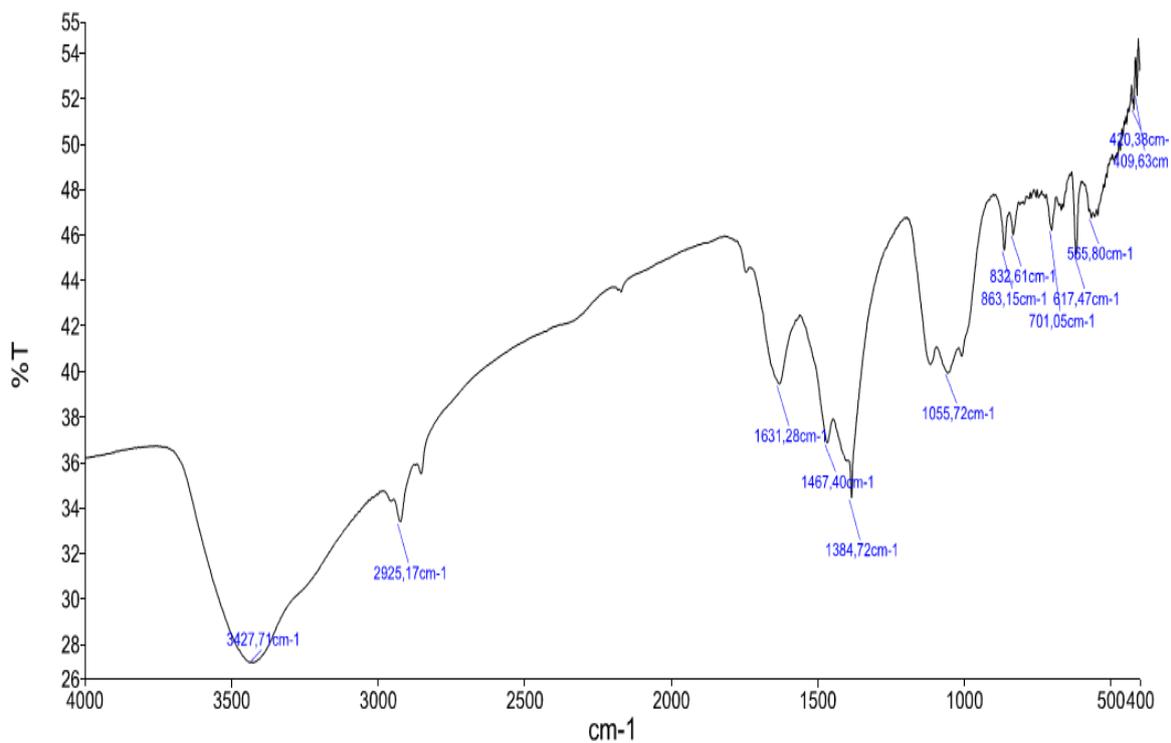
## Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des échantillons utilisés ainsi que ceux des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

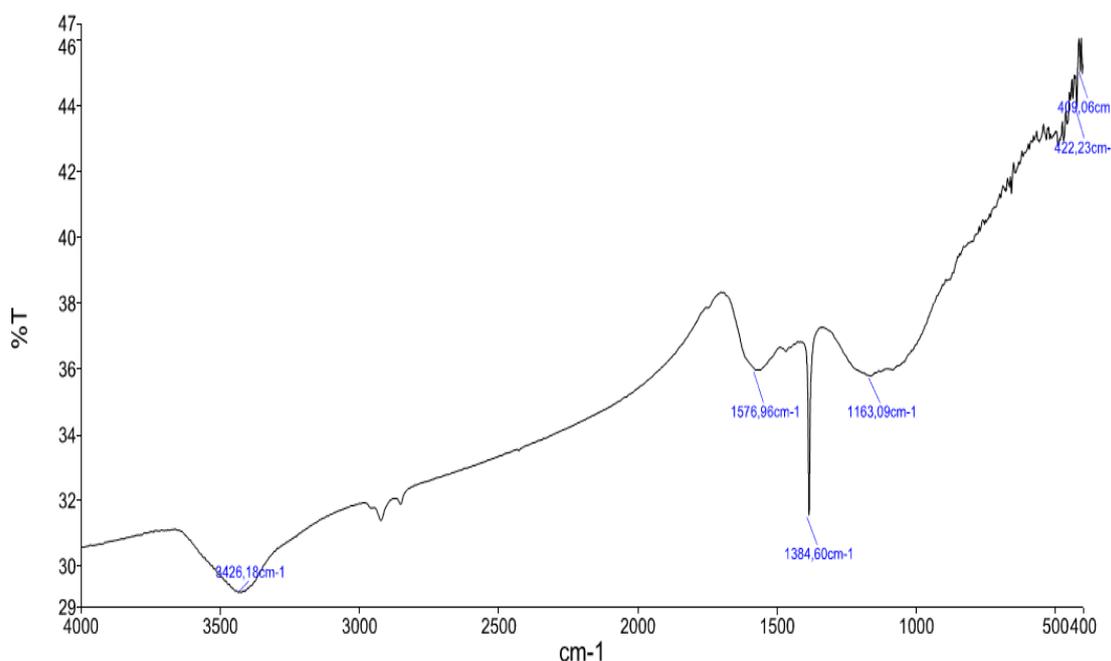
## I Caractérisation

### I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre à transformée, le domaine spectral étudié s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  après pastillage avec le KBr. Les spectres Infra rouge des trois échantillons (CA et CA-H) sont présentés dans les figures ci-dessous



**Figure 23** : Spectre IRTF des échantillons à base de charbon actif préparé



**Figure 24 :** Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par l'acide phosphorique

On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

La figure ci-dessus représente le spectre infrarouge des échantillons (charbon actif préparé et activé par  $H_3PO_4$ ) met en évidence une bande moyennement intense et large comprise entre 3300 et 3600  $cm^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée. Les spectres montrent des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850  $cm^{-1}$  résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.

La bande autour de 1620  $cm^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. La bande à 1130  $cm^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes lactonique et phénolique. A 1620  $cm^{-1}$ , est assignée la bande de vibration C=C du cycle benzénique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300  $cm^{-1}$  sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons C-O.

### I.2 Analyse de la surface spécifique

La surface spécifique de Langmuir, l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène des échantillons préparés ont été déterminés. Les valeurs de ces paramètres sont représentées sur le tableau suivant :

## Résultats et discussions

**Tableau 9:** Valeurs de l'indice d'iode, de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique des matériaux adsorbants

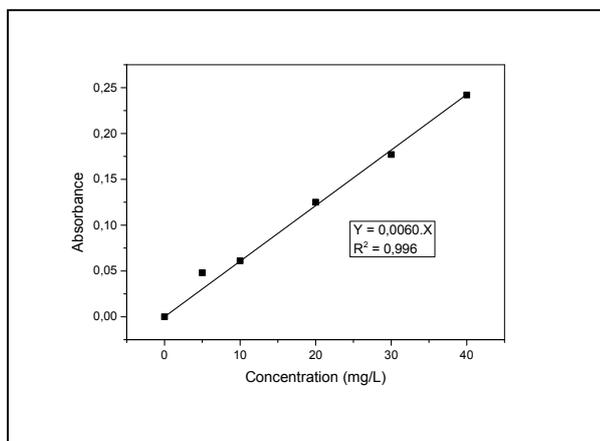
Adsorbant	Indice d'iode (mg/g)	Indice de BM (mg/g)	Surface spécifique $S_L$ (m <sup>2</sup> /g)
CA	329.95	5.28	17.39
CA-H	412.44	6.07	21.34

Les valeurs de la surface spécifique calculées et présentées dans le tableau précédent montrent que l'activation du charbon actif par l'acide phosphorique a permis d'augmenter sa surface spécifique.

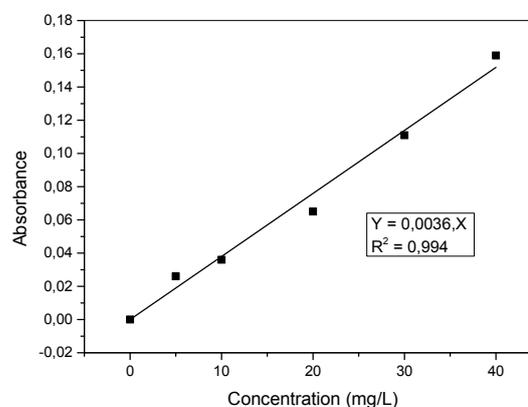
## II Etude expérimentale d'adsorption des colorants utilisés

### II.1 Etablissement des courbes d'étalonnages

Pour tracer les courbes d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant (Rouge de phénol et rouge congo) ceci à la même longueur d'onde maximale correspondante pour chaque colorant.



**Figure 25 :** Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Congo,  $\lambda_{\max} = 498$  nm



**Figure 26 :** Courbe d'étalonnage du colorant Rouge de phénol,  $\lambda_{\max} = 560$  nm

Les courbes d'étalonnages, réalisées expérimentalement, sont représentées dans la figures19 et 20, Ce sont des droites qui passent par l'origine ( $R^2 = 0.996$  pour le colorant Rouge Congo et  $R^2 = 0.994$  pour le Rouge de phénol), la relation entre l'absorbance et la

## Résultats et discussions

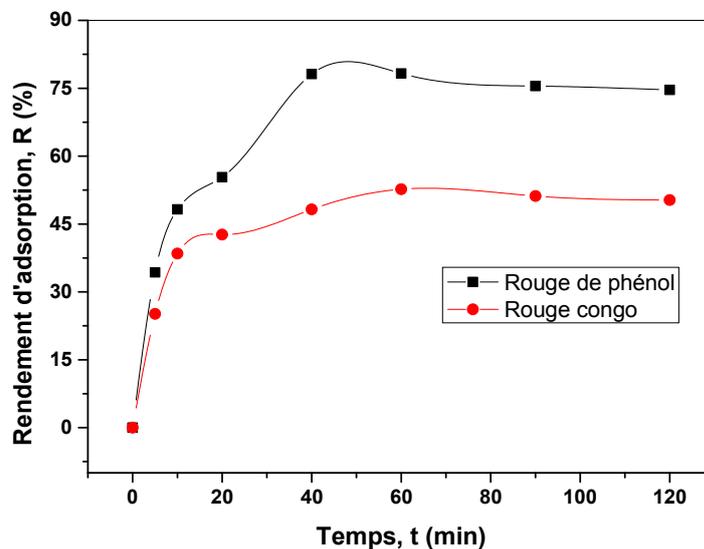
concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le cas des deux colorants. La méthode de dosage choisie est donc validée

### II.2 Etude cinétique

#### II.2.1 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur charbon activé par  $H_3PO_4$ , une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases ( phase aqueuse et phase solide) a été menée.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure suivante :



**Figure 27** : Evolution du rendement d'adsorption des deux colorants en fonction temps d'agitation

$C_0=400$  mg/l ;  $T= 293$  k ;  $m/v= 1$  g/l ,  $V_a= 600$  t/min

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'adsorption (figure 28) montrent que le temps de contact correspondant à un rendement maximal est de 40 minutes pour le colorant rouge de phénol et 60 minutes pour le rouge congo.

Les capacités d'adsorption des deux colorants aux temps d'équilibre sur le charbon actif (CA-H) sont de l'ordre 312.60 mg/g et 210.76 mg/g respectivement pour les colorants rouge de phénol et rouge congo. Ces valeurs sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ce type de charbon actif dans le traitement des eaux polluées.

## Résultats et discussions

### II.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre [9].

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption

#### A- Modèle du pseudo-premier ordre

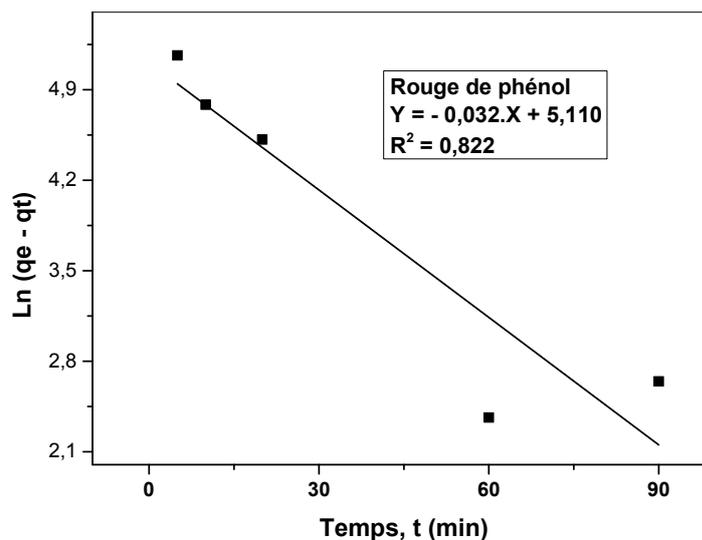
Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre.

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren [9].

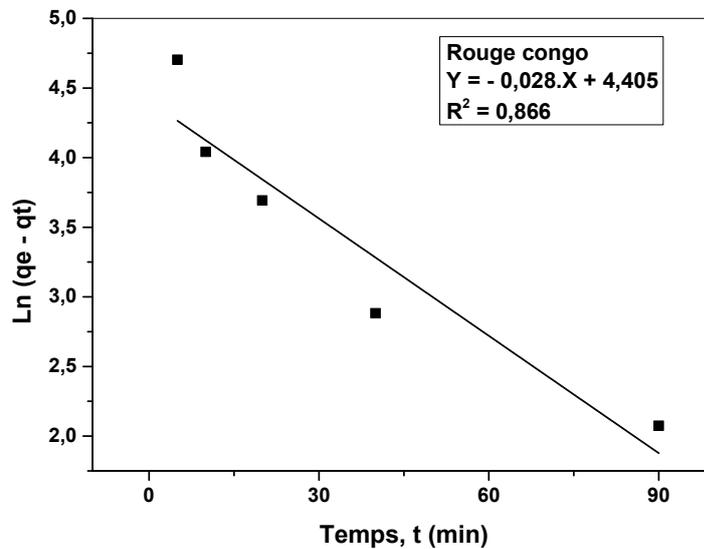
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (17)$$

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_1$ ) est donnée par la relation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (18)$$



**Figure 28** : Modélisation du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption du colorant rouge de phénol



**Figure 29** : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant rouge congo sur CA-H

Les valeurs des facteurs de corrélation correspondantes aux cinétiques de pseudo-premier ordre sont respectivement 0.822 et 0.866 pour les deux colorants rouge de phénol et rouge congo.

### B- Modèle du pseudo-second ordre (PSO) Cas du rouge de phénol :

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante :

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

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K_2$  est donnée par la relation suivante :

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

Avec :  $t$  : temps de contact (minutes)

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

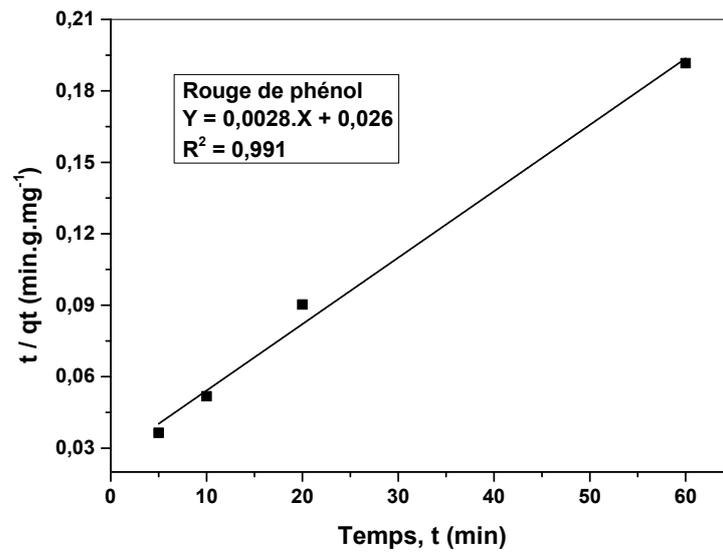
$q_t$  : quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g)

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

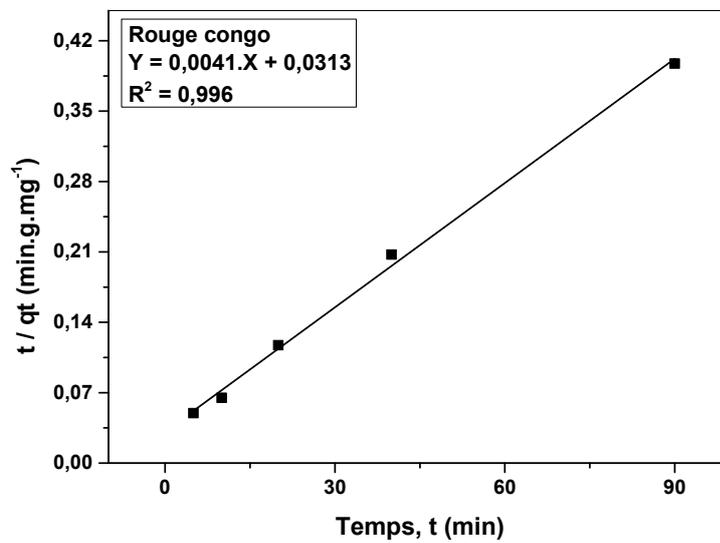
$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

## Résultats et discussions

---



**Figure 30:** Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant rouge de phénol sur CA-H



**Figure 31 :** Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant rouge congo sur CA-H

## Résultats et discussions

**Tableau 10 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption des deux colorants

(Modèle du pseudo second ordre)

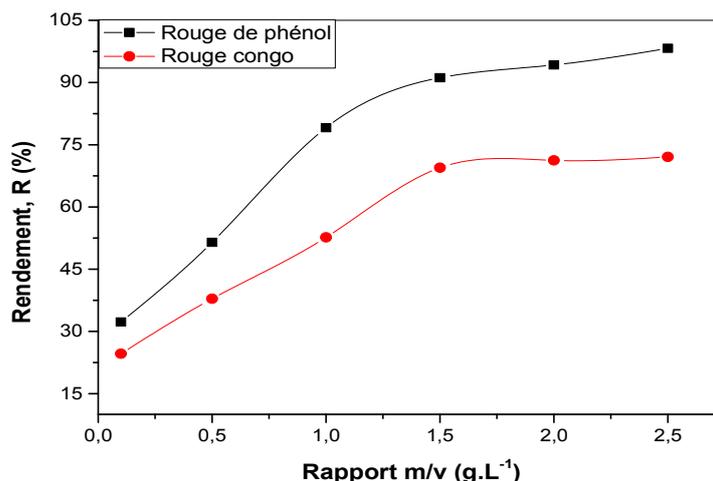
Rouge de phénol				Rouge congo			
R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g) Calculée	q <sub>e</sub> (mg/g) expérimentale	K g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g) Calculée	q <sub>e</sub> (mg/g) expérimentale	K (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
0.991	357.14	312.60	3.10 <sup>-4</sup>	0.996	243.90	210.90	5.10 <sup>-4</sup>

On déduit des résultats présentés dans le tableau ci-dessus que la cinétique d'adsorption pour les deux colorants sur CA-H est une cinétique du pseudo second ordre suite aux valeurs trouvées des facteurs de corrélations qui sont plus proches à l'unité par rapport à celles correspondantes au modèle de la cinétique du premier ordre.

Les valeurs de la quantité adsorbée calculée à l'équilibre (pour les deux colorants) sont relativement proches à celles trouvées expérimentalement ce qui justifie la validité de ce modèle.

### II.3 Effet du rapport m/v

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'adsorbant pour un volume donné sur le rendement d'adsorption du colorant a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivants :



**Figure 32 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction rapport m/v pour les deux colorants

$C_0 = 400 \text{ mg/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $V_a = 600 \text{ t/min}$

## Résultats et discussions

---

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure 33 ont montré que l'augmentation de la valeur du rapport  $m/v$  dans le domaine  $[0,1 - 2,5]$  a fait augmenter l'efficacité d'adsorption de 32,29 à 98,24% pour le rouge de phénol (au temps d'équilibre  $t_{eq} = 40$  min) et de 24,62 à 72,08 % pour le rouge congo (au temps d'équilibre  $t_{eq} = 60$  min).

On remarque aussi que des valeurs du rapport  $m/v$  supérieures à 1.5 le rendement d'adsorption n'augmentent que légèrement.

### II.4 Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur le rendement d'adsorption sur charbon actif a été menée en la faisant varier dans le domaine 40 à 400 mg/L et maintenant les valeurs constantes des autres paramètres opératoires.

#### II.4.1 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer dans les deux cas (pour les deux colorants) Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$ .

$q_e$ : étant la quantité du substrat adsorbée (mg) par g d'adsorbant.

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

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$  à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation, les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (21)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

$q_e$ : quantité soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ;  $X = (C_0 - C_e) * V$ .

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$V$  : volume de la solution (L).

## Résultats et discussions

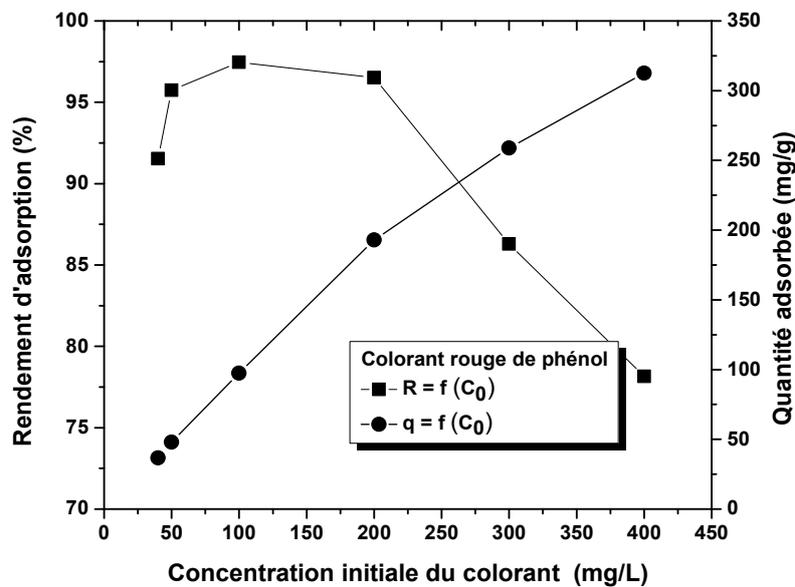
$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (22)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (23)$$

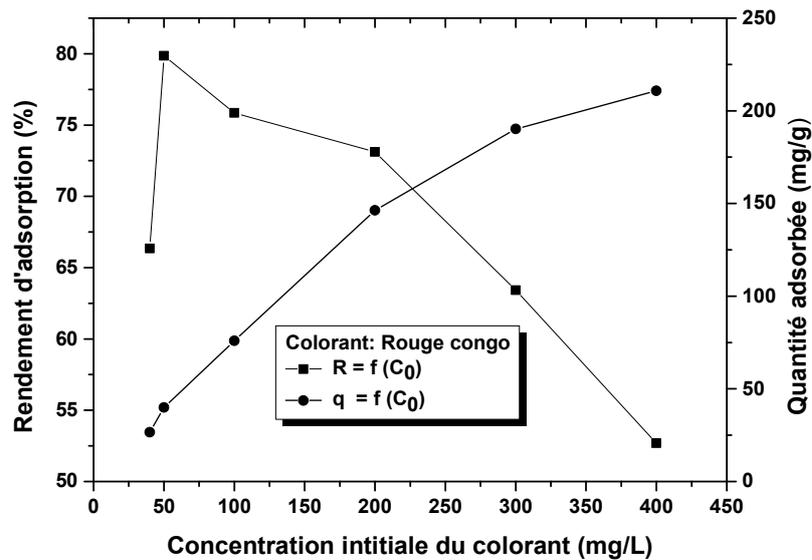
Les résultats présentés dans les figures 34 et 35 représentent la variation du rendement d'adsorption du colorant ainsi que la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale pour chaque colorant.

On remarque que, dans les deux cas, que l'augmentation de la concentration initiale en colorant est accompagnée par une diminution du rendement d'adsorption et par une augmentation de la valeur de la quantité adsorbée sur le matériau adsorbant.



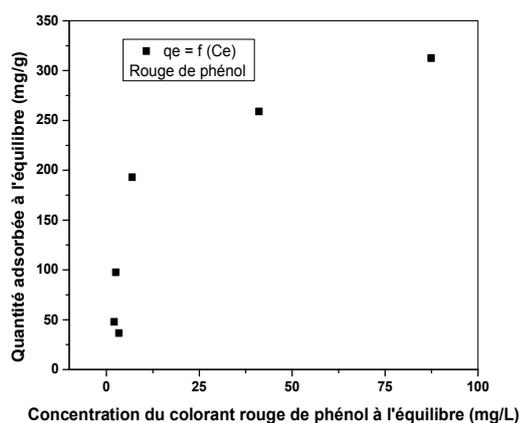
**Figure 33 :** Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant Rouge de phénol en fonction de la concentration initiale

## Résultats et discussions

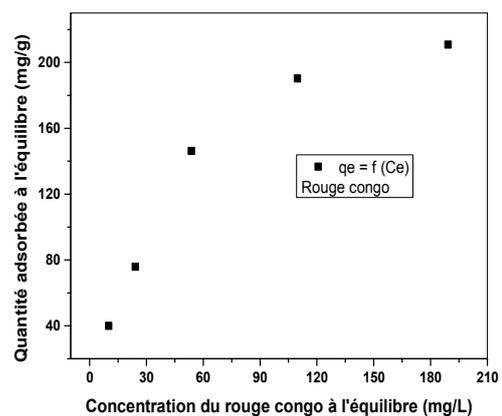


**Figure 34 :** Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant rouge congo en fonction de la concentration initiale

Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur CA-H sont représentées dans les figures 36 et 37, on remarque dans les deux cas et pour les faibles valeurs de concentrations que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre puis elle s'atténue pour atteindre un plateau de saturation, ce sont des isothermes de type L.



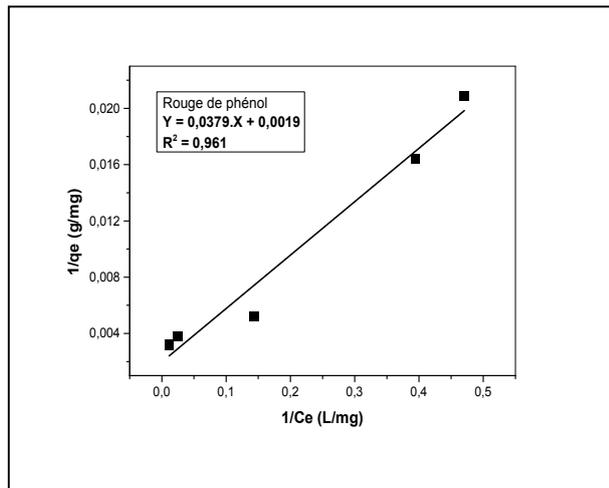
**Figure 35 :** Evolution la quantité adsorbée du colorant rouge de phénol en fonction de  $C_e$



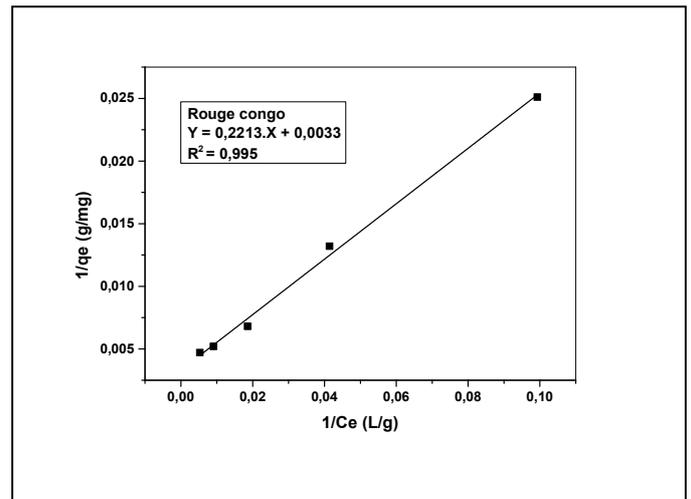
**Figure 36 :** Evolution la quantité adsorbée du colorant rouge congo en fonction de  $C_e$

## Résultats et discussions

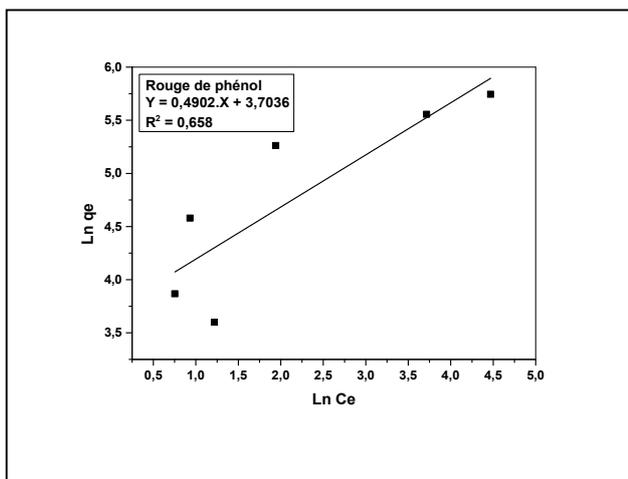
- Vérification des lois de Langmuir et de Freundlich



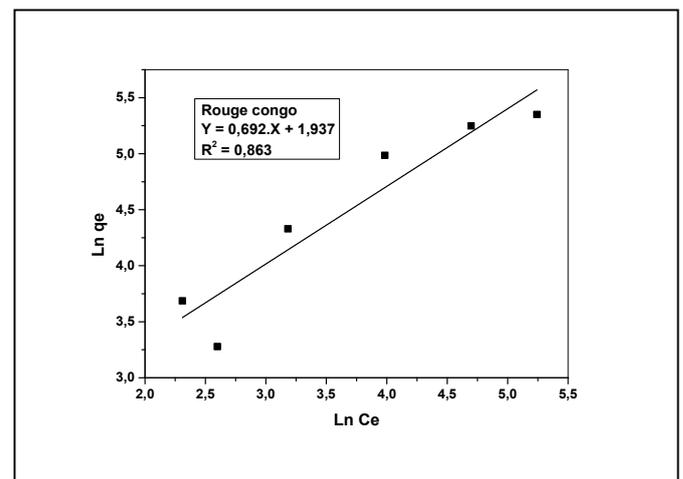
**Figure 37 :** Ajustement à la loi de Langmuir du colorant rouge de phénol sur CA-H



**Figure 38 :** Ajustement à la loi de Langmuir du colorant rouge congo sur CA-H



**Figure 39 :** Ajustement à la loi de Freundlich du colorant rouge de phénol sur CA-H



**Figure 40 :** Ajustement à la loi de Freundlich du colorant rouge congo sur CA-H

**Tableau 10 :** Constantes de Langmuir et de Freundlich

Constantes	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	n	$R^2$
Rouge de phénol	526.31	0,050	0,961	40.59	2.039	0.658
Rouge congo	303.03	0,015	0,995	6.93	1,445	0.863

## Résultats et discussions

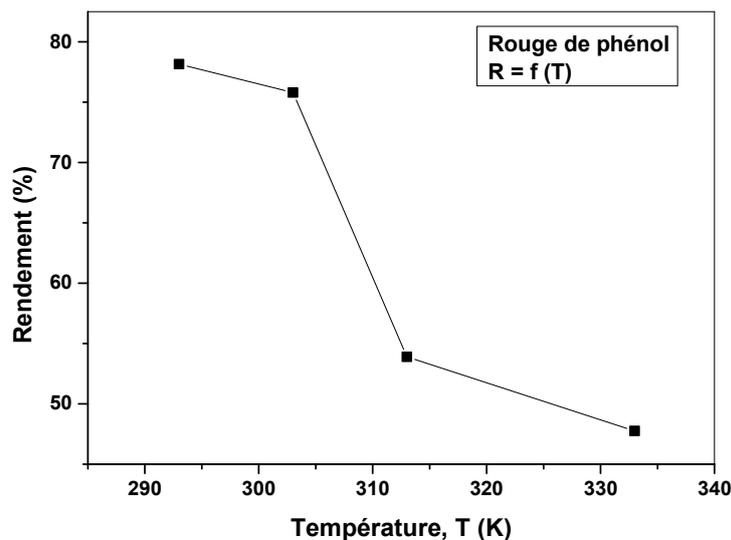
D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on déduit que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine étudié des concentrations initiales en colorant.

### II.5 Etude thermodynamique

#### II.5.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du colorant, a été menée dans le domaine allant de 20°C à 60°C. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes.

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessous montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant est accompagnée par une diminution du rendement d'adsorption.



**Figure 41 :** Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température  
 $C_0 = 400 \text{ mg/l}$ ;  $m/v = 1 \text{ g/L}$ ,  $t_e = 40 \text{ min}$ ,  $V_a = 600 \text{ ml}$

#### II.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Les équations utilisées pour la détermination de ces fonctions sont les suivantes :

## Résultats et discussions

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln}K_d \quad (24)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (25)$$

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (26)$$

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (27)$$

Avec :

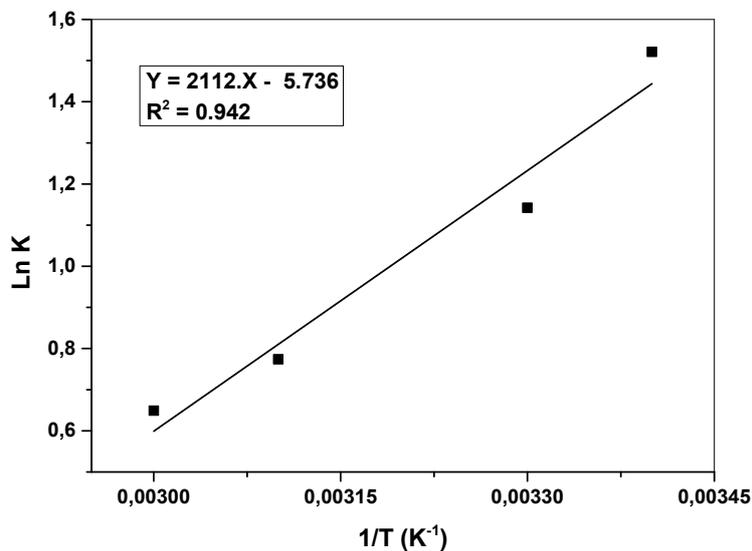
$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre standard ;  $\Delta H^\circ$  : enthalpie standard ;  $\Delta S^\circ$  : Entropie

$K_d$  : Coefficient de distribution et  $R$  : Constante des gaz parfaits

Le tracé de la droite (Figure 42) représentant la variation de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

La valeur de  $\Delta H^\circ$  à partir de la pente de la droite et  $\Delta S^\circ$  à partir de l'ordonnée à l'origine.

Concernant la valeur de  $\Delta G$ , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (30) et en remplaçant  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  par leurs valeurs déduites graphiquement.



**Figure 42 :** Variation de  $\text{Ln}k$  en fonction de  $1/T$  (Cas du colorant rouge de phénol)

## Résultats et discussions

**Tableau 11** : Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol) à 293 °K
- 17.55	-47.66	-31.75

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, celle de l'enthalpie  $\Delta H$  montre que le processus est exothermique.

L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (inférieure à 40KJ/mol) indique que l'adsorption dans ce cas est de type physique, les énergies de liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat sont assez faibles de type de Wan der walls.

### III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences

#### III.1 Présentation des résultats

Dans cette étude, on a utilisé un modèle qui correspond au plan Box-Behnken pour trois facteurs, on a donc réalisé 12 expériences d'adsorption plus 3 celles qui correspondent au milieu soit 15 expériences au total dont les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres choisis et étudiés, dont leurs variations influent sur le rendement d'adsorption, sont :

- La concentration massique initiale du colorant dans la phase aqueuse  $C_0$ .
- Le rapport masse du charbon actif sur le volume de la phase aqueuse  $m/v$
- La température :  $T$

La relation qui lie ces trois paramètres ( $Y = f(C_0, m/v, T)$ ), constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus,  $Y$  étant dans ce cas le rendement d'élimination du colorant. Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable  $C_0$ ,  $m/v$  et  $T$  en variables réduites ( $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ ) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (28)$$

$$X_2 = \frac{m/v - (m/v_{\max} + m/v_{\min})/2}{(m/v_{\max} - m/v_{\min})/2} \quad (29)$$

$$X_3 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (30)$$

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

## Résultats et discussions

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (31)$$

Où Y est la réponse prédite,  $\beta_0$  est une constante,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  et  $\beta_{ij}$  sont les coefficients estimés à partir de la régression qui représentent les produits linéaires, quadratiques et croisés des variables en réponse. La détermination des coefficients de l'équation se fait par la résolution de la matrice de Box-Behnken déduite des résultats présentés dans le tableau ci-dessous en utilisant le logiciel Statgraphics.

**Tableau 12 :** Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant rouge de phénol

N°	X1	X2	X3	Rendement (%)
1	+1	-1	0	33.65
2	-1	0	+1	32.30
3	0	-1	+1	41.70
4	0	+1	-1	74.60
5	-1	+1	0	76
6	+1	0	-1	65.50
7	+1	0	+1	43
8	+1	+1	0	76
9	0	+1	+1	58.25
10	-1	0	-1	75
11	0	-1	-1	66.60
12	-1	-1	0	75
13	0	0	0	63.20
14	0	0	0	75.25
15	0	0	0	75.64

### III.2 Résolution de la matrice

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 71,36 - 0,19*X_1 + 3,66*X_2 - 13,30*X_3 - 11,09*X_1^2 + 19,98*X_1*X_2 + 5,05*X_1*X_3 - 4,75*X_2^2 + 2,13*X_2*X_3 - 6,31*X_3^2 \quad (32)$$

$$R^2 = 94,53 \% \quad - \quad R_a^2 \text{ (ajusté)} = 84,70\%$$

Vu les valeurs de réponse  $R^2$  et  $R_a^2$  (ajusté) trouvées par le logiciel, le modèle choisi est adéquat pour l'étude d'adsorption du colorant rouge de phénol sur Charbon actif.

## Résultats et discussions

$R^2$  prévu correspond aux valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre  $R^2$  et  $R^2$  (ajusté) doit être dans l'intervalle de 0 à 0.20 (20%) pour un modèle adéquat [8].

Dans le cas de ce travail, la différence entre les deux valeurs de  $R^2$  et  $R^2_a$  est de l'ordre de 0.10 (10 %), le modèle choisi est donc adéquat pour cette étude expérimentale.

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients définissent la force de l'effet correspondant.

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous et déduites du modèle mathématique appliqué nous permis de remarquer que l'effet individuel positif sur le rendement d'élimination du colorant concerne le paramètre  $X_2$  c'est-à-dire le rapport  $m/v$ , par contre les deux autres paramètres  $X_1$  ( $C_0$ ) et  $X_3$  (T), ils ont des effets individuels négatifs sur le rendement. L'interaction combinée entre les paramètres étudiés est aussi significatif, selon le signe des coefficients ( $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  et  $\beta_{23}$ ), on constate que l'effet combiné entre les paramètres étudiés influe d'une manière positive sur le rendement d'élimination du colorant, le plus important est celui entre  $X_1$  et  $X_2$  c'est-à-dire entre la concentration  $C_0$  et le rapport  $m/v$ .

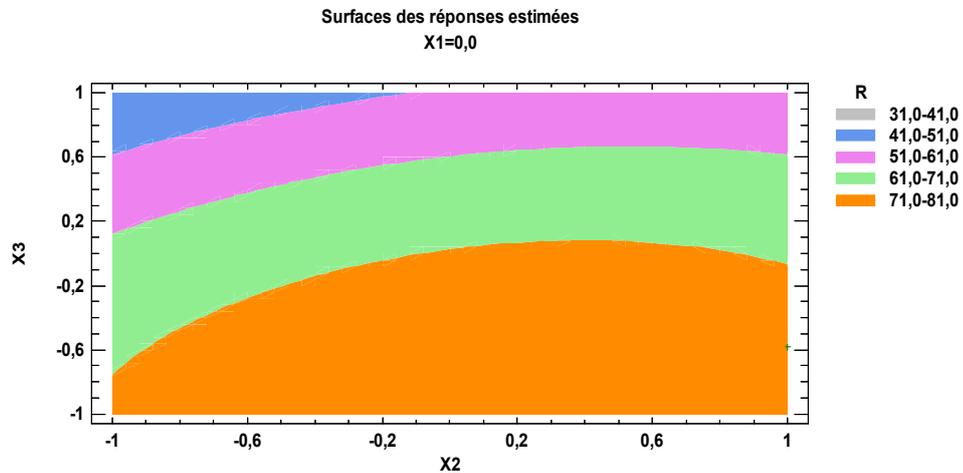
Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 13** : Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	$\beta_0$	71.36	Rendement au centre
$X_1$	$\beta_1$	- 0.19	(-) Effet négatif de $X_1$ (défavorable)
$X_2$	$\beta_2$	3.66	(+) Effet positif de $X_2$ (favorable)
$X_3$	$\beta_3$	-13.30	(--)Effet important de $X_3$ (défavorable)
$X_1X_2$	$\beta_{12}$	19.98	(+++) Interaction favorable importante entre $X_1$ et $X_2$
$X_1X_3$	$\beta_{13}$	5.05	(++) Interaction favorable et importante entre $X_1$ et $X_3$
$X_2X_3$	$\beta_{23}$	2.13	(+) Interaction favorable entre $X_2$ et $X_3$
$X_1^2$	$\beta_{11}$	-11.09	Interaction défavorable importante quadratique de $X_1$
$X_2^2$	$\beta_{22}$	-4.75	Interaction défavorable quadratique de $X_2$
$X_3^2$	$\beta_{33}$	-6.31	Interaction défavorable quadratique de $X_3$

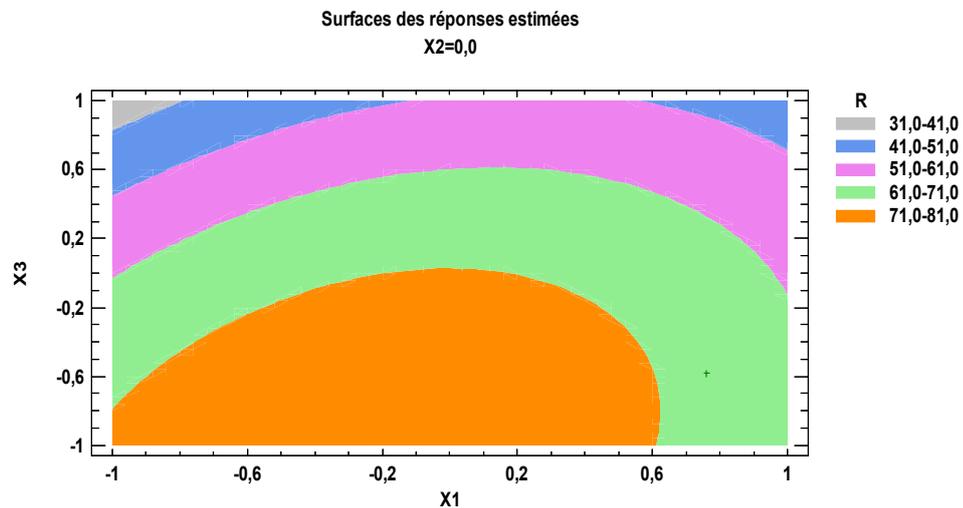
## Résultats et discussions

Des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'élimination maximal du colorant.



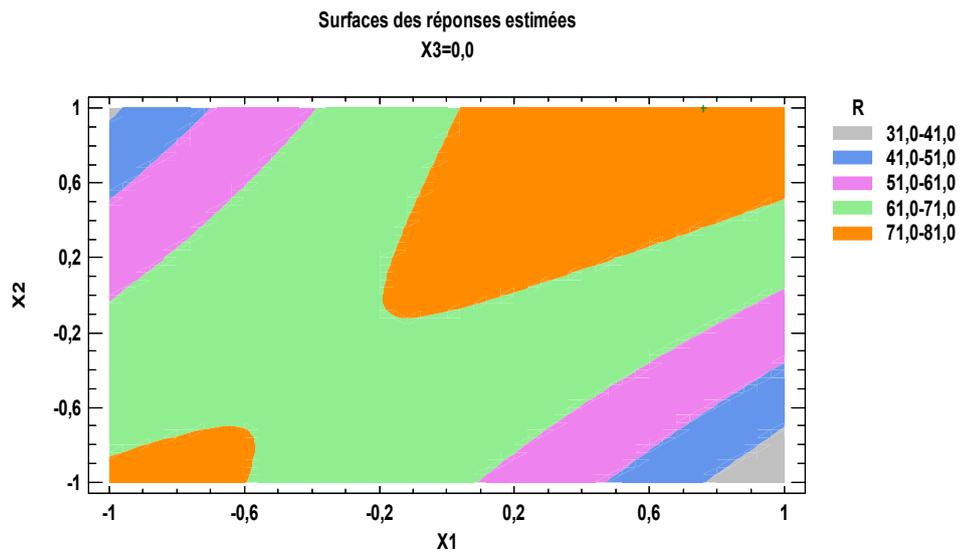
**Figure 43:** Surfaces des réponses estimées

$C_0$  (valeur réduite) :  $X_1 = 0$



**Figure 44:** Surfaces des réponses estimées

$m/v$  (valeur réduite) :  $X_2 = 0$



**Figure 45:** Surfaces des réponses estimées

T (valeur réduite) :  $X_3 = 0$

### III.3 Optimisation des variables :

L'optimisation statistique de l'ensemble des trois paramètres a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Les valeurs codées de la concentration initiale, du rapport m/v et de la température sont respectivement 0.75, 1 et -0.58

Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination quantitative optimale ( $R = 81.03 \%$ ) du colorant sont respectivement: 355 mg/L ; 2,5 g/L et 28.4°C.

## Résultats et discussions

---

### Références (Partie expérimentale et résultats)

- [1] R. Baccar, M. Sarra, et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.
- [2] Y. Sun, Q. Yue, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with  $H_3PO_4$  and  $H_4P_2O_7$  activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797.
- [3] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, et al. NaOH-activated carbon of high surface areaproduced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [4] D.L Kouadir, et al Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies* (2019), 1280-1292
- [5] A.S. Souza, W. N.L. dos Santosa, S. L.C. Ferreira. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 737–742.
- [6] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).
- [7] M.Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse –Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris, France (1996).
- [8] D. Srivastava, Making or breaking the heart: from lineage determination to morphogenesis. *Cell*, 126(6), (2006 1037-1048.
- [9]Thèse doctorat en chimie de Mme Afaf Amara extractions du samarium (iii), cadmium (ii) et Mercure (ii) (2015). Aspects cinétiques et Thermodynamiques. Optimisation des procédés. Université de Tlemcen

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de tester le pouvoir adsorbant d'un charbon actif préparé à partir des pelures de pommes de terre pour l'élimination de deux colorants rouge de phénol et rouge congo.

L'utilisation du charbon activé par l'acide phosphorique, pour l'adsorption des deux colorants, a été menée en suivant une étude expérimentale paramétrique sur le rendement d'élimination des deux colorants.

Les principaux paramètres étudiés sont le temps d'agitation d'où l'étude cinétique, le rapport m/v (quantité d'adsorbant pour un volume donné d'adsorbat), la concentration initiale du colorant et la température.

L'étude de l'effet de la variation du temps de contact adsorbant/adsorbat nous a permis de déterminer les valeurs des temps d'équilibre d'adsorption qui sont 40 minutes pour le rouge de phénol et 60 minutes pour le rouge congo.

L'étude de la cinétique d'élimination en milieux aqueux des deux colorants sur l'adsorbant préparé, a montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre

L'application des formes linéaires des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des deux colorants par CA-H.

L'étude thermodynamique a montré que la réaction d'élimination du colorant rouge de phénol sur l'adsorbant CA-H suit un processus exothermique, l'ordre de grandeur de la valeur déterminée de l'enthalpie indique qu'il s'agit d'une adsorption physique. Le signe de la valeur trouvée de l'enthalpie libre montre que le processus étudié est spontané.

L'étude paramétrique d'adsorption ne permet pas connaître les effets combinés des paramètres expérimentaux, c'est pour cette raison que l'étude par l'application de la méthodologie des plans d'expériences a été menée afin d'optimiser le processus d'adsorption en le modélisant par la détermination d'une équation mathématique qui relie le rendement avec les paramètres étudiés et surtout pour mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres dans des domaines bien spécifiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination ( $R^2 = 0,94$ ).

Le modèle mathématique déduit de cette étude d'optimisation est le suivant :

$$R = 71,36 - 0,19 * X_1 + 3,66 * X_2 - 13,30 * X_3 - 11,09 * X_1^2 + 19,98 * X_1 * X_2 + 5,05 * X_1 * X_3 - 4,75 * X_2^2 + 2,13 * X_2 * X_3 - 6,31 * X_3^2$$