



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département du Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE LMD

OPTION : Sciences et Techniques de l'Environnement

**Optimisation et modélisation de la biosorption du
phénol sur des biomatériaux innovants composites en
modes batch et continu**

Présentée par : M^{lle} BOUCHARÈB Soumeïya

Soutenu devant les membres du jury composé de :

Présidente :	Mme ARRAR Jazia	Professeur ENP
Directrice de thèse :	Mme HELLAL Amina	Professeur ENP
Co - Directrice de thèse :	Mme HANK Dalila	professeur ENSA
Examineurs :	M. CHERGUI Abdelmalek	Professeur ENP
	Mme LARDJANE Nadia	MCA Université de Tizi-Ouzou
	Mme SAHRAOUI Naima	MCA USTHB

ENP 2023



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département du Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE LMD

OPTION : Sciences et Techniques de l'Environnement

**Optimisation et modélisation de la biosorption du
phénol sur des biomatériaux innovants composites en
modes batch et continu**

Présentée par : **M^{lle} BOUCHARÈB Soumeya**

Soutenu devant les membres du jury composé de :

Présidente :	Mme ARRAR Jazia	Professeur ENP
Directrice de thèse :	Mme HELLAL Amina	Professeur ENP
Co - Directrice de thèse :	Mme HANK Dalila	Professeur ENSA
Examineurs :	M. CHERGUI Abdelmalek	Professeur ENP
	Mme LARDJANE Nadia	MCA Université de Tizi-Ouzou
	Mme SAHRAOUI Naima	MCA USTHB

ENP 2023

Remerciements

Avant tout, louanges à ALLAH le Tout Puissant et Miséricordieux pour la santé, la patience, le courage et la volonté qu'il m'a accordé durant toutes mes années d'études.

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Madame A. HELLAL, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et Madame D. HANK, Maitre de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique.

Je souhaiterai tout d'abord exprimer mes remerciements au Pr A. HELLAL, ma Directrice de thèse, pour m'avoir permis sa réalisation dans les meilleures conditions. Elle m'a permis d'initier ce travail dans son laboratoire tout en manifestant une grande disponibilité. Elle m'a prodigué ses conseils précieux, ses encouragements permanents ainsi que ses commentaires pertinents et son soutien constant tout au long de mes années de Doctorat. Merci madame.

Je voudrai dire un grand merci à Madame D. HANK, ma co-Directrice de thèse, qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je la remercie également pour ses conseils qui m'ont été d'un grand soutien.

Mes vifs remerciements à Madame J. ARRAR, professeur qui me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur A.CHERGUI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury.

Je tiens aussi à remercier celles qui en acceptant de faire partie du jury, m'ont fait l'honneur de lire ce manuscrit et de le juger : Madame N.LARDJANE et N. SAHRAOUI.

Je remercie tous les Doctorantes et Doctorants, actuels et anciens et les membres de l'équipe du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour leurs encouragements tout au long de la réalisation de cette thèse et en particulier Wassila, Hamida et Mohamed.

Dédicaces

*Je dédie ce travail
A mon très cher père et ma très chère maman
A mes sœurs et mes frères
A tous ceux qui me sont chers*

المخلص

يهدف هذا العمل إلى دراسة التخلص من الفينول عن طريق الامتصاص الحيوي، في الأنماط المتقطعة والمستمرة على حبيبات ألجينات تغلف مادتين من المخلفات الزراعية: مخروط الصنوبر وجريد النخيل.

خضع الأخير في حالته الخام لمعالجة كيميائية بحمض الكبريتيك، ثم التكليل. بعد التنشيط، تم تمييز المواد (الماصة الحيوية) عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والمسح المجهر الإلكتروني مع تحديد النقاط المتساوية الكهربائية.

أظهر تطبيق النماذج الحركية الدفعية ان نموذج الرتبة الثانية الزائفة هو الذي يصف بشكل أفضل حركية امتصاص الفينول على اثنين من الماصات الحيوية. كشفت نمذجة ايزوثيرم ايضا ان نماذج فرنديش و لانجمير تصف بشكل مرض عملية الامتزاز.

أتاحت خطة العوامل الكاملة على مستويين نمذجة قدرة امتصاص الفينول عند توازن كدالة لظروف التشغيل. الكميات القصوى الممتصة المقدرة بواسطة النموذج ل APF و APC على التوالي 123,28 مجم/جم و 146,39 مجم/جم. ركز الجزء الأخير على الامتصاص التنافسي للفينول و 2-نيتروفينول على CAPF مع النمذجة بمنهجية الخطط التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز الحيوي، الجينات، المتقطع، المستمر، الفينول، تصميم العوامل الكاملة

Abstract

The objective of this work is to study the elimination of phenol by biosorption, in batch and continuous modes, on alginate beads encapsulating two materials from agricultural waste: pine cone and palm leaf. The latter in their raw state were chemically treated with sulphuric acid and then calcined. After activation, the materials (biosorbents) were characterised by infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) with the determination of isoelectric points.

The application of batch kinetic models showed that the pseudo-second order model best describes the adsorption kinetics of phenol on both biosorbents. Isotherm modelling also revealed that the Freundlich and Langmuir models satisfactorily describe the adsorption process.

A full two-level factorial design was used to model the equilibrium adsorption capacity of phenol as a function of operating conditions. The maximum adsorbed quantities estimated by the model, for FPA and CPA, are respectively 123.28 mg/g and 146.393 mg/g.

A last part was focused on the competitive adsorption of phenol and 2-Nitrophenol on FPAC with a modelling by the design of experiments methodology.

Key words: bio-adsorption, alginate, discontinuous, continuous, phenol, full factorial design.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'élimination du phénol par biosorption, en modes discontinu et continu sur des billes d'alginate encapsulant deux matériaux issus de déchets agricoles : cône de pin et feuille de palmier.

Ces derniers à l'état brut ont subi un traitement chimique à l'acide sulfurique, puis une calcination. Après activation, les matériaux (biosorbants) ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB) avec la détermination des points isoélectriques.

L'application des modèles de cinétique en batch a montré que le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux les cinétiques d'adsorption du phénol sur les deux biosorbants. La modélisation des isothermes a également révélé que les modèles de Freundlich et Langmuir décrivent d'une manière satisfaisante le processus d'adsorption.

Un plan factoriel complet à deux niveaux a permis de modéliser la capacité d'adsorption du phénol à l'équilibre en fonction des conditions opératoires. Les quantités maximales adsorbées estimées par le modèle, pour les FPA et CPA, sont respectivement de 123,28 mg/g et 146,393 mg/g.

Une dernière partie a été portée sur l'adsorption compétitive du phénol et du 2-Nitrophénol sur FPAC avec une modélisation par la méthodologie des plans d'expériences.

Mots clés : bio-adsorption, alginate, discontinu, continu, phénol, plan factoriel complet.

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	12
Synthèse bibliographique	
1. Pollution de l'eau	15
2. Le phénol	15
3. Pollution environnementale causée par les déchets phénoliques.....	16
4. Les techniques d'élimination du phénol dans l'eau.....	16
5. Adsorption	16
5.1 Adsorption physique	16
5.2 Adsorption chimique.....	17
6. Modélisation de l'adsorption statique et dynamique	17
6.1 Modélisation de l'adsorption statique.....	17
6.1.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	17
6.1.2 Cinétique d'adsorption.....	18
6.2 Modélisation de l'adsorption dynamique	20
6.2.1 Adsorption en lit fluidisé	20
6.2.2 Adsorption en lit fixe	20
6.2.3 Modélisation de la courbe de percée.....	21
7. Les matériaux adsorbants.....	23
8. Encapsulation.....	25
9. Méthodologie des plans d'expériences	26
9.1 Principaux avantages des plans d'expériences	26
9.2 Terminologie.....	26
9.3 Espace expérimental	27
9.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux	28
9.3.2 Plan composite centré	29
9.4 Vérification de la validité du modèle.....	30
9.5 Optimisation et fonction de désirabilité.....	32
Materiel et methodes	
1. Les différents matériaux utilisés	34
2. Polluants.....	35
3. Méthodologie expérimentale	35
3.1 Préparation des biosorbants	35
3.2 Préparation des billes d'alginate et des billes mixtes	36
4. Protocol expérimental d'adsorption.....	38
4.1 Adsorption en batch	38
4.2 Mise en œuvre de l'adsorption en continu.....	39
5. Caractérisation physico-chimique des biosorbants.....	39

5.1	Détermination du pHpzc	39
5.2	Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	39
5.3	Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).....	40
6.	Dosage du phénol et du 2-Nitrophénol	40
7.	Analyse statistique	40
Résultats et discussion		
1.	Caractérisation physico-chimique des biosorbants.....	42
1.1	Détermination des points isoélectriques des deux adsorbants (pHpzc).....	42
1.2	Microscope Electronique à Balayage (MEB) des biosorbants	43
1.3	Analyse par spectroscopie FTIR.....	45
2.	Choix de la méthode d'activation du biomatériau	48
3.	Détermination du rapport volumique alginate de sodium/ solution	51
4.	Effet des parametres physico-chimiques sur l'adsorption du phenol par le CPAC et par les FPAC.....	52
4.1	Effet du pH.....	52
4.2	Effet de la concentration initiale du polluant.....	54
4.3	Influence de la dose du bio-adsorbant	55
5.	Isotherme d'adsorption du phenol sur les billes d'alginate- FPAC	56
6.	Modelisation de la cinetique d'adsorption du phenol sur le CPAC.....	58
7.	Modelisation de la cinetique d'adsorption du phenol sur le FPAC	60
8.	Etude de l'adsorption du 2-nitrophenol sur les billes composites alginate FPAC.....	62
9.	Application du plan d'experiences a l'adsorption du phenol par les billes alginate encapsulant le CPAC.....	64
10.	Application d'un plan factoriel pour l'elimination du phénol sur les billes alginate encapsulant le FPAC	68
11.	Etude de l'adsorption compétitive du phénol et du 2-nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC par application du plan d'expériences.....	73
12.	Adsorption en continu du phenol sur les billes d'alginate FPAC.....	78
Conclusion générale		82
Références bibliographiques		87
Production scientifique.....		97
Annexes		99

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du phénol.....	15
Tableau 2: Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux)	28
Tableau 3: Analyse de la variance (ANOVA)	32
Tableau 4 : Les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné.....	51
Tableau 5 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol sur le FPA calciné.....	58
Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-CPAC	60
Tableau 7: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné	62
Tableau 8 : Les facteurs de corrélation des modèles issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du 2-nitophénol sur les billes composites alginate-FPAP.....	64
Tableau 9: Facteurs et domaine de variation considérés pour le PFC	64
Tableau 10: Essais planifiés par le plan factoriel complet 2^3	64
Tableau 11 : Analyse des coefficients du modèle	65
Tableau 12 : Analyse de la variance pour le PFC de l'adsorption du phénol sur le CPA calciné	67
Tableau 13 : Facteurs et domaines de variation considérés pour le PFC appliqué à l'étude de l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné.....	68
Tableau 14 : Résultats des essais du plan factoriel.	69
Tableau 15 : Analyse des coefficients du modèle pour le PCC appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné.....	70
Tableau 16: Analyse de la variance.....	72
Tableau 17 : Domaine de variation des facteurs étudiés.....	73
Tableau 18 : Résultats des essais du plan factoriel.	74
Tableau 19 : Analyse des coefficients du modèle.....	75
Tableau 20: Analyse de la variance.....	77
Tableau 21: Récapitulatif des caractéristiques de la courbe de percée	80
Tableau 22 : Paramètres des modèles d'adsorption sur colonne du phénol sur les billes d'alginate FPAC.....	81

Liste des figures

Figure 1: Structure chimique du phénol.....	15
Figure 2: Représentation des différentes étapes de la cinétique d'adsorption.....	19
Figure 3: Courbe de percé pour un lit fixe.....	21
Figure 4: Représentation du domaine d'étude.....	27
Figure 5 : Distribution symétrique des points d'expérience.	30
Figure 6 : Matériaux précurseurs des biosorbants préparés, avant et après broyage :.....	35
Figure 7 : Biosorbant préparé à partir de cônes de pin : a) traitement chimique ; b) traitement chimique et calcination.....	36
Figure 8 : Biosorbant préparé à partir de feuilles de palmier : a) traitement chimique; b) traitement chimique et calcination.....	36
Figure 9: Billes d'alginate de sodium humides.....	37
Figure 10: Illustration des étapes de préparation des billes d'alginate- CA.....	38
Figure 11 : Aspect des billes mixtes préparées avec : a) alginate et cône de pin ; b) alginate et feuilles de palmier.....	38
Figure 12 : Colonne d'adsorption en lit fixe.....	39
Figure 14 : Point de charge nulle des biosorbants. (a) cône de pin ; (b) feuille de palmier.....	42
Figure 15 : Images MEB des matériaux, (a) CP, (b) CPAC.....	43
Figure 16 : Images MEB des matériaux, (a) FP, (b) FPAC.....	43
Figure 17 : Images MEB, (a) CPA, (b) FPA, (c) billes d'alginate de calcium.....	44
Figure 18 : Spectre Infrarouge pour CPB.....	45
Figure 19: Spectre Infrarouge pour CPA.....	46
Figure 20 : Spectre Infrarouge pour FPB.....	47
Figure 21 : Spectre Infrarouge pour FPA.....	48
Figure 22 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les deux types de cônes de pin.....	49
Figure 23 : Linéarisation selon le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné.....	50
Figure 24: Linéarisation selon le modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné.....	50
Figure 25 : Linéarisation selon le modèle de Temkin des isothermes d'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné.....	50
Figure 26 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol sur les billes alginate-CPA calciné pour les deux rapports volumiques (1/10 et 2/10).....	52
Figure 27 : Influence du pH sur l'adsorption du phénol par le CPA calciné. Conditions opératoires : C=100mg/l, Vsolution=500ml, t =300 min, m=1g/l, vitesse d'agitation=225tr/min.....	53

Figure 28 : Influence du pH sur l'adsorption du phénol par le FPA calciné. Conditions opératoires : $C=100\text{mg/l}$, $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $m=1\text{g/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min	53
Figure 29 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol par le CPA calciné. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $m=1\text{g/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min	54
Figure 30 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol par le FPA calciné. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $m=1\text{g/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min	54
Figure 31 : Influence de la quantité de CPA calciné sur la capacité d'adsorption du phénol. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $C=100\text{mg/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min .	55
Figure 32: Influence de la quantité de FPA calciné sur la capacité d'adsorption du phénol. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $C=100\text{mg/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min .	56
Figure 33 : Isothermes d'adsorption du phénol sur FPA calciné	56
Figure 34 : Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du phénol sur FPA calciné	57
Figure 35 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le FPA calciné	57
Figure 36 : Linéarisation selon le modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le FPA calciné	58
Figure 37 : Modèle cinétique « pseudo-premier ordre » linéarisé appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-CPA calciné.	59
Figure 38 : Modèle cinétique «pseudo-second ordre » linéarisé appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate- CPA calciné	59
Figure 39 : Modèle cinétique «diffusion intraparticulaire » linéarisé appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate- CPAC	59
Figure 40 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol	60
Figure 41 : Modèle cinétique « pseudo-premier ordre » appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPAC	61
Figure 42 : Modèle cinétique « pseudo-second ordre » appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPAC	61
Figure 43 : Modèle cinétique «diffusion intraparticulaire » appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPAC	61
Figure 44 : Isotherme d'adsorption de 2-nitophénol sur les billes composites alginate-FPAC	62
Figure 45: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du 2-nitophénol sur les billes composites alginate-FPAC.	63
Figure 46 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du 2-nitophénol sur les billes composites alginate-FPAC.	63
Figure 47 : Représentation linéaire du modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du nitrophenol sur les billes composites alginate-FPAC.	63
Figure 48 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées.	65
Figure 49 : Profil des interactions obtenu par le PFC appliqué à l'adsorption du phénol par les billes d'alginate-CPA calciné.	66
Figure 50 : Profileur de prévision et fonction désirabilité	67
Figure 51: Représentation spatiale de la quantité du phénol adsorbée en fonction de X1 et X368	

Figure 52 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées.	70
Figure 53 : Profileur des interactions entre les trois facteurs étudiés dans le PCC appliqué à l'étude de l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné.....	71
Figure 54 : Profileur de prévision	72
Figure 55 : Représentation spatiale des variations de la réponse en fonction de X2 et X3.	73
Figure 56 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées.	75
Figure 57 : Profileur des interactions entre les quatre facteurs étudiés.....	76
Figure 58 : Représentation spatiale des variations de la réponse en fonction de X1 et X2.	77
Figure 59 : Profileur de prévision.	78
Figure 60 : Courbe de percée avec des billes d'alginate – palmier. Conditions : C0=50 mg/l ; H= 12.5 cm ; Q= 5ml/min; m=0.5 g.....	79
Figure 61 : Modèle de Yoon Nelson	80
Figure 62 : Modèle Adam-Bohart	80
Figure 63: Modèle de Thomas	80

Introduction générale

La croissance démographique mondiale, l'industrialisation, l'urbanisation et les activités agricoles de nos sociétés modernes se sont accompagnées d'une forte augmentation de la demande en eau. De ce fait, la pollution de l'eau, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique [1].

Le phénomène de pollution des eaux peut être causé, entre autres, par des polluants de nature bactériologique ou chimique. La lutte contre les polluants de nature chimique, aussi bien minéraux qu'organiques a suscité un grand nombre de questionnements durant ces dernières années.

Le traitement des effluents industriels est une problématique majeure qui représente une préoccupation de taille en sciences de l'environnement, en raison de la nature variée des substances toxiques qu'ils contiennent et des divers stades de leur dégradation.

Les composés phénoliques sont issus de divers procédés de fabrication, tels que ceux appliqués dans les raffineries de pétrole, les usines de coke, de céramique et les usines pétrochimiques qui déversent des quantités importantes de phénol et de dérivés du phénol [2].

Considéré comme un polluant prioritaire, le phénol est classé comme dangereux en raison des risques potentiels pour la santé humaine. L'*Environmental Protection Agency* (EPA) impose une réduction stricte, à moins de 1 mg/l, de la teneur en phénol des eaux usées [3].

Le traitement des eaux usées passe par des processus physiques, chimiques et biologiques. Les techniques telles que la coagulation, la filtration, l'échange d'ions, les traitements aérobies et anaérobies, les processus d'oxydation avancés, l'extraction par solvant [4], l'adsorption [5], l'électrolyse, la réduction microbienne et les boues activées présentent des niveaux de dépollution différents. Cependant, ces dernières nécessitent pour la plupart un apport financier important limitant leur utilisation et priorisant le facteur « coût » sur l'enjeu du contrôle de la pollution.

Face à ce problème, il est devenu indispensable de développer de nouvelles approches pertinentes et innovantes pour l'élimination de ces polluants. La technique d'adsorption sur charbon actif est apparue comme une alternative intéressante, initiant de nombreuses études sur le processus d'adsorption sur des charbons actifs du phénol et des composés dérivés présents dans les solutions aqueuses.

Le choix du charbon actif, en tant qu'adsorbant, est lié à sa forte capacité d'adsorption. Cependant, son coût relativement élevé limite son utilisation. Ceci a donc encouragé l'émergence de travaux de recherche, orientés vers des procédés de traitement faisant appel à des biomatériaux moins coûteux et largement disponibles.

Le terme « biosorbant » ou « biomatériau » désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale, capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. La définition proposée dans les domaines de la biologie et de la médecine est « le biomatériau est tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques » [6].

Malgré la performance de ces matériaux dans l'adsorption des anions en système discontinu, leur taille particulière (du nanomètre au micromètre) constitue une limite à leur utilisation dans les réacteurs continus. De plus, ces matériaux finement divisés engendrent des difficultés de séparation dans un procédé de traitement des eaux.

Par conséquent, la mise en forme des matériaux adsorbants afin d'obtenir des agrégats plus grossiers et de tailles uniformes est un enjeu important et une étape indispensable dans leur utilisation industrielle en traitement.

L'encapsulation se définit comme étant un procédé économique et écologique permettant d'immobiliser un matériau dans une matrice d'hydrogel, tout en conservant ses propriétés d'adsorption. Ces billes gélifiées, de taille uniforme, offrent non seulement l'avantage d'une teneur élevée en composants actifs, mais aussi d'une facilité d'utilisation en réacteur. Les matériaux encapsulés peuvent être récupérés, après usage et saturation, par une simple séparation dans le cas d'un réacteur batch ; ou bien régénérés *in situ* s'ils sont mis en œuvre sous forme de filtres, dans un réacteur ouvert [6].

Les alginates sont des polysaccharides très abondants dans la nature. Leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité, ont favorisé leur utilisation en tant qu'adsorbants dans des solutions aqueuses [7]. En plus de leur capacité d'adsorption non négligeable, le recours aux alginates se révèle intéressant en raison de leur propriété à former des gels en présence de cations divalents, tels que les ions calcium ou baryum [8]. Les billes composites avec adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé et celles du gel d'alginate, dans les divers procédés d'adsorption [6].

Au cours de cette étude nous nous sommes fixés comme principal objectif le développement de biomatériaux composites, à base de cônes de pin et de feuilles de palmier intégrés dans un gel d'alginate, pour l'élimination des composés organiques susceptibles de polluer les eaux, en systèmes discontinu puis en continu.

Cette thèse est divisée en trois chapitres :

En premier lieu, nous présentons une étude bibliographique qui aborde la problématique de la pollution par le phénol et ses dérivés, des généralités sur le phénomène d'adsorption, les différents modèles mathématiques, l'essentiel de la technique d'immobilisation par inclusion et en dernier lieu, une présentation des principaux aspects de la méthodologie des plans d'expériences est proposée.

Dans la deuxième partie, sont présentés les protocoles de préparation et de caractérisation des biosorbants étudiés, ainsi que les procédures expérimentales utilisées dans les essais d'adsorption du phénol et du 2-nitophénol.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus relatifs à la caractérisation des biosorbants et des billes d'alginates préparées, et à l'application dans les tests d'adsorption en système batch et continu des adsorbats modèles cités précédemment.

Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation des billes à une plus grande échelle.

Synthèse bibliographique

1. Pollution de l'eau

La pollution constitue un sujet majeur environnemental et de santé publique. Les problèmes de pollution chimique de l'eau sont devenus une source de préoccupation importante et un enjeu prioritaire pour tout secteur industriel.

Les origines de la pollution des eaux sont variées mais intimement liées à l'activité humaine (pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles) et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais, etc.) ou anthropogénique (boues de stations d'épuration, polluants provenant de l'incinération des déchets, etc.), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (engrais, pesticides, colorants, matières plastiques, etc.) [1].

L'impact de ces effluents d'origine industrielle sur la faune et la flore est très néfaste. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination de ces substances.

2. Le phénol

Le phénol (C_6H_5OH) est le nom commun de l'hydroxybenzène, un composé aromatique ayant une fonction hydroxyle liée à un atome de carbone du cycle benzénique. Le phénol est aussi nommé acide carbolique, acide phénique, acide phénylique, hydrate de phényle, hydroxyde de phényle et oxybenzène [2]. La structure du phénol est représentée dans la figure 1.

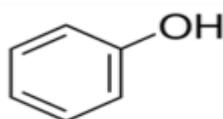


Figure 1: Structure chimique du phénol

Le phénol est un des premiers représentants de la grande famille des composés aromatiques qui sont des molécules organiques, cycliques, très toxiques et dont l'odeur est souvent assez remarquable. Ce composé aromatique est l'un des polluants les plus répandus dans les milieux aquatiques et particulièrement dans les eaux usées industrielles de nombreux effluents industriels. On le retrouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries de pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries [2][3].

Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du phénol [4]

Paramètre	Valeur
Masse molaire	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pK _a à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Pression de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	combustible
Limite d'explosivité dans l'air	1,3% - 8,6%

3. Pollution environnementale causée par les déchets phénoliques

Les composés phénoliques sont les polluants caractéristiques des eaux usées générées par les raffineries de pétrole, les usines de céramique, les aciéries, les processus de conversion du charbon, les unités de fabrication de résines phénoliques, de pesticides et d'explosifs [7].

4. Les techniques d'élimination du phénol dans l'eau

Le phénol provenant des eaux usées peut être éliminé par diverses méthodes classiques, telles que : l'échange d'ions, l'extraction par solvant, l'oxydation chimique, l'adsorption, la coagulation et d'autres méthodes de traitement non biologiques [3]. Cependant, en raison de leur coût élevé et de leur faible efficacité et/ou de la possibilité de production de sous-produits toxiques par ces technologies, il est nécessaire de trouver une alternative pour la dégradation du phénol.

L'adsorption liquide-solide est l'un des procédés les plus répandus dans la dépollution des eaux. Le matériau adsorbant le plus utilisé et le plus efficace est le charbon actif. Les techniques d'adsorption sur charbon sont utilisées depuis de nombreuses années et permettent d'éliminer pratiquement tous types de polluants. Cependant, la technologie sur charbon ou sur résines organiques présente plusieurs inconvénients tels que la saturation rapide des réacteurs, des problèmes de colmatage et de régénération des réacteurs et des coûts de fonctionnement relativement élevés [1].

L'utilisation de ces matériaux représente également un coût environnemental élevé puisque des dépenses énergétiques importantes sont consenties pour les produire ou les régénérer. Il existe donc un besoin de développer de nouveaux systèmes adsorbants plus performants du point de vue de l'abattement chimique et restant économiquement viables pour un usage industriel. La bio-adsorption sur des matériaux non-conventionnels semble être une voie innovante et prometteuse et une option particulièrement intéressante lorsque le matériau employé est naturel, abondant, peu onéreux et issu de ressources renouvelables [1].

5. Adsorption

L'adsorption est l'un des traitements le plus répandu dans la dépollution des eaux. L'adsorption liquide/solide est un phénomène physique de séparation par lequel des molécules polluantes présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un matériau solide, de manière plus ou moins réversible.

Les interactions entre adsorbant et polluant(s) peuvent être de nature électrostatique et ces interactions sont faibles et réversibles : on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe, par liaison covalente, le(s) polluant(s) à l'adsorbant. Les charbons sont les adsorbants conventionnels les plus utilisés industriellement car ils possèdent d'excellentes propriétés texturales et physico-chimiques qui permettent d'expliquer leur excellent pouvoir d'adsorption.

5.1 Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée soit à des forces non spécifiques soit à des forces électrostatiques entre les substances en solution et la surface du solide. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions liées aux forces de Van Der Waals et dans le second cas d'interaction entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogène.

5.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est relative à des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées (échange de matière).

6. Modélisation de l'adsorption statique et dynamique

L'adsorption en mode batch est une adsorption statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe d'une solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, et sous des conditions opératoires bien déterminées (temps d'agitation, concentration, pH, température, etc.). Le pouvoir adsorbant du charbon est défini par la capacité d'adsorption.

La seconde est une méthode dynamique en colonne qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant.

6.1 Modélisation de l'adsorption statique

6.1.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

a- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement les plus simples pour décrire la physisorption et la chimisorption.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site d'adsorption bien localisé ;
- Un site ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable formant ainsi une monocouche sur la surface ;
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins.

L'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{max} k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$$

Avec :

q_e est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g d'adsorbant ;

C_e est la concentration à l'équilibre dans la phase fluide en mg/l ;

k_1 est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir (l/mg).

Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée plus l'affinité est forte ;

q_{max} est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mg/g d'adsorbant).

b- Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique dans le cas où l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Cela en présence d'un adsorbant ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important et une surface hétérogène avec interactions possibles entre les molécules adsorbées.

Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation :

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

Où

k_F et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

La constante $1/n$ (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

c- Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que lors de l'adsorption, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec l'augmentation de la saturation de la surface de l'adsorbant.

Le modèle de Temkin est exprimé par l'équation :

$$q_e = B_t \ln(K_T C_e)$$

avec :

$$B_t = RTb$$

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

T : température (K) ;

b : l'énergie d'adsorption (kJ/mol).

K_T : constante de Temkin (l/mg) ;

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

6.1.2 Cinétique d'adsorption

Au cours d'une adsorption sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption (figure 2).

- Le transfert microporeux de matières interne : les molécules diffusent dans les micropores ;
- Le transfert macroporeux de matières internes: la diffusion dans les macropores du solide de l'extérieure des grains vers les sites actifs à l'intérieure des grains ;
- Le transfert de matières externes : la diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules d'adsorbant.

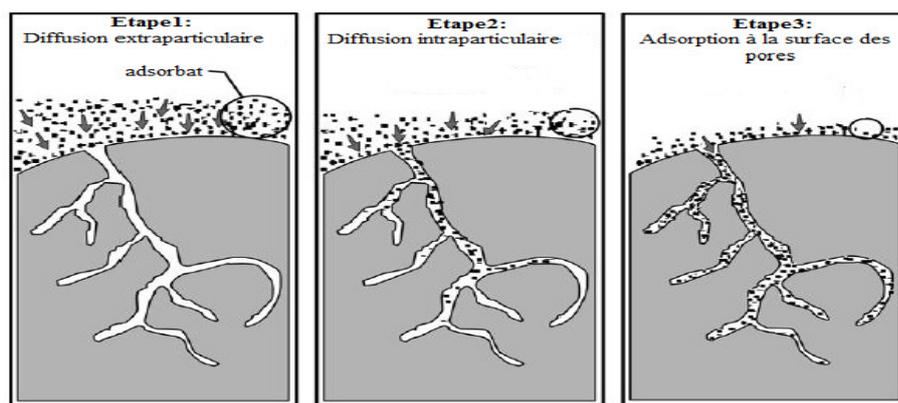


Figure 2: Représentation des différentes étapes de la cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Les plus courants sont les suivants:

a- Modèle de pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant q_t . La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen :

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t)$$

Après intégration on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2,303).t$$

Où :

K_1 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ;

q_t (mg/g) : capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre ;

t : temps de contact en minutes.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

b- Modèle pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible:

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2$$

Après intégration on obtient :

$$t/q_t = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t$$

Le tracé de $t/q_t = f(t)$, donne la droite avec la pente égale à $(1/q_e)$ et l'ordonnée à l'origine égale à $1/(K_2 \cdot q_e^2)$.

Où :

K_2 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-second ordre ;

q_t (mg/g) : capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre ;

t : temps de contact en minutes.

c- Modèle de la diffusion intraparticulaire

Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption, l'équation la plus utilisée est celle donnée par Weber et Morris (1962) :

$$q_t = K_{\text{int}} t^{1/2} + C$$

Où :

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

K_{int} : la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} / \text{g} / \text{min}^{1/2}$) ;

C : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

6.2 Modélisation de l'adsorption dynamique

L'adsorption dynamique peut être réalisée dans plusieurs types de réacteurs. Les procédés les plus souvent utilisés sont le lit fixe filtrant et le lit fluidisé.

6.2.1 Adsorption en lit fluidisé

Les adsorbants dans cette technique sont maintenus dans un état fluidifié par le flux gazeux, le liquide étant généralement introduit en continu à la base du réacteur. Par rapport au lit fixe, cette technique permet d'agiter les adsorbants et ainsi d'améliorer le coefficient de transfert, mais l'adsorbant doit posséder une bonne résistance à l'agitation et à l'abrasion. Cette technique est utilisée afin de réduire la présence de nitrates dans une solution aqueuse. L'adsorption du phénol sur des granules de charbon actif contenues dans un lit fluidisé a également été étudiée.

6.2.2 Adsorption en lit fixe

Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placées verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants. La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire la performance d'un lit fixe, elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne d'adsorption (figure 3).

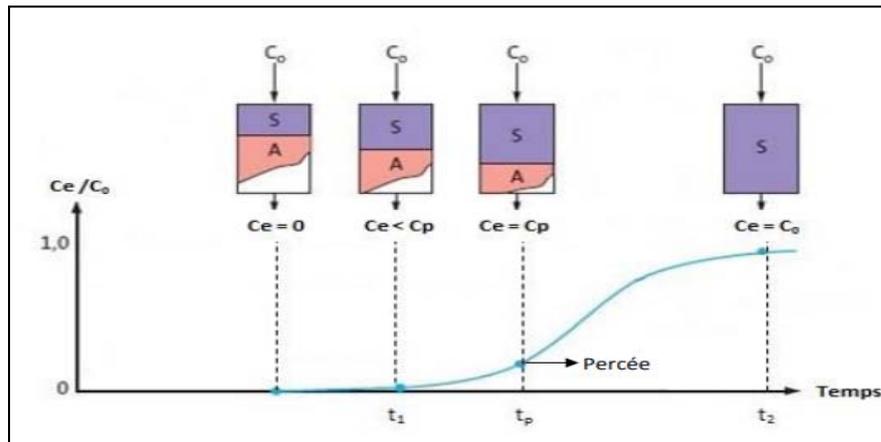


Figure 3: Courbe de percée pour un lit fixe

L'évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs tels que l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur susceptibles de modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques.

6.2.3 Modélisation de la courbe de percée

Il existe dans la littérature de nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée. Quatre modèles sont employés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption en colonne obtenues en faisant varier les différents paramètres opératoires à savoir : la hauteur de lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale de la solution à traiter.

a- Modèle d'Adams – Bohart

Le modèle d'Adams Bohart a été un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grain. L'équation suivante donne le temps de percée en fonction des paramètres opératoires de l'adsorbent [9]:

$$\ln\left(\frac{C}{C_b} - 1\right) a = \frac{Z K_A N_a}{U} - K_A C_0 t_b$$

Avec

t_b : temps de percée (min),

C_0 : concentration initiale (mg/l),

U : vitesse dans le réacteur supposé vide (cm/min),

N_a : capacité d'adsorption dynamique (mg/l),

Z : hauteur de garnissage (cm),

k_A : Constante d'Adams – Bohart

Cette équation très simple permet de donner quelques règles générales quant à l'influence de paramètres opératoires sur les temps de percée :

- **Temps de percée** : il est inversement proportionnel à la concentration initiale ;

- **La vitesse de passage du fluide** : dans le réacteur supposé vide on utilise la vitesse U_0 , c'est-à-dire le rapport entre le débit volumique F et la surface S de l'adsorbent ($U_0 = F/S$). Plus cette vitesse est faible, meilleure est l'adsorption. Par contre, pour un débit donné, il est intéressant de travailler avec des vitesses élevées afin de minimiser le diamètre du lit ;

La hauteur d'adsorbant : il est bien évident que la hauteur d'adsorbant donne la durée de vie du système. On travaille très souvent avec des hauteurs de lit comprises entre 2 et 3 m afin d'éviter une trop forte perte de charge et un tassement ou une fluidisation des grains d'adsorbants. Les paramètres de l'équation, c'est-à-dire la capacité d'adsorption dynamique (N_a) et la hauteur de front ou zone de transfert (Z_0) sont déterminés expérimentalement. Dans le cas d'applications industrielles d'un tel modèle, N_a est de l'ordre de 90 % de la valeur de la capacité d'adsorption définie en réacteur statique et Z_0 est de quelques centimètres.

a- Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est basé sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir et la cinétique de réaction de deuxième ordre. Sa limitation principale est qu'il considère que l'adsorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais qu'elle est contrôlée par le transfert de masse à l'interface. L'expression de ce modèle est la suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q} \right) - k_{Th} * C_0 * t \right]}$$

L'équation linéaire du modèle de Thomas est :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - 1 \right) = \left(\frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q} \right) - k_{Th} * C_0 * t$$

Où:

k_{Th} : Constante de Thomas (mL/mn.mg) ;

q_0 : Concentration maximale en soluté à la surface de l'adsorbant (mg/g) ;

m : est la masse d'adsorbant (g) ;

Q : Débit volumique d'alimentation de l'effluent (mL/mn).

b- Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson ont proposé un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Il se présente sous la forme suivante :

$$L_n \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = K_y t - \tau K_y$$

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant. Les paramètres de Yoon-Nelson sont donnés par la forme linéaire suivante [11].

$$t = \tau + \frac{1}{K_y} L \left(\frac{C}{C_0 - C} \right)$$

C_0 : Concentration initiale en polluant (mg/L).

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg/L).

K_y : Constante de Yoon-Nelson (min⁻¹).

t : Temps correspondant à l'adsorption de 50 % d'adsorbant (min).

c- Modèle BDST

Le modèle BDST peut être utilisé pour analyser les courbes de percée. Le modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée (t_b) à la hauteur de la colonne (Z) en termes de concentrations opératoires et de paramètres d'adsorption. L'équation peut s'écrire de la manière suivante [11].

$$t = \frac{N_0 Z}{c_0 U} - \frac{1}{K_a C_0} L \left[\frac{C_0}{C} - 1 \right]$$

Avec :

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne (mg/l).

N_0 : Capacité d'adsorption par unité de volume du lit (mg/l).

U : Vitesse linéaire (cm/min).

K_a : Constante de vitesse du modèle BDST (l/mg/min).

t_b : Temps de percée (min).

Z : Hauteur du lit (cm).

C_0 : Concentration initiale de l'ion métallique en solution (mg/l)

7. Les matériaux adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention). Néanmoins, Gadd [12], Crini [13][14], Volesky [15], et McKay [16] ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- a) Etre bon marché et facilement disponible ;
- b) Posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- c) Etre modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d) Présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e) Présenter des sélectivités importantes ;
- f) Etre efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, ph, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- g) Etre facilement régénérable si besoin.

Les Bioadsorbants

Les substances naturelles appelées bioadsorbants sont des ressources qui présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. Les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles, des déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, les déchets de thé vert, la balle de riz.

D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

La liste des bioadsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écaillés de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques.

En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

Ce comportement est essentiellement attribué :

- 1- aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses (ce caractère hydrophile peut être également modifié) ;
- 2- à la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application des polymères (possibilités de greffage de groupes chimiques spécifiques) ; à la structure flexible des chaînes de polymères qui aboutit à des comportements particuliers en solution (propriétés viscosifiantes)

Les bioadsorbants sont des candidats potentiels à la synthèse de nouveaux filtres organiques adsorbants. Parmi les nombreuses substances, les biopolymères ou polysaccharides, en particulier, occupent une place de choix et font l'objet de nombreuses études prometteuses.

Adsorbants non conventionnels

Il existe dans la littérature une multitude de matériaux appelés adsorbants non conventionnels pouvant être utilisés pour dépolluer des effluents [17]. Différentes revues générales sur le sujet peuvent être consultées.

Le choix des adsorbants non conventionnels est vaste puisqu'il va des adsorbants minéraux jusqu'aux polymères synthétiques, en passant par les charbons non conventionnels et les adsorbants végétaux. On peut citer, par exemple, les argiles, les écorces d'arbres, les sous-produits industriels comme la bauxite ou encore les polymères naturels comme la cellulose.

Il existe des charbons dits non conventionnels car issus de ressources elles-mêmes non conventionnelles [17]. En effet, il y a actuellement une recherche très active autour de la possibilité d'utiliser de nouveaux matériaux précurseurs de charbons comme des déchets agricoles ou industriels, des vieux journaux, des noyaux d'olives, des pneus usagés ou encore des bouteilles d'eaux en PET. L'idée est de recycler des coproduits/déchets provenant des activités humaines. Bhatnagar et Silanpaa [18] ont montré, par exemple, que les charbons synthétisés à partir de pelures de fruits possèdent des capacités d'adsorption aussi intéressantes que celles obtenues à partir des CAC : 1 g de charbon permet d'adsorber 158 g de Cd et 131,56 g de Cr(VI). Otero et al. [19] ont montré que le charbon produit à partir de boues d'épuration permet d'adsorber efficacement le mercure contenu dans une solution (175,4 g de Hg par g de charbon). Des charbons obtenus à partir de sciures de bois [20], de papiers recyclés [21] ou de pneus [22] donnent également de très bonnes performances. Les mécanismes d'adsorption ne sont pas encore entièrement connus mais il semble que comme dans le cas des charbons commerciaux les résultats en termes de capacité d'adsorption dépendent essentiellement de la texture du matériau.

Ces adsorbants peuvent être des matériaux minéraux naturels comme les argiles, des déchets et sous-produits industriels comme la bauxite, des résines organiques de synthèse ou encore des matériaux biologiques comme les biomasses.

Il faut noter que la plupart de ces adsorbants non conventionnels ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons économiques mais surtout pour des raisons d'efficacité (capacité de décontamination plus faible par rapport aux charbons, manque de sélectivité, problèmes de cinétiques, etc.) et de reproductibilité. De plus, il n'y a pas de filière industrielle pour ces adsorbants, excepté pour les argiles et les biomasses appliquées à des problématiques spécifiques. Ainsi, la mise au point de nouveaux systèmes adsorbants, à la fois bon marché et efficace fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches, comme le montre les nombreuses publications qui paraissent chaque année. Actuellement, il y a un intérêt pour la préparation des matériaux à base de polysaccharides et la bioadsorption sur ces bioadsorbants semble être une voie prometteuse.

8. Encapsulation

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure.

Le terme de biomatériau est défini de diverses façons. Une définition proposée dans les domaines de la biologie et de la médecine est « *tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à interagir avec des systèmes biologiques* ». Les biomatériaux comportent les alliages métalliques, les céramiques, et les biopolymères. Les termes biocompatible et biodégradable sont associés à certains de ces matériaux.

La biocompatibilité d'un matériau est sa propriété à agir dans une application spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte. La biodégradation est la capacité intrinsèque d'un matériau à se dégrader dans un temps bien déterminé.

Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes influencent directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement, etc.).

L'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles pour l'immobilisation et l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible, a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées pour la délivrance orale de protéines bioréactives et de médicaments [23]. L'alginate est aussi utilisé en biologie pour immobiliser des cellules [24] ou des enzymes [25]. L'expérience accumulée lors de l'étude d'encapsulation dans le domaine biomédical peut être étendue pour combiner des matériaux capables d'extraire des polluants contenus dans une eau polluée.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

Récemment, plusieurs études ont été menées pour encapsuler des adsorbants dans une matrice polymère en vue de leur utilisation dans le domaine de la dépollution.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un polymère naturel, d'origine polysaccharidique. Il s'agit de l'alginate de sodium qui bénéficie d'une longue expérience d'utilisation dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et du traitement des eaux usées comme adsorbant et/ou matériau d'encapsulation. Il est considéré comme un produit non toxique [7].

9. Méthodologie des plans d'expériences

Dans toutes les disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure. Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre [26].

Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expériences repose sur des bases statistiques. Cette méthode permet de sélectionner et d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une étude afin d'obtenir un maximum de renseignements avec un minimum d'expériences [26] [27].

L'utilisation d'un plan d'expériences donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation. Leur succès dans la recherche et l'industrie est lié au besoin de compétitivité des entreprises, ils permettent une amélioration de la qualité et une réduction des coûts.

9.1 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de la méthode des plans d'expériences sont :

- 1- Diminution du nombre d'essais ;
- 2- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- 3- Détection des interactions entre facteurs ;
- 4- Modélisation des réponses étudiées ;
- 5- Optimisation de la réponse avec détermination des conditions opératoires optimales correspondantes

9.2 Terminologie

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

a- Facteur

Les facteurs, parfois appelées variables indépendantes, sont les causes supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène. On qualifie de facteur toute variable, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelé niveau. Pour étudier l'influence d'un facteur donné, ses variations sont généralement limitées entre deux bornes. La borne inférieure (-1) et la borne supérieure (+1) [28].

b- Réponse

La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système. La réponse peut être de type quantitatif (poids d'une pièce, dispersion sur 30 pièces) ou qualitatif (impression de chaud et froid, présence ou non de couleur) [10].

c- Variables centrées réduites (variables codées)

Lorsqu'on attribue la valeur (-1) au niveau bas d'un facteur et la valeur (+1) au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : un déplacement de l'origine des mesures et un changement d'unité de mesure. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (variables codées).

La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante [29] [30] :

$$X = \frac{x - x_0}{\Delta x}$$

X : la variable centrée réduite (codée) ;

x_0 : la valeur centrale en unités courantes ;

Δx : le pas ;

x_{+1} et x_{-1} : les variables réelles respectivement aux niveaux haut et bas.

L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs.

9.3 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. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental.

S'il y a un troisième facteur, on le représente aussi par un axe orienté et gradué, et on le positionne perpendiculairement aux deux premiers. À partir de quatre facteurs, on opère de même, mais il n'y a plus de représentation géométrique possible et l'on doit adopter une représentation purement mathématique de l'espace expérimental qui est un hyper volume à quatre dimensions.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais.

La figure 4 représente le domaine d'étude.

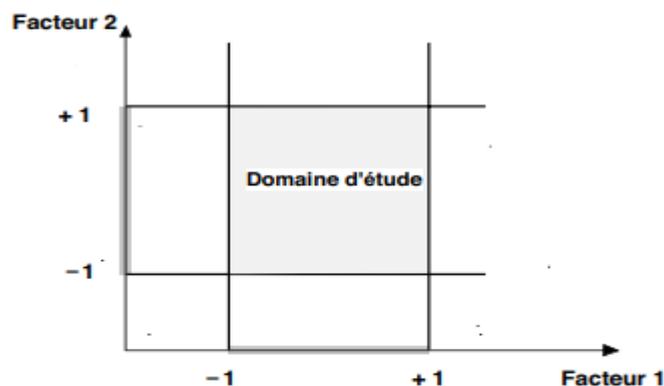


Figure 4: Représentation du domaine d'étude

Une fois les facteurs clairement identifiés et la réponse connue on peut proposer un plan d'expérience, c'est-à-dire une liste d'expériences à réaliser afin de cerner au mieux le phénomène étudié. Dans l'absolu le choix d'un plan d'expérience n'a pas de sens tant qu'il n'est pas subordonné au choix préalable d'un modèle mathématique. Les modèles les plus classiques sont les modèles polynomiaux [30].

Afin de répondre aux besoins que peut rencontrer l'expérimentateur pour mener son étude, différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

- Plans factoriels complets ;
- Plans centrés composites ;
- Plan fractionnels ;
- Plans mélanges.

9.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux

Ce plan est le plus simple à réaliser. Il possède un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [28].

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont notés, 2^k , où « k » en exposant indique le nombre de facteurs ; Le 2 indique le nombre de niveaux pris par chaque facteur.

Ainsi le nombre d'expériences à réaliser se calcule par : Nombre d'expérience = 2^k .

La généralisation mathématique de l'étude des plans d'expériences se fait en général par l'utilisation de l'approche matricielle, la matrice des expériences se met sous la forme d'une matrice carrée d'ordre 2^k .

Pour un plan factoriel à trois facteurs, la matrice des expériences est représentée par le tableau suivant.

Tableau 2: Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet (3 facteurs à 2 niveaux)

Numéro de l'essai	Facteurs			Interactions				Moyenne	Réponse Y
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ .X ₂	X ₁ .X ₃	X ₂ .X ₃	X ₁ .X ₂ .X ₃		
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	Y ₁
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	Y ₂
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	Y ₃
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	Y ₄
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	Y ₅
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	Y ₆
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	Y ₇
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y ₈

Modèle mathématique

Le modèle mathématique associé aux plans factoriels complets est un polynôme du premier degré par rapport à chaque variable. Il est supposé que les effets des facteurs sont additifs et qu'il y a possibilité d'interactions entre les facteurs [28].

Pour un plan à trois facteurs, le modèle est le suivant :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

Où:

a_0 : Le coefficient constant du modèle. C'est la valeur de la réponse au point central du domaine expérimental ;

a_i : L'effet principal du facteur i ;

a_{ij} : L'interaction entre les facteurs i et j ;

a_{ijm} : L'interaction entre les facteurs i, j et m ;

X_i : Niveau du facteur i.

$$a_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i$$

$$a_i = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_i y_i$$

$$a_{ij} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^m X_i X_j y_i$$

Effet d'un facteur

On appelle effet d'un facteur le résultat qui est produit isolément par chaque facteur. Il est calculé par rapport à la moyenne générale qui correspond au centre du domaine d'étude [26].

Interaction entre facteurs

C'est l'action combinée de deux ou plusieurs variables qui s'additionne à l'effet principal. Il s'agit de l'effet produit par la variation simultanée de deux ou plusieurs facteurs [26].

9.3.2 Plan centré composite

En présence d'un plan factoriel complet (2^k) et dont le modèle polynomial issu de ce dernier n'a pas pu être validé, la question qu'on doit se poser est : peut-il y avoir des effets quadratiques influant la réponse.

La détermination de ces facteurs soupçonnés d'avoir un effet quadratique repose entièrement sur l'expérience de l'opérateur. Sachant que pour le plan 2^k le nombre de niveaux pour chaque facteur est de deux. Il est impératif de rajouter d'autres points expérimentaux pour chacun de ces facteurs entièrement différents des autres points et à l'extérieur du domaine (points en étoile).

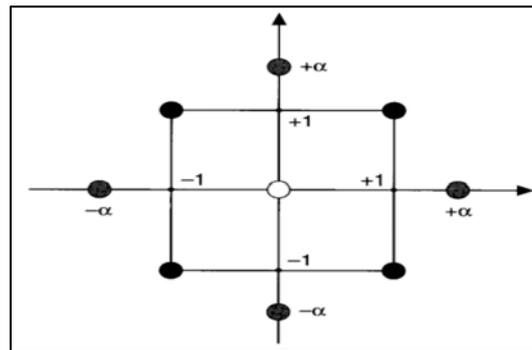


Figure 5 : Distribution symétrique des points d'expérience.

Un plan composite centré est défini par :

- N_n plan factoriel complet 2^k ,
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique,
- Deux points en étoile par paramètre et positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α centre du domaine.

Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse. Le nombre total d'essais devant être menés, N , va dépendre du nombre de facteurs k étudiés et du nombre de répétitions au centre du domaine, n_0 [28] :

$$N = 2^k + 2k + n_0$$

Tels que :

2^k : essais d'un plan factoriel complet ;

$2k$: essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine ;

n_0 : essais au centre du domaine.

9.4 Vérification de la validité du modèle

a- Le coefficient de détermination (R^2 , et R^2 ajusté)

Le coefficient de détermination R^2 est la fraction de la variabilité totale expliquée par la régression. Il mesure de la qualité du modèle de régression linéaire.

Si $R^2 = 1$, cela indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT}$$

Avec :

SCT : la somme des carrés totaux, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$\text{SCT} = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes :

SCE : la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle ;

SCR, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$\text{SCT} = \text{SCE} + \text{SCR}$$

Tel que :

$$\text{SCE} = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

$$\text{SCR} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

N : nombre des essais réalisés.

P : nombre des coefficients du modèle [31,32].

b- Analyse statistique des coefficients (Test de STUDENT)

Les différents paramètres du modèle peuvent être analysés statistiquement. L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'ecart type de a_i , $\sigma(a_i)$ est alors calculée :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)}$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée d'un Student à $(n - p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée ($\alpha, n - p$). On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{crit}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05, significativement différent de « 0 » et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [28].

c- Analyse de la variance (Test de FISHER)

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau ANOVA).

On calcule le ratio :

$$F_{obs} = \frac{\text{SCE}/p - 1}{\text{SCR}/N - p}$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend $(p-1)$ degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance (ANOVA) suivant :

Tableau 3: Analyse de la variance (ANOVA)

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	p-1	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - p}$
Résiduelle	N-p	$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - p$	
Totale	N-1	$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$	/	

On note $F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $(p-1)$ et $(N-p)$ degrés de liberté. (ANNEXE II).

On pose l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation. On retient naturellement l'hypothèse la plus vraisemblable sur la base d'un test statistique.

L'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si [28] : $F_{obs} > F_{(\alpha, p-1, N-p)}$

9.5 Optimisation et fonction de désirabilité

La fonction désirabilité notée D est la méthode la plus couramment utilisée pour l'optimisation d'une ou plusieurs réponse(s), elle donne les conditions opératoires optimales qui permettent de maximiser, minimiser ou cibler une valeur donnée pour la réponse considérée. Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1, la valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés [33,34].

Lorsque l'objectif est de maximiser la réponse, la désirabilité est exprimée comme suit :

$$D = \left| \frac{y_i - y_{min}}{y_{max} - y_{min}} \right|, \quad \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{min} \\ y_{min} < y_i < y_{max} \\ 1, & y_i \geq y_{max} \end{cases}$$

Chapitre II

Matériel et méthodes

Introduction

Le charbon actif est le matériau adsorbant le plus utilisé par les industriels. Sa fabrication peut se faire de deux façons : soit par activation physique qui est une technique qui se déroule en deux étapes et à des températures élevées, soit par activation chimique qui se déroule en une seule étape et à des faibles températures.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la seconde méthode :

L'objectif de cette étude consiste à préparer des charbons actifs à partir de cônes de pin et de feuilles de palmier par activation chimique en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme agent d'activation et avec un rendement massique satisfaisant. Ces charbons actifs présentant une grande surface d'adsorption peuvent adsorber une variété de polluants contenus dans l'eau. Le produit obtenu a été encapsulé dans des billes d'alginate et utilisé dans le traitement des eaux usées. L'activation chimique a été choisie car il s'agit d'une méthode qui se déroule en une seule étape à des faibles températures de calcination.

1. Les différents matériaux utilisés

Les biosorbants utilisés dans cette étude sont le cône de pin, la feuille de palmier et les billes d'alginate encapsulant ces deux matériaux (cônes de pin, feuilles de palmier).

Biosorbants

Les cônes de pin et les feuilles de palmier collectés sur des plantations forestières dans la région d'Alger, ont été coupés en petits morceaux puis lavés à l'eau distillée pour enlever le sable et les impuretés. Les matériaux ont ensuite été séchés à l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24 heures puis broyés afin de ne conserver que la fraction dont le diamètre est inférieur à $500\ \mu m$. Cette dernière sera utilisée comme matériau précurseur pour la préparation des différents adsorbants. La figure 6 représente les biomasses utilisées pour la synthèse des charbons actifs avant et après le broyage.

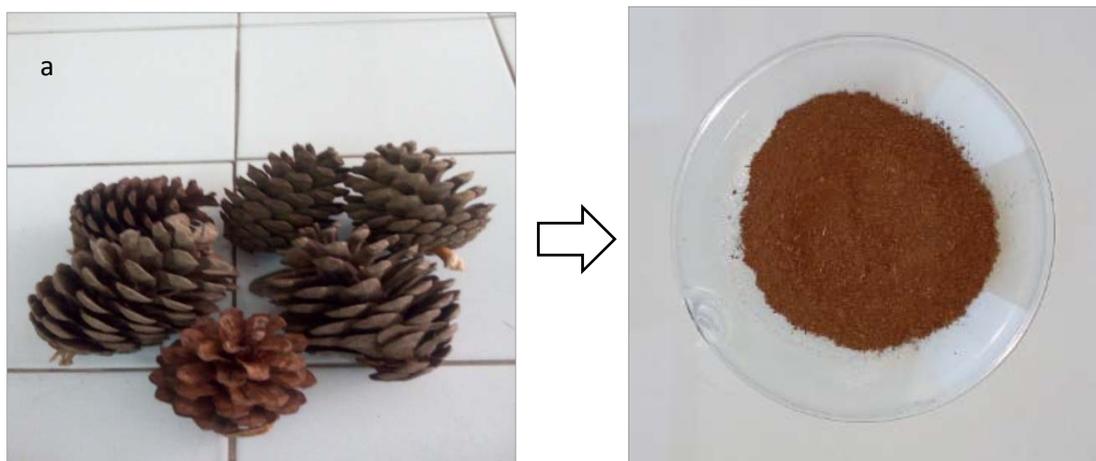




Figure 6 : Matériaux précurseurs des biosorbants préparés, avant et après broyage :
a) cônes de pin (CP), b) feuilles de palmier (FP)

2. Polluants

Pour déterminer les capacités d'adsorption des biosorbants (cônes de pin, feuilles de palmier et alginate encapsulant les deux biomatériaux) vis-à-vis de polluants organiques, nous avons choisi le 2-Nitrophénol et le phénol.

Le phénol est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la molécule la plus simple de la famille des phénols. Le choix de cette molécule est motivé, d'une part, par son caractère nocif dans l'environnement, et d'autre part, par sa facilité de dosage dans l'eau. Il est aussi l'un des polluants aromatiques les plus rencontrés dans la littérature, c'est la molécule modèle des aromatiques choisie depuis des années au sein de notre laboratoire [40-48].

Nous jugeons utile de rappeler que le choix du 2-Nitrophénol (choisi comme modèle de polluant organique) résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimiques, pharmaceutiques, plastiques,...etc).

De plus, les recherches faites sur la destruction et la dégradation des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement biologique comme les composés nitrophénoliques.

3. Méthodologie expérimentale

3.1 Préparation des biosorbants

a- Activation chimique

Pour ce traitement, la poudre à base de cônes de pin ou de feuilles de palmier a été mélangée avec de l'acide sulfurique à 40%, pour subir un traitement chimique à une température de 100°C, pendant une heure [42].

Ensuite, le mélange obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, afin d'augmenter le pH jusqu'à 4, puis séché dans une étuve à une température de 105°C pendant 24 heures.

b- Calcination

Le prétraitement avec calcination est réalisé en calcinant une quantité de biomatériau ayant déjà subi le premier traitement à l'acide sulfurique. La calcination est réalisée dans un four (CARBOLITE, 10°C-1200°C) à 500°C pendant 2 heures [42]. Après refroidissement, le biosorbant est broyé et tamisé afin de ne conserver que les particules dont le diamètre est inférieur à 500 µm.

Les figures 7 et 8 montrent l'aspect des biosorbants obtenus à partir de cônes de pin et des feuilles de palmier respectivement en poudre, après l'activation chimique par l'acide sulfurique (a) et la calcination (b).

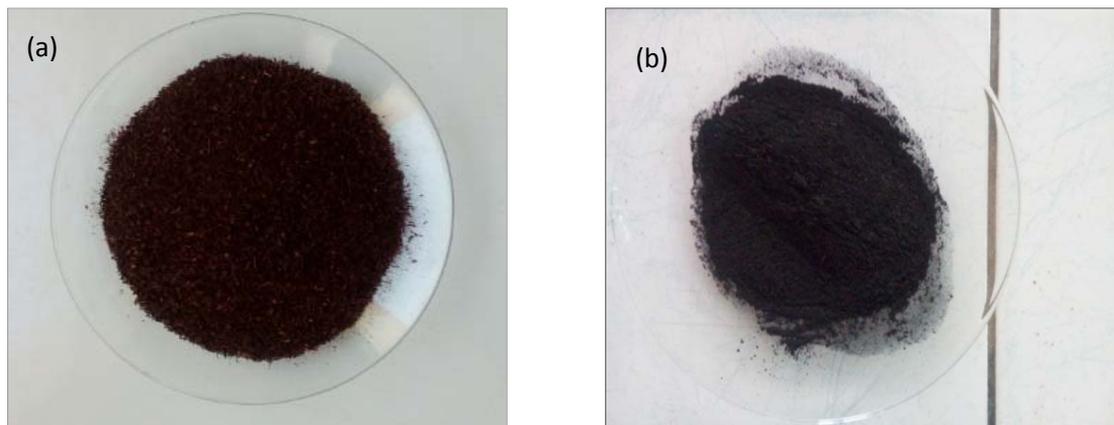


Figure 7 : Biosorbant préparé à partir de cônes de pin : a) traitement chimique ; b) traitement chimique et calcination

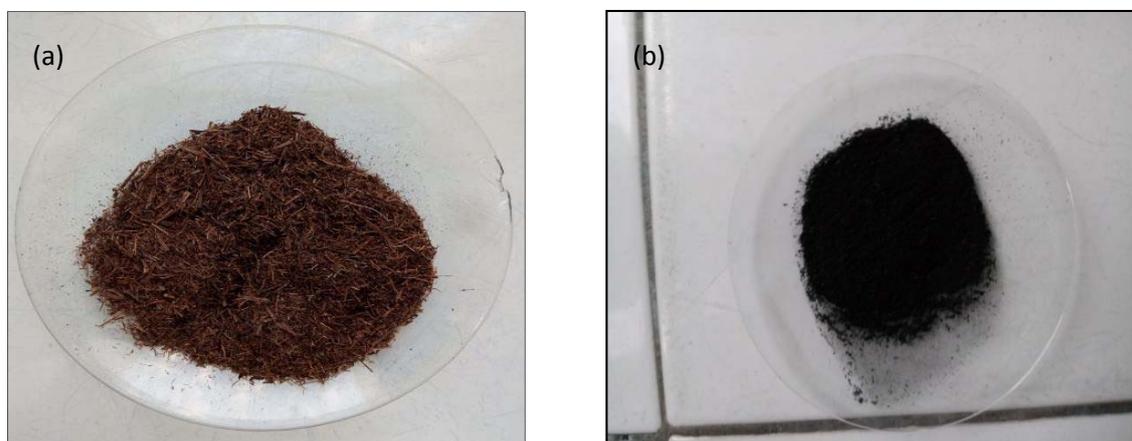


Figure 8 : Biosorbant préparé à partir de feuilles de palmier : a) traitement chimique; b) traitement chimique et calcination

3.2 Préparation des billes d'alginate et des billes mixtes

Préparation des billes d'alginate

La solution de précurseur (alginate) est préparée en versant progressivement 3 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée sous agitation [49]. La suspension est agitée jusqu'à la dissolution complète de l'alginate afin d'obtenir un gel bien homogène.

Pour la formation des billes, on fait verser goutte à goutte cette suspension homogène à l'aide d'une burette dans une solution de 3% de chlorure de calcium sous agitation.

La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte se gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation. Cette méthode conduit à la formation de billes de taille millimétrique, ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés.

Après maturation, les billes sont filtrées et lavées plusieurs fois à l'eau distillée. Les ions calcium présents dans les billes ne sont pas tous associés aux charges négatives des fonctions carboxylates et il reste des ions libres au sein des billes. Or une force ionique trop forte peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par des gels d'alginate [50]. Des lavages à l'eau distillée sont nécessaires pour éliminer ces ions Ca^{2+} libres en excès à leur surface et diminuer la force ionique dans les billes.

Après lavage, les billes sont soit utilisées immédiatement dans le cas des billes dites "humides", soit séchées à l'air ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) pour obtenir des billes dites "sèches".

Les billes ne sont pas séchées à l'étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate. Cette transformation est décrite comme irréversible, principalement en raison de la rigidité de la matrice réticulée par les ions calcium formes "hydrogels" [51]. La figure 9 ci-dessous montre les billes d'alginate de sodium.



Figure 9: Billes d'alginate de sodium humides

Préparation des billes d'alginate mixtes

La synthèse des billes composites par la méthode d'encapsulation d'un matériau adsorbant dans une matrice polymère a fait l'objet de nombreuses études [40][52-58]. Cette méthode permet d'éviter la mise en contact direct du matériau avec l'eau à traiter mais surtout de conserver les propriétés du solide tout en lui donnant une forme qui facilitera sa mise en œuvre.

Les billes composites alginate/charbon actif ont été synthétisées par la méthode de gélification ionique d'une solution d'alginate de sodium dans un bain de chlorure de calcium.

Pour la préparation des billes mixtes « cône de pin-alginate », « palmier-alginate », des masses différentes des biosorbants ont été ajoutées à 100 ml d'eau. Cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène, puis 3 g d'alginate de sodium en poudre sont alors ajoutés lentement dans la suspension qui est maintenu sous agitation rapide.

Pour former les billes, le mélange cônes de pin-alginate ou feuille de palmier-alginate est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion de solution d'alginate dans le réticulant.

Les figures 10 et 11 ci-dessous illustrent la préparation des billes d'alginate à partir des deux matériaux, les cônes de pin (a) et les feuilles de palmier (b) et leurs aspects.

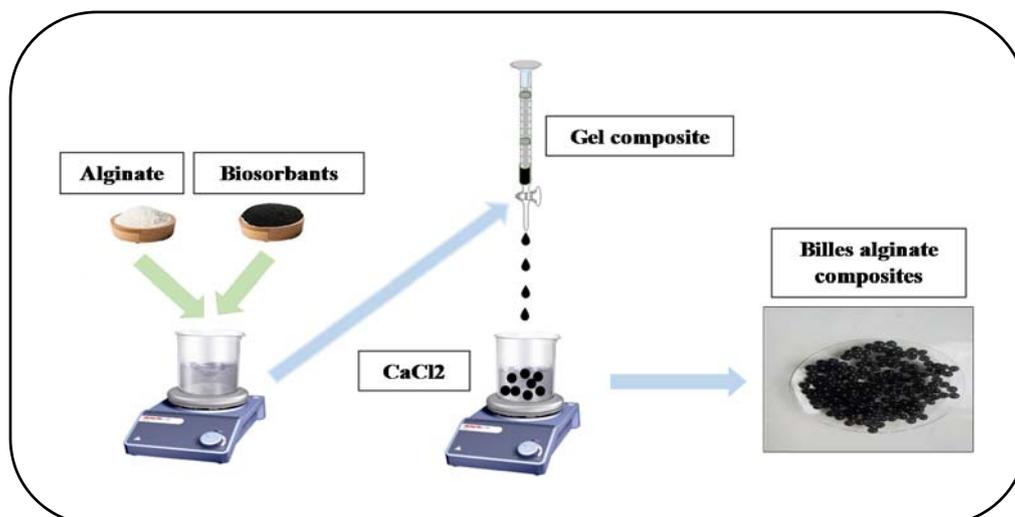


Figure 10: Illustration des étapes de préparation des billes d'alginate- CA

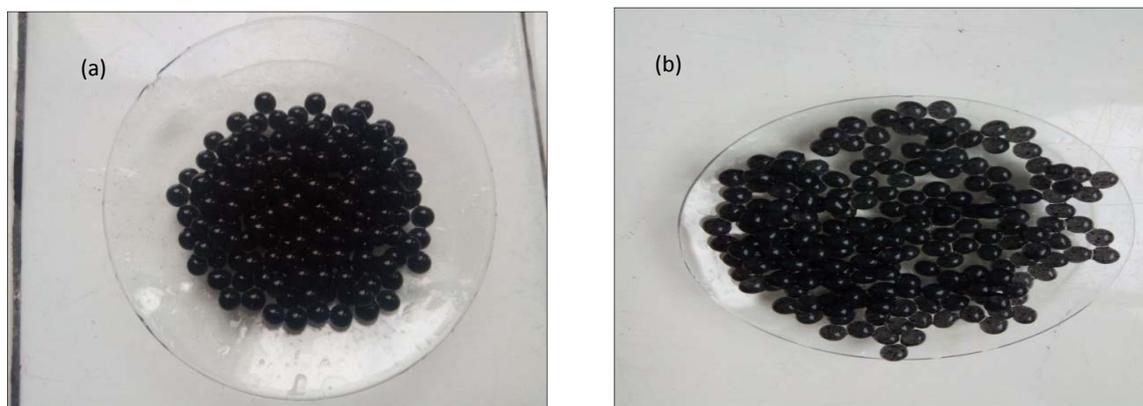


Figure 11 : Aspect des billes mixtes préparées avec : a) alginate et cône de pin ; b) alginate et feuilles de palmier

4. Protocole expérimental d'adsorption

Dans la présente étude, les essais d'adsorption ont été réalisés en mode batch et en mode continu.

4.1 Adsorption en batch

Des essais d'adsorption ont été réalisés en système batch pour l'élimination du phénol dans l'eau en utilisant trois adsorbants : le cône de pin activé en poudre, les billes d'alginate CPAC, les billes d'alginate FPAC.

Les isothermes d'adsorption du phénol sur le cône de pin libre ont été réalisées à pH libre et à température ambiante. Le volume de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du phénol, le temps de contact, et la vitesse d'agitation sont respectivement : 50 ml, 0.1g, 20-500 mg/l, 24heures et 175 trs/min [42].

Pour déterminer la concentration du phénol après adsorption, des échantillons d'eau ont été prélevés à l'aide d'une seringue puis filtrés par un filtre seringue de 0.45 μm de diamètre.

Pour les billes mixtes, les conditions opératoires utilisées en cinétiques d'adsorption sont les suivantes : $V= 500\text{ml}$ et $t=5$ à 300 min.

Les isothermes d'adsorption ont été établies pour un volume de solution de 125ml et un temps de contact de 24 heures.

4.2 Mise en œuvre de l'adsorption en continu

Le dispositif expérimental utilisé en système continu est représenté sur la Figure 12. Une colonne en verre a été utilisée d'une hauteur de 50 cm et d'un diamètre de 4 cm, sur laquelle sont disposés 10 soutirages, éloignés chacun de 3 cm.

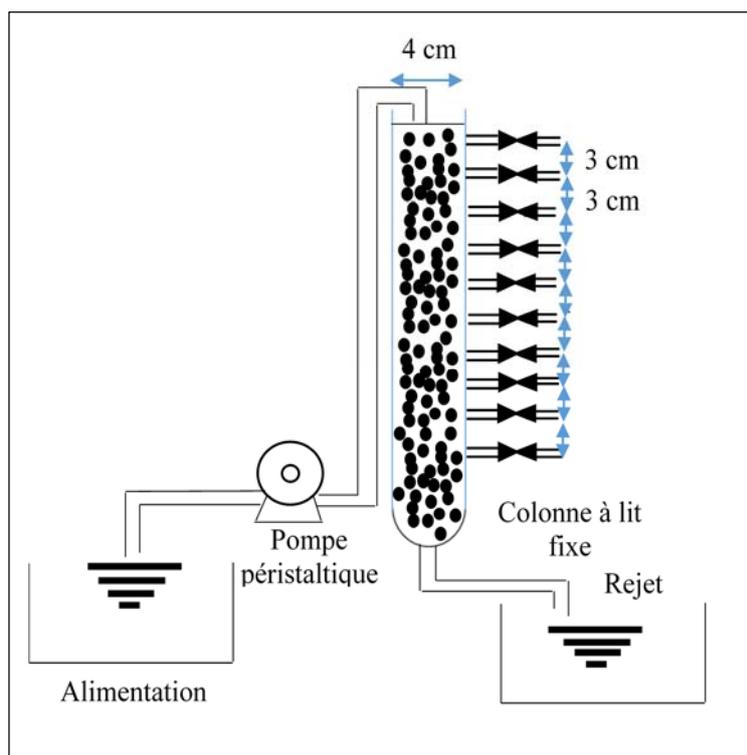


Figure 12 : Colonne d'adsorption en lit fixe

5. Caractérisation physico-chimique des biosorbants

5.1 Détermination du pH_{PZC}

Le pH du point de charge nulle pH_{PCN} , ou zéro charge, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [59]. Ce paramètre est très important quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le phénomène d'adsorption. La méthode consiste à préparer plusieurs suspensions du matériau à caractériser en variant le pH du milieu de 2 à 12 avec une agitation prolongée. Le pH final est mesuré pour chaque suspension.

Le pH correspondant à l'égalité entre le pH final et le pH initial, est désigné par point de charge zéro.

5.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (PERKIN-ELMER Model Spectrum One, instrument Alpha Bruker et IRTracer-100_NIS-PC-Instrument1) a été réalisée

au sein du Laboratoire Central de la Police Scientifique d'Alger et du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour un intervalle de nombre d'onde compris entre 650- 4000 cm^{-1} et entre 400-4000 cm^{-1} et cela afin d'identifier la nature des groupes fonctionnels de surface.

5.3 Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) (INSTRUMENT JSM-6360) a été réalisée au sein du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) et du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC). Cette analyse permet d'étudier l'état de surface des matériaux, par observation directe des diagrammes (images), et déduction du degré de rugosité de la surface, en indiquant la texture extérieure et la morphologie des biomatériaux.

6. Dosage du phénol et du 2-Nitrophénol

La concentration en phénol a été mesurée par méthode colorimétrique basée sur la condensation du 4-amino antipyrine avec le phénol en présence d'un agent oxydant, le ferricyanure de potassium, dans un milieu alcalin pour donner un complexe de couleur rouge [60].

Les solutions sont ensuite analysées par spectrophotométrie visible SHIMADZU UV mini-1240, à une longueur d'onde de 510 nm. Les réactifs utilisés pour le dosage du phénol sont cités dans l'Annexe 1.

La concentration résiduelle en phénol a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV à 350 nm puis déduite moyennant la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 2.

7. Analyse statistique

L'analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus par application de la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée à l'aide du logiciel JMP8. Ce logiciel d'analyse offre des fonctionnalités de pointe pour la création de plans d'expériences optimaux.

Toutes les étapes de traitement et d'analyse statistique des résultats sont effectuées par le logiciel : analyse de la variance, calcul des coefficients du modèle mathématique, vérification de la signification statistique des coefficients du modèle mathématique et vérification de l'adéquation du modèle mathématique obtenu [51].

Chapitre III

Résultats et discussion

1. Caractérisation physico-chimique des biosorbants

1.1 Détermination des points isoélectriques des deux adsorbants (pH_{PZC})

La détermination du pH_{PZC} a été faite en se basant sur la technique d'Ofomaja et al, [61] avec des modifications. Cette méthode d'addition de sel a pour objet de déterminer le pH d'une phase polaire, induisant une charge globale nulle de la surface du biosorbant. La méthode consiste à placer 50 ml de solution de NaCl (0.01M) dans des Erlen fermés, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant soit NaOH (1N) ou HCl (1N). Une masse de 0.1 g des deux biomatériaux est ensuite ajoutée dans chaque Erlen sous agitation, pendant 24 heures à température ambiante. Pour déterminer le potentiel à charge nulle (pH_{PZC}), on a tracé le graphe $pH_{final} = f(pH_{initial})$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$ est le pH_{PZC} du biosorbant.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 13.

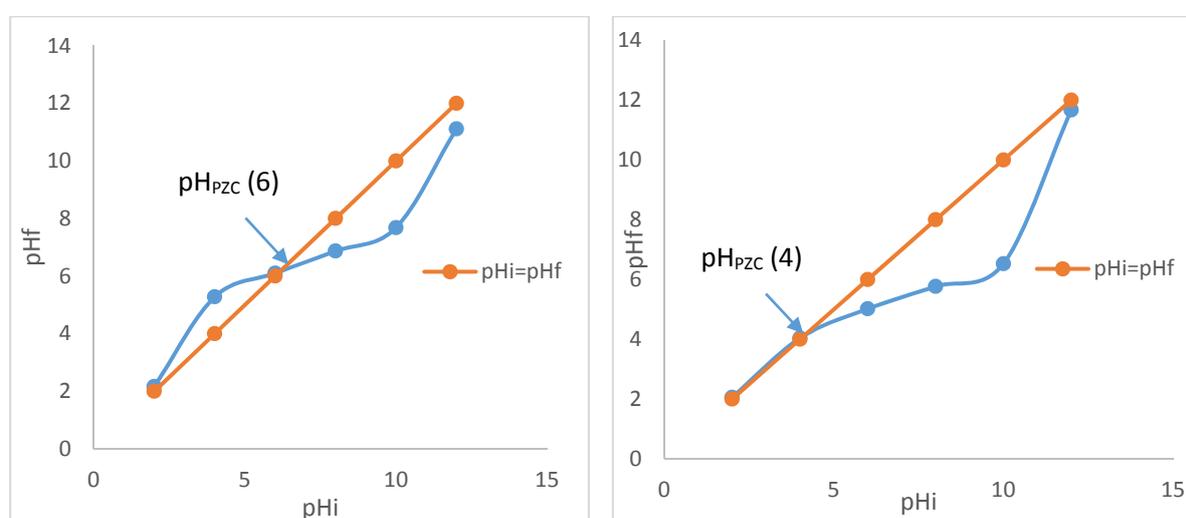


Figure 13 : Point de charge nulle des biosorbants. (a) cône de pin ; (b) feuille de palmier

L'adsorption du soluté sur une surface de solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PZC} de la surface de l'adsorbant utilisé. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), la surface du charbon est chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{PZC} ($pH > pH_{PZC}$), la surface du charbon est chargée négativement. Ces valeurs de pH_{PZC} obtenus nous indique si l'adsorption est favorable ou pas.

Les valeurs de pH_{PZC} sont de 6 et 4 pour le CP et le FP respectivement (figure 14 (a) et (b)), au-delà de cette valeur de pH du biosorbants, l'adsorption de substances chargées négativement (Phénol) est défavorisée. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), notre adsorbant développe une charge positive et la substance à éliminer étant chargée négativement, il y a attraction. Donc, une augmentation de la capacité d'adsorption en résulte.

Le pH_{PZC} inférieur à 7 obtenu pour les deux biosorbants prouve qu'il possède à sa surface des groupements fonctionnels acides. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que lors de l'activation chimique, le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux. Par conséquent elle augmente l'acidité du solide [62].

1.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB) des biosorbants

L'examen par MEB a pour but d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation. Une porosité développée permet d'augmenter la surface spécifique du charbon et en conséquence, le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules du phénol et du 2- Nitrophénol.

La figure 14 ci-dessous représente l'analyse par microscopie électronique à balayage pour le cône de pin brute et le charbon actif préparé à base de cônes de pin ayant subi un traitement chimique et thermique. L'analyse de l'image MEB montre que l'échantillon de charbon actif préparé à base de cônes de pin possède une structure hétérogène. A un grossissement de $\times 1200$ nm, la porosité développée est évidente. Cette figure montre que l'opération d'activation induit un développement conséquent de la porosité par éclatement des pores naturellement existants dans le cône de pin ou induits par le traitement.

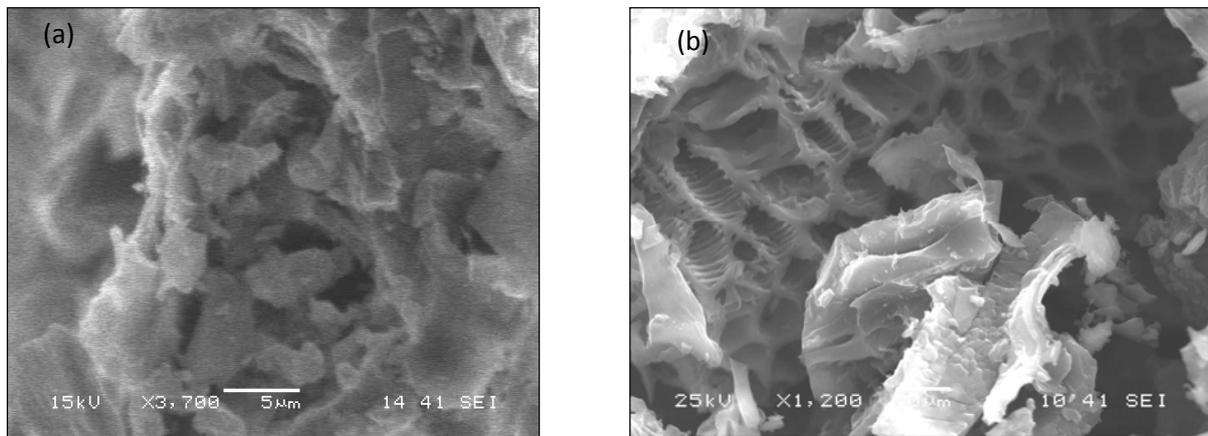


Figure 14 : Images MEB des matériaux, (a) CP, (b) CPAC

On peut observer à partir de l'analyse par micrographie (MEB) de la figure 15, que le charbon actif préparé à partir des feuilles de palmier contient différentes tailles et formes de pores, avec une porosité très développée par rapport à l'état brut. La surface externe de notre matériau activé montre de nombreuses cavités et la structure est devenue parfaitement poreuse. Cette nouvelle structure montre l'impact de l'activation chimique et suivi d'une calcination sur la structure initiale du précurseur étudié.

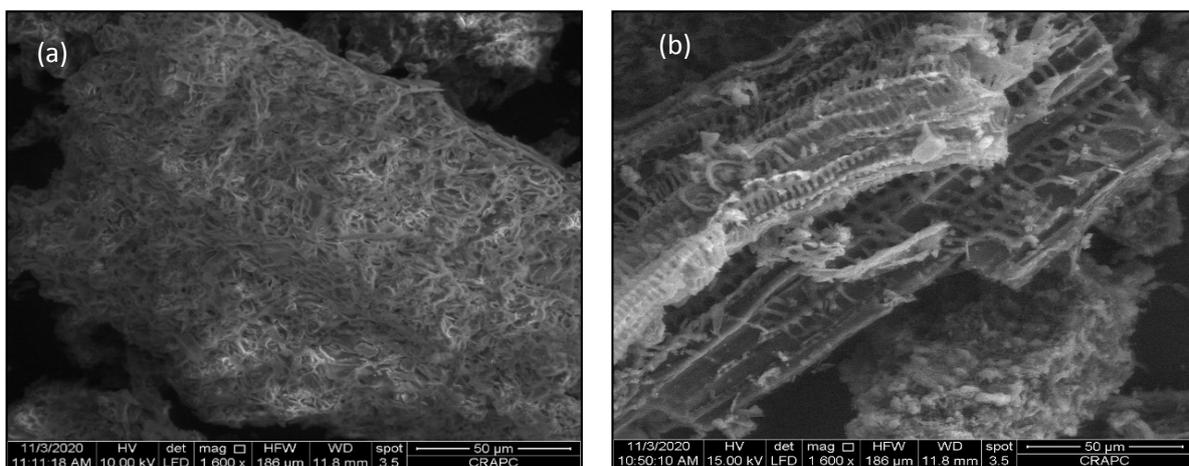


Figure 15: Images MEB des matériaux, (a) FP, (b) FPAC

Les billes préparées ont également été observées par le microscope électronique à balayage à l'état sec. Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques avec une taille de 5mm. Après le séchage, elles restent sphériques ou perdent un peu leur sphéricité. L'observation des billes humides est difficile à réaliser à cause de la présence d'eau dans le réseau de l'hydrogel qui ne permet pas d'avoir une analyse profonde. Les micrographies MEB des billes d'alginate vierges et des billes d'alginate encapsulant les biosorbants, sont présentées sur la figure 16 suivante.

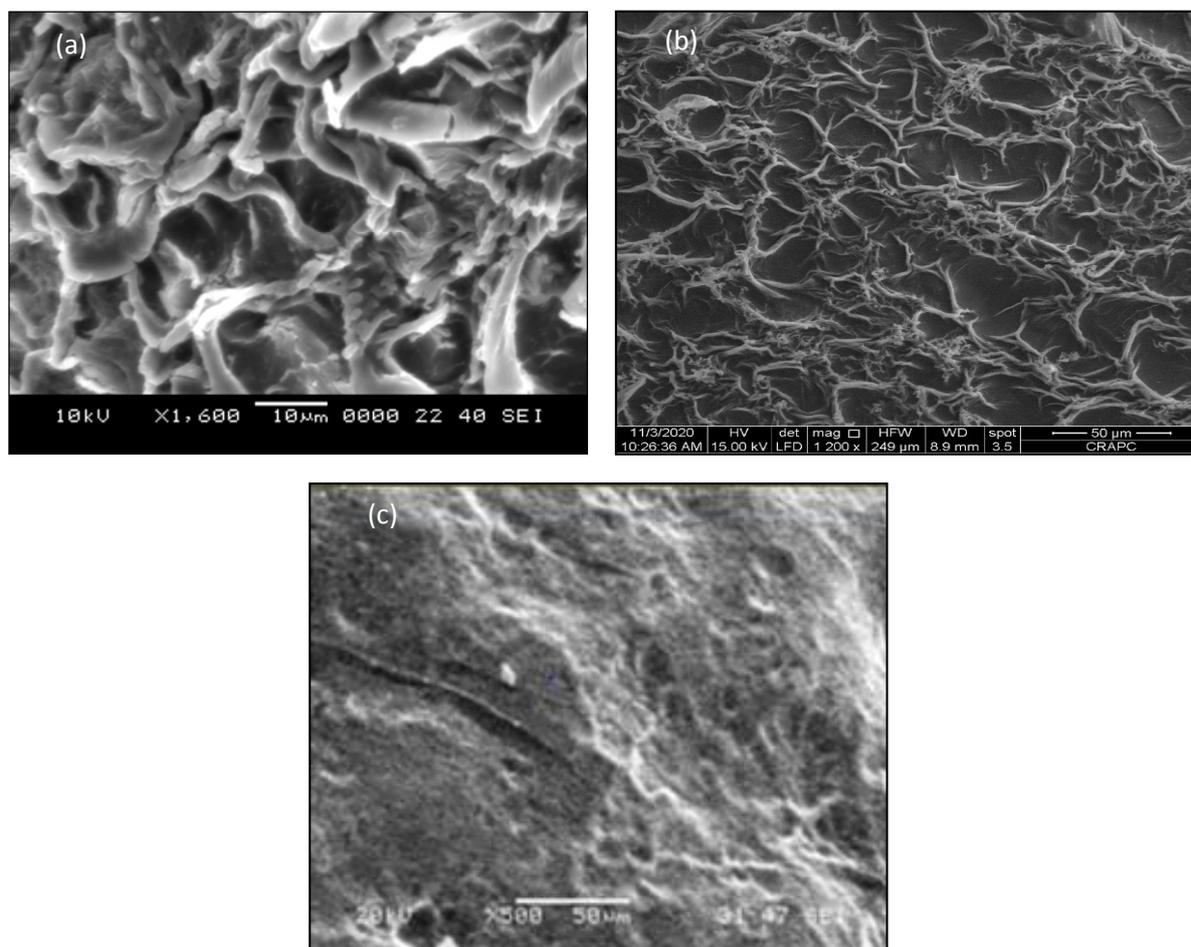


Figure 16: Images MEB, (a) CPA, (b) FPA, (c) billes d'alginate de calcium

L'observation des billes d'alginate par le MEB montre que les billes d'alginate sans matériau encapsulé (figure 16(c)) présentent une surface lisse. Par contre, les billes composites charbon actif –alginate (figure 16 (a)) et (figure 16 (b)) ont une surface irrégulière et rugueuse qui est similaire à celle d'une éponge avec de nombreuses alvéoles visibles sur les images. Cette structure diffère de celle des billes d'alginate pur. Sur la figure (16 (a)) et la figure (16(b)), les billes composites comportent des multitudes de cavités dues à la présence dans les billes de particules de charbon actif de taille micrométrique [63] [64]. Ce changement d'aspect est similaire à celui rapporté par les auteurs ayant encapsulé des charbons actifs [57], des montmorillonites [65] et des argiles pontées [66]. La dispersion du charbon dans la structure semble cependant régulière [63].

La surface des billes de charbon actif-alginate est moins poreuse que dans l'échantillon de charbon actif à cause de l'alginate et du séchage à l'étuve des billes composites qui

s'accompagnent de la fermeture du volume poreux, par effondrement de la structure alvéolaire observée par le MEB, et forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate [50].

1.3 Analyse par spectroscopie FTIR

Les résultats des analyses par spectroscopie à transformée de Fourier des quatre matériaux CPB, CPAC, FPB, FPAC sont présentées respectivement dans les figures 18, 19, 20 et 21.

La capacité d'adsorption de CPA dépend de la porosité ainsi que de la réactivité chimique des groupes fonctionnels à la surface. Par conséquent, la connaissance des groupes fonctionnels de surface permettrait de mieux comprendre la capacité d'adsorption des cônes de pin.

Le cône de pin est composé de cellules épidermiques et sclérenchymes qui contiennent, dans leurs parois cellulaires, de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine, de la colophane et des tanins qui comportent des groupes fonctionnels polaires tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des groupes carboxyliques, phénoliques et autres [67-72]. Ces groupes vont former des sites actifs d'adsorption à la surface du matériau.

L'analyse FTIR montre les principales différences entre les matériaux traités et non traités ; les changements d'aspect ainsi que l'intensité des bandes peuvent fournir des informations au sujet du déroulement de la modification chimique. Le spectre FTIR présenté en figures 18 et 19 montrent les différences entre les bandes d'absorption avant et après modification chimique et thermique.

Sur les figures 17 et 18, les spectres infrarouges du CPB et du CPA montrent que les deux spectres sont analogues et présentent les mêmes caractéristiques avec quelques modifications de l'intensité des bandes. Plusieurs pics ont été observés à partir des spectres indiquant que le cône de pin est composé de divers groupes fonctionnels.

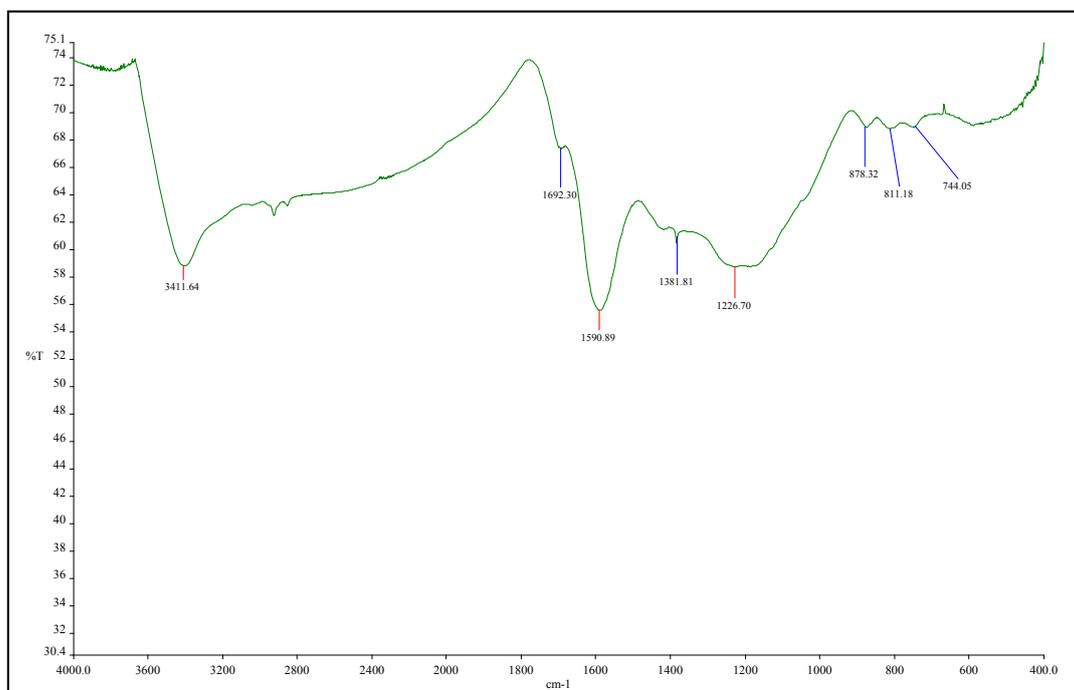


Figure 17 : Spectre Infrarouge pour CPB

Le spectre infrarouge du matériau brut montre de nombreuses bandes à 3411,64, 1692,30, 1590,89, 1381,81, 1226,70, 878,32, 811,18 et 744,05 cm^{-1} .

Le spectre FTIR représenté par la figure 18, indique la présence d'une large bande d'intensité d'adsorption de vibration autour de 3411,64, attribuée au groupement N – H et O – H [73,74], deux bandes 1692,30 cm^{-1} et 1590,89 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement C=O ou C=C du cycle aromatique [67] [75,76]. Le pic d'absorption à 1381,81 cm^{-1} correspond probablement à la liaison C-H [77].

Les pics à 1226,70 cm^{-1} indiquent l'étirement C-N avec l'amine ou la vibration C-O de l'acide [75, 76] [78,79].

Les pics à 878,32, 811,18 et 744,04 cm^{-1} ainsi que les bandes qui apparaissent à la fréquence entre 900 - 650 cm^{-1} sont caractéristiques du groupement C-N et C-C [70].

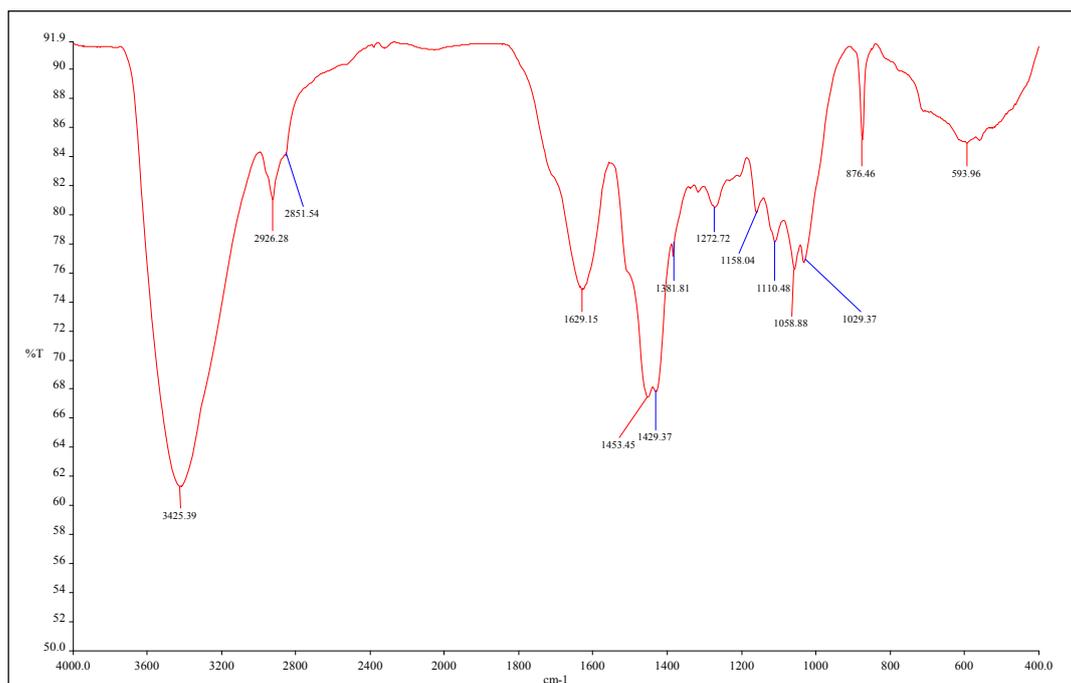


Figure 18: Spectre Infrarouge pour CPA

Mais le cône de pin traité avec l'acide sulfurique H_2SO_4 , comme le montre la figure 19, présente des groupes fonctionnels très importants avec quelques pics forts. Un pic fort a été observé à 3425,39 cm^{-1} pour le groupe d'étirement O-H, un pic faible à 2926,28 et à 2851,54 cm^{-1} indique l'étirement N-H et un pic moyen et fort à 1629,15 cm^{-1} représente C=O [69]. Les pics situés à 1453,45 et 1429,37 cm^{-1} représentent l'étirement du C-O [80]

Quelques pics faibles à 1158,04-1381,81 cm^{-1} sont pour le groupe d'étirement S=O et C-O [81]. En outre, le pic à 1110,48 cm^{-1} est attribué à l'étirement du C-O, que l'on peut trouver dans les phénols, les éthers ou les esters, tous présents dans les cônes de pin [80] [82].

Les pics entre 593,96 et 1058,88 cm^{-1} peuvent être attribués à l'étirement -C-N- et -C-C-, respectivement [70] [83].

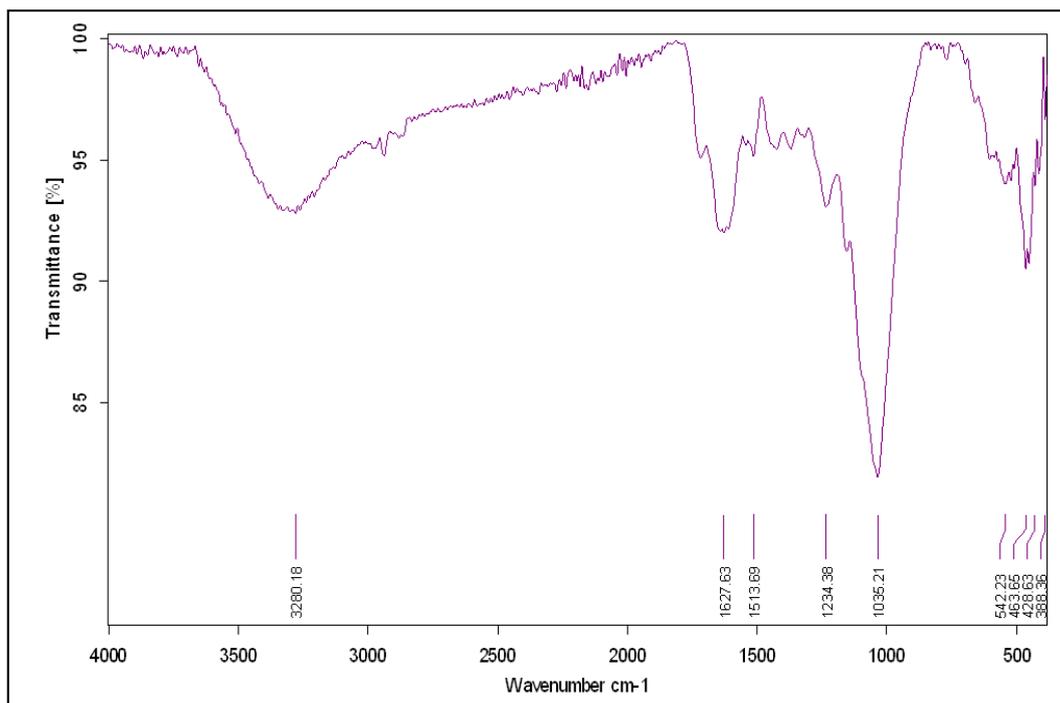


Figure 19 : Spectre Infrarouge pour FPB

Le spectre FTIR obtenu sur les fibres de feuilles de palmier avant et après traitement (figure 19 et 20), révèle que les principaux pics observés avant traitement sont les bandes de vibration de valence hydroxyle à $3280,18\text{ cm}^{-1}$ [84]. La bande de valence à $1627,63\text{ cm}^{-1}$ est probablement liée à la présence d'eau [85]. L'élargissement des bandes de vibration de valence O-H peut être attribué à la liaison hydrogène entre les différentes fonctionnalités [84]. Les bandes d'absorption à $2922,16$, $2852,72$, $2358,94$ et $2341,58\text{ cm}^{-1}$ dans les fibres de palmier traitées sont dues à des bandes de vibration de valence de CH qui font partie des groupes méthoxy méthyle, méthylène et CH_2 [84] et une bande de valence intense à 1035 cm^{-1} dans les fibres de palmier traitées et non traitées correspond au mode de valence de C-O des groupements hydroxyles et d'éther [85]. Ces pics sont caractéristiques des pics, bandes d'absorption de la cellulose [84].

Les pics observés à $1234,38$ et $1265,30$ dans les fibres de feuilles de palmier avant et après traitement caractérisent la vibration de la liaison C-O des groupes acétyles de la lignine et de l'hémicellulose [86].

Les bandes observées à $1558,48$, $1539,20$ et $1513,39\text{ cm}^{-1}$ dans ces fibres traitées ou non traitées ont été assignés à des bandes de vibration de valence aromatiques C = C. La bande de vibration de valence C = C de l'anhydride succinique se situe à $1506,41\text{ cm}^{-1}$ [84]

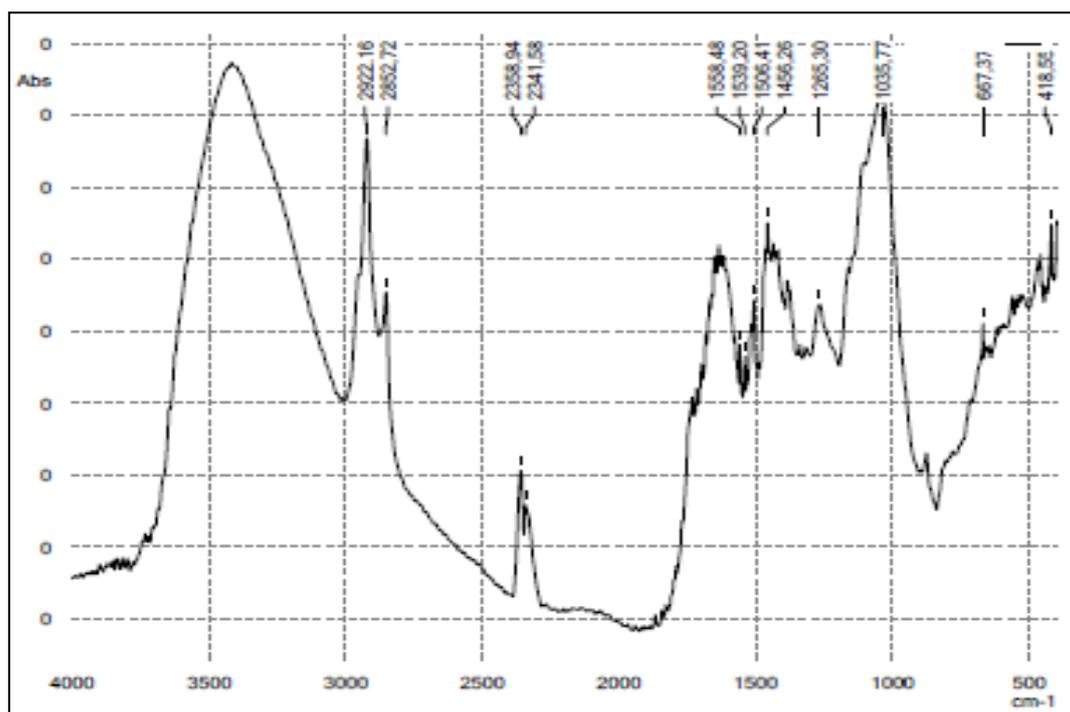


Figure 20 : Spectre Infrarouge pour FPA

Les techniques d'analyses utilisées, au cours de cette étude, ont permis de caractériser le cône de pin et les feuilles de palmier seuls ou encapsulés dans l'alginate de sodium.

A la lumière de ces résultats, il apparaît que les propriétés du cône de pin et des feuilles de palmier sont sensiblement affectées par les modifications apportées à ces deux matériaux.

Sur la base des images de MEB des deux matériaux, une influence significative de l'activation sur le développement des structures poreuses peut être observée. Les résultats de microscopie électronique à balayage révèlent une structure relativement lisse pour le cône de pin et les feuilles de palmier brute et une structure poreuse après une activation de ces matériaux. Ces résultats sont apportés à partir de différents travaux qui ont utilisé ces matériaux à l'état brut et modifié. Ce dernier résultat va contribuer certainement à l'efficacité des adsorbants dans l'élimination des polluants.

Les spectres infrarouge enregistrés pour le cône de pin et les feuilles de palmier brutes sont différents aux matériaux activés, les principales différences constatées sont relatives à l'intensité de certaines bandes d'absorption et aux fréquences d'absorption qui se trouvent être légèrement décalées par rapport aux valeurs obtenues dans le spectre du matériau brut.

Ainsi l'apparition de certains pics qui peut être interprétée par la formation de nouveaux groupements fonctionnels. Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés à vérifier l'efficacité du cône de pin, des feuilles de palmier et des billes d'alginate encapsulant ces matériaux comme adsorbants vis-à-vis des deux polluants organiques : le phénol et le 2-Nitrophénol.

2. Choix de la méthode d'activation du biomatériau

Afin d'améliorer le pouvoir adsorbant du biomatériau, deux types de traitements d'activation ont été effectués sur ce dernier :

- La première méthode consiste à traiter le cône de pin en poudre par l'acide sulfurique à 100°C pendant une heure puis à le calciné à 500°C pendant deux heures (CPAC) ;
- La deuxième méthode repose sur la calcination de cône de pin en poudre à 500°C pendant deux heures (CPBC).

L'isotherme d'adsorption est une courbe représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat résiduelle dans la solution C_e (mg/l).

L'étude des isothermes a été faite dans une gamme de concentrations initiales allant de 20 à 500 mg/l et dans des conditions optimales déjà précitées.

A l'équilibre, la quantité du polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant q_e est exprimée par :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{ads}} \quad (1)$$

Où :

q_e : Quantité du polluant adsorbée (mg/g)

V : Volume de la solution (l)

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg/l)

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre (mg/l)

m_{ads} : Masse de l'adsorbant (g)

Les résultats obtenus sont représentés sous forme q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/L) ($q_e = f(C_e)$). L'isotherme d'adsorption du phénol sur les deux biosorbants préparés à base de cônes de pin est donnée par la figure 22.

L'allure des courbes présentées dans la figure 21 est croissante et se termine par un palier de saturation. Les deux isothermes ont la même allure de type L qui traduit une affinité décroissante pour la substance.

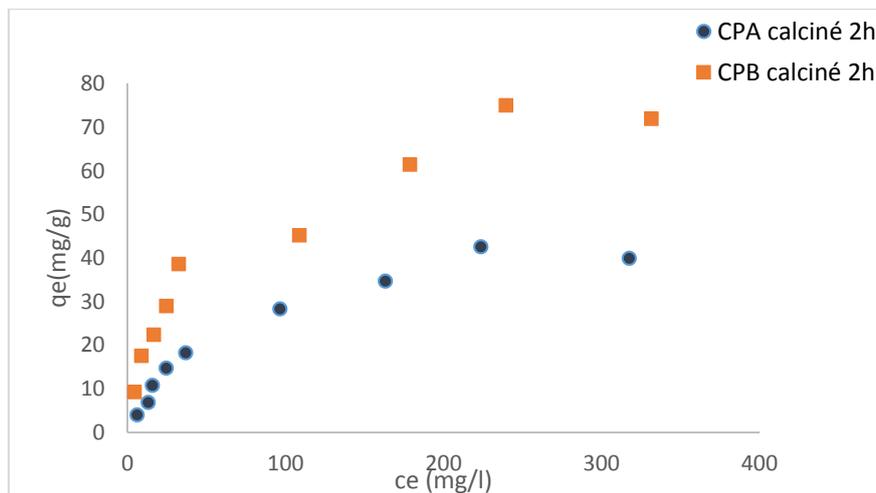


Figure 21 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les deux types de cônes de pin

Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=50\text{ml}$, $t=24$ heures, $m_{\text{adsorbant}}=0,1\text{g}$, $C=20\text{-}500\text{mg/l}$,
vitesse d'agitation= 175 tr/min

L'application des modèles d'isotherme d'adsorption sur les données expérimentales pour les deux biosorbants et sous une forme linéaire est présentée par trois graphiques : figures 22, 23, et 24 correspondant au modèle de Langmuir, Freundlich, et Temkin respectivement.

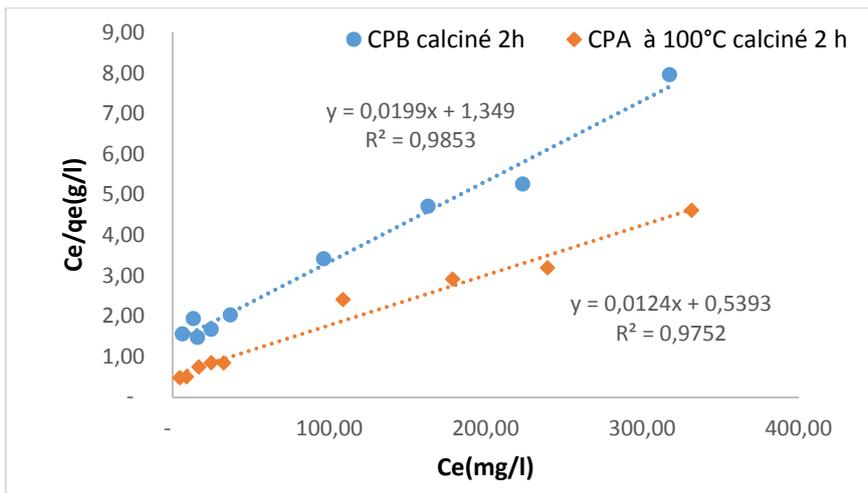


Figure 22: Linéarisation selon le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné

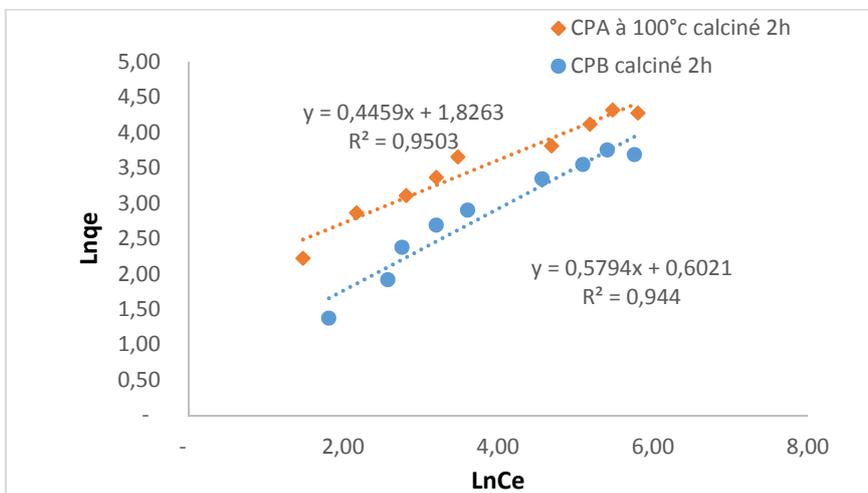


Figure 23 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich des isothermes d'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné

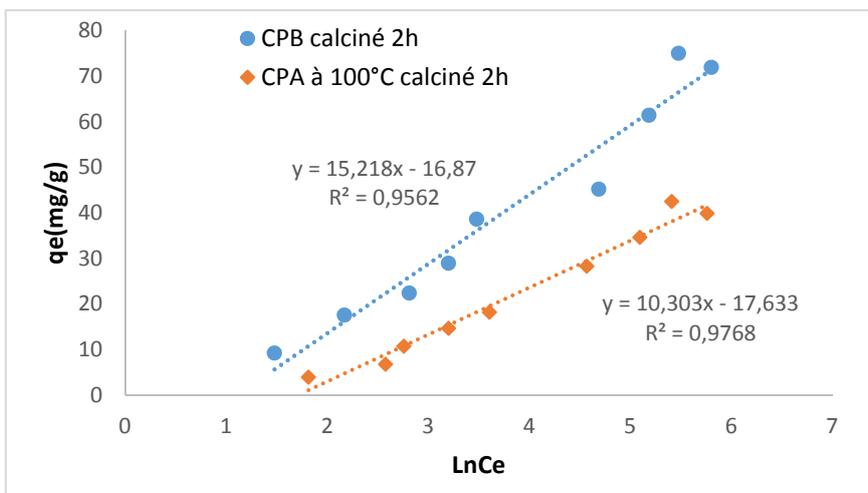


Figure 24 : Linéarisation selon le modèle de Temkin des isothermes d'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné

Les paramètres représentatifs de chaque modèle sont calculés et présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol sur CPA calciné et CPB calciné

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	q_{\max} (mg/g)	K_l (l/mg)	R^2	K_f (l/g)	1/n	R^2	B	K_t (l/g)	R^2
CPB calciné 2h	52,631	0,014	0,985	1,825	0,579	0,944	0,180	10,303	0,976
CPA calciné 2h	83,333	0,022	0,975	6,209	0,445	0,95	0,330	15,218	0,956

A partir des résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du phénol donnés dans le tableau 4 nous constatons que le modèle de Langmuir est le modèle le plus adéquat qui décrit le mieux nos résultats expérimentaux, avec un $q_{\max} = 52,631$ mg/g et $83,33$ mg/g pour un coefficient de détermination $R^2 = 0,985$ et $0,975$ respectivement pour le CPBC et CPAC.

Ce résultat montre aussi que le matériau activé chimiquement suivi d'une calcination a un pouvoir adsorbant plus élevé que celui ayant subi une calcination seulement. L'adsorption du phénol sur les deux adsorbants est de type physisorption car la valeur de l'énergie d'adsorption obtenue par le modèle de Temkin est inférieure à 10 KJ/mole.

Les valeurs de n du modèle de Freundlich sont supérieures de 1 pour les deux adsorbants, ce qui signifie que l'adsorption est favorable. La valeur $1/n$ caractérise une isotherme de type L et traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, et une compétition minime entre l'adsorbat et le solvant pour les sites d'adsorption. D'autre part, la valeur de la constante de Freundlich K_f montre la grande capacité d'adsorption du CPAC et CPBC vis-à-vis du phénol.

Le traitement chimique et la calcination provoque des changements importants dans la surface spécifique de l'adsorbant. L'activation chimique permet d'augmenter le nombre de pores, et créer les fonctions de surface qui sont à l'origine des interactions entre les solides et les solutés adsorbés, la calcination assure l'agrandissement des diamètres des particules poreuses.

On peut dire donc que le biomatériau traité chimiquement suivi d'une calcination pendant deux heures, est le meilleur adsorbant et justifie ainsi le choix pour la suite de notre étude.

3. Détermination du rapport volumique alginate de sodium/ solution

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet du rapport volumique (volume des billes d'alginate encapsulant le CPAC / volume de solution traité) sur la rétention de l'adsorbat.

Pour ce faire, deux cinétiques d'adsorption du phénol ont été réalisées pour deux rapports différents ($1/10$ et $2/10$) avec des billes d'alginate encapsulant le CPAC.

Pour la préparation des billes alginate- CPA calciné une quantité de $1,5$ g du biomatériau est ajoutée à 100 ml d'eau distillée pour obtenir un rapport de $2/10$, et à 50 ml pour avoir un rapport de $1/10$. Cette suspension a été agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène, puis une quantité d'alginate de sodium en poudre est alors ajoutée lentement dans la suspension en maintenant une agitation faible.

Pour former les billes, le mélange alginate-CPA calciné est ensuite extrudé, de la même manière décrite précédemment, dans une solution de chlorure de calcium $CaCl_2$.

Dans le but d'examiner l'influence du rapport R ($V_{alg} / V_{solution}$), nous avons procédé comme suit : une masse de $1,5$ d'adsorbant (Alginate encapsulant CPA des deux rapports volumiques),

sont mise en contact avec 500 ml d'une solution de phénol à 100 mg/l. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 300 minutes, une vitesse d'agitation de 225 tr/min a été choisie pour toutes les expériences.

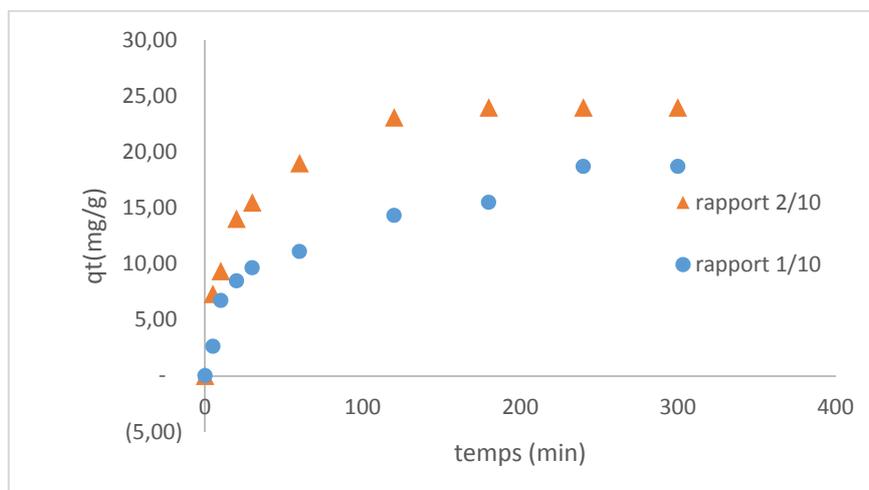


Figure 25 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol sur les billes alginate-CPA calciné pour les deux rapports volumiques (1/10 et 2/10)

La figure 25 présente les deux cinétiques d'adsorption du phénol par le CPAC encapsulée dans les billes d'alginate de sodium.

D'après les résultats obtenus dans la figure 26. La quantité de phénol adsorbée pour un rapport $R= 2/10$ est supérieure à celle observée pour un rapport $R= 1/10$ et cela pour la même quantité d'adsorbant.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'en augmentant ce rapport, l'agrégation et l'encombrement des particules diminuent : Le volume de la solution d'alginate utilisé dans la préparation des billes étant plus important, il y aura moins de particules de charbon actif. Par contre lorsque la quantité de biosorbant est trop importante pour le volume disponible pour les accueillir : les particules de charbon actif sont alors agrégées dans les billes, ce qui leur fait perdre une partie de leur surface spécifique [50][87]. Une diminution de l'encombrement s'accompagne d'une plus grande disponibilité de la surface spécifique et d'une meilleure accessibilité aux sites d'adsorption [87].

4. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du phénol par le CPAC et par les FPAC

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de trois paramètres sur la capacité d'adsorption : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du polluant et le pH de la solution.

4.1 Effet du pH

Le pH du milieu représente un paramètre important agissant grandement sur la capacité d'adsorption des adsorbants naturels et notamment des biosorbants. C'est un paramètre qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption.

Il peut conditionner, à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. De façon générale, il est spécifique aux milieux aqueux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent [88]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 12.

Les figures 26 et 27 présentent la capacité d'adsorption du phénol respectivement par les poudres des CPAC, FPAC. Globalement, l'allure des deux graphes est quasiment similaire pour les deux biosorbants, où l'élimination maximale du phénol est obtenue à pH = 2.

Les valeurs maximales obtenues du taux d'élimination sont de 40,5% et 36,66%, respectivement, pour les poudres CPAC et FPAC. Ce taux diminue lorsque le pH initial de la solution augmente de 7 à 12. A pH 12, Ils sont de l'ordre de 21,37% et 13,67%.

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH = 12, la charge négative est dominante sur la surface de l'adsorbant et ainsi une répulsion électrostatique sensiblement élevée existe entre la surface de l'adsorbant et les charges négatives des phénolates formées à des pH > 9 (pKa du phénol est égale à 9,5), ce qui diminue considérablement l'adsorption [89]. De plus, pour des pH très basiques, les billes deviennent friables et non utilisables non seulement pour les analyses mais aussi en tant qu'adsorbant [88].

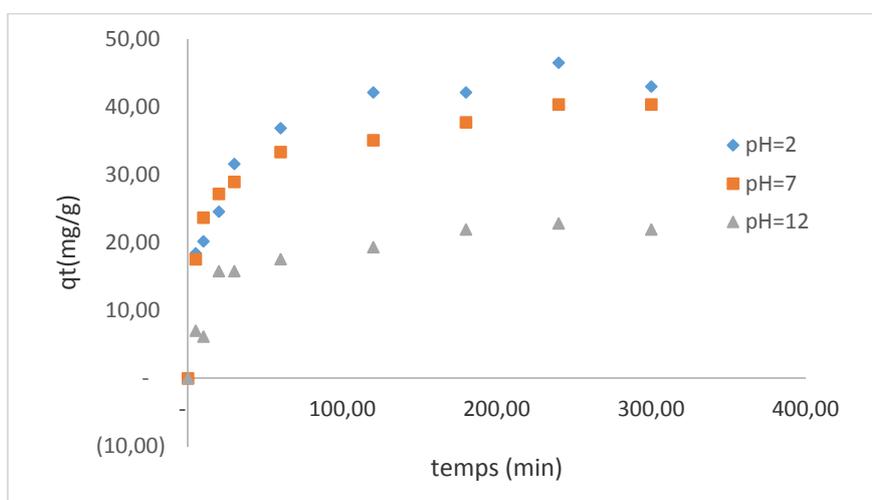


Figure 26 : Influence du pH sur l'adsorption du phénol par le CPA calciné. Conditions opératoires : C=100mg/l, Vsolution=500ml, t=300 min, m=1g/l, vitesse d'agitation=225tr/min

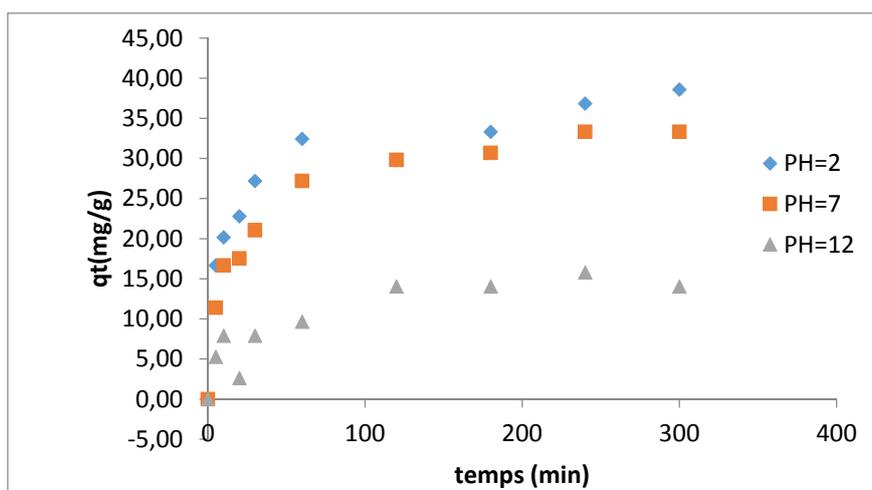


Figure 27 : Influence du pH sur l'adsorption du phénol par le FPA calciné. Conditions opératoires : C=100mg/l, Vsolution=500ml, t=300 min, m=1g/l, vitesse d'agitation=225tr/min

4.2 Effet de la concentration initiale du polluant

Dans l'étude de l'effet de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption du phénol pour différentes concentrations initiales (20, 200 et 500 mg/l). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 28 et 29 ci-dessous.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol pour les deux biosorbants. Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles au phénol d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant.

En effet le coefficient de transfert en phase liquide diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Lorsque le nombre de molécules augmente, le transfert en phase liquide se trouve ralenti, ce qui conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'accroissement de la concentration initiale. La saturation progressive du biomatériau provoquant une diminution de la disponibilité des sites, conduit à la diminution du coefficient de transfert en phase solide avec le temps.

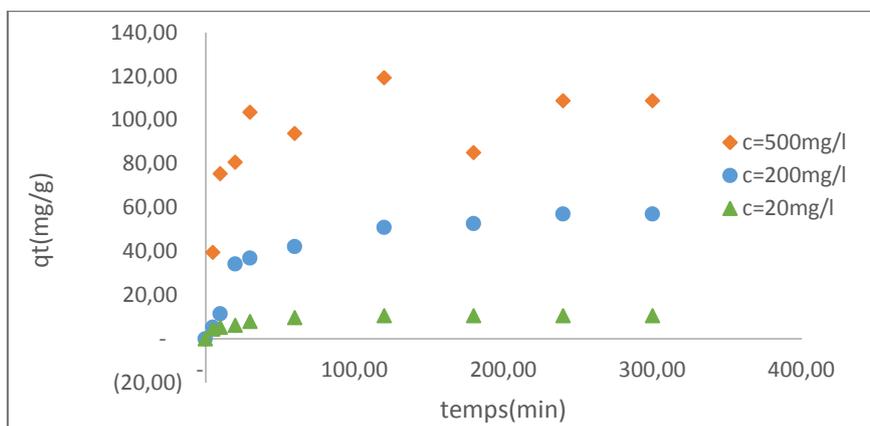


Figure 28 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol par le CPA calciné. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $m=1\text{g/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min

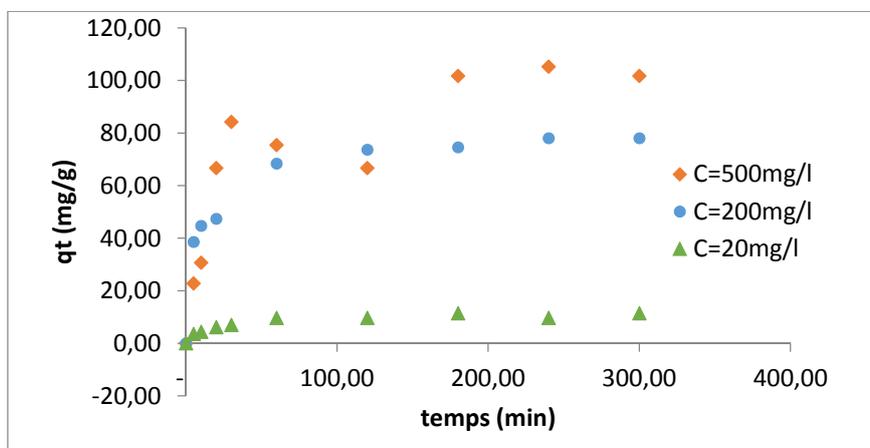


Figure 29 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol par le FPA calciné. Conditions opératoires : $\text{solution}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $m=1\text{g/l}$, vitesse d'agitation= 225tr/min

D'après les résultats, le meilleur rendement a été obtenu avec le FPAC comme support avec une valeur de 78,42% et à une concentration du phénol de 500 mg/l. Pour le CPAC, il atteint son rendement maximal de 78,24% à la même valeur de concentration (500mg/l). Notant que la différence entre l'adsorption du CPAC et FPAC n'est pas trop importante.

4.3 Influence de la dose du bio-adsorbant

Des essais d'adsorption ont été réalisés avec un volume de 500 ml d'une solution de phénol de concentration 100 mg/l, à laquelle différentes quantités de CPAC et FAPC sont ajoutées. Les figures 30 et 31 montrent que la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre est inversement proportionnelle à la masse de biosorbants.

Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la dose de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination du phénol par les adsorbants étudiés [90][91].

D'autre part, l'augmentation des doses de biosorbant favorise une diminution remarquable de la quantité de phénol absorbée par gramme d'adsorbant.

La diminution de la capacité d'adsorption, c'est-à-dire de la quantité de phénol adsorbé par unité de masse d'adsorbant avec l'augmentation de la quantité de CPAC ou FAPC est probablement due à des interactions entre les particules (l'agrégation) résultant de la quantité élevée d'adsorbant[81-83]. Une telle agrégation conduirait à une diminution de la surface spécifique de l'adsorbant et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion [84-86].

Les valeurs du rendement à l'équilibre sont 80,98% et 87,90% obtenues, respectivement, par la poudre du cône de pin et des feuilles de palmier.

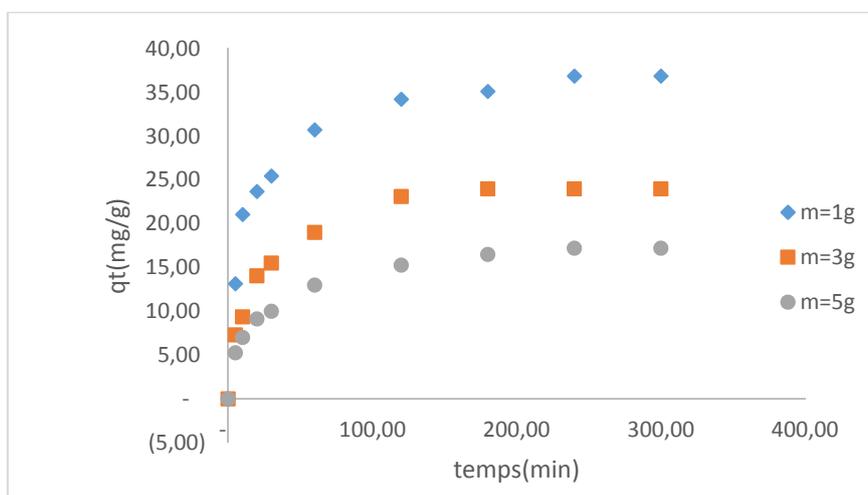


Figure 30 : Influence de la quantité de CPA calciné sur la capacité d'adsorption du phénol. Conditions opératoires : Vsolution=500ml, t =300 min, C=100mg/l, vitesse d'agitation=225tr/min

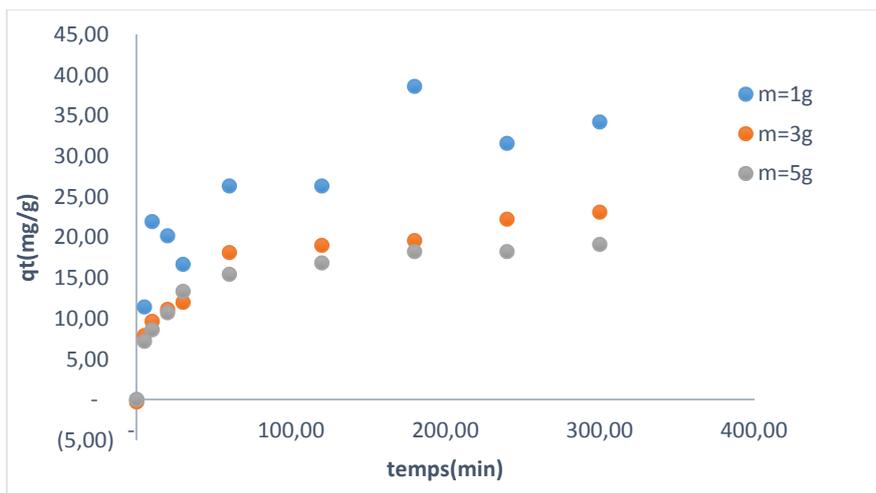


Figure 31 : Influence de la quantité de FPA calciné sur la capacité d’adsorption du phénol.
 Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=500\text{ml}$, $t=300\text{ min}$, $C=100\text{mg/l}$, vitesse d’agitation= 225tr/min

5. Isotherme d’adsorption du phénol sur les billes d’alginate- FPAC et CPAC

L’isotherme d’adsorption est un outil simple mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d’adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant dans le but d’une application à grand échelle. Ces isothermes fournissent des informations sur l’affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l’énergie des liaisons entre l’adsorbat et l’adsorbant.

L’isotherme d’adsorption donnée dans la figure 32 représente la capacité d’adsorption du phénol sur le FPAC et CPAC en fonction de la concentration résiduelle du phénol en solution à l’équilibre. Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les trois modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin.

Les résultats montrent que la quantité de phénol adsorbée augmente continuellement avec l’augmentation de la concentration initiale du phénol à l’équilibre, le profil des isothermes du cas étudié correspond à celui de l’isotherme de type I.

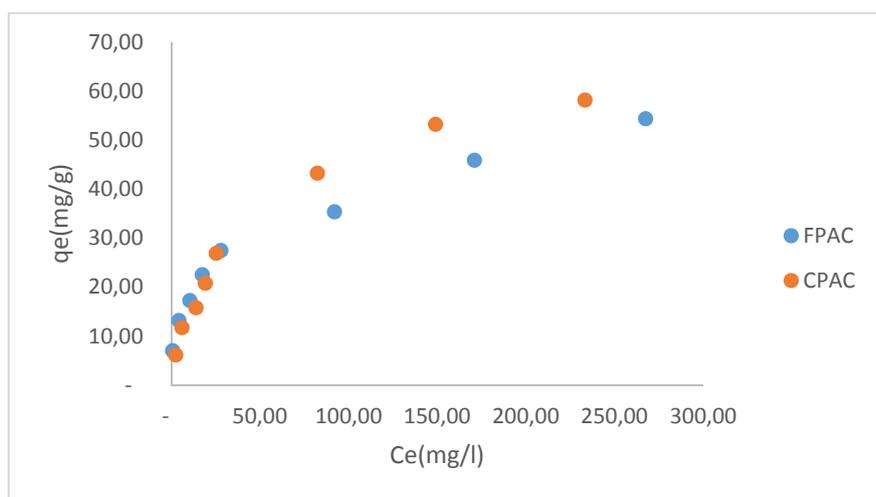


Figure 32 : Isothermes d’adsorption du phénol sur FPA calciné

Les différents modèles d'isotherme d'adsorption sont représentés dans les figures 33,34 et 35. Les données ont été modélisées selon la forme linéaire des trois modèles déjà cités, et les paramètres correspondants sont présentés dans le Tableau 5.

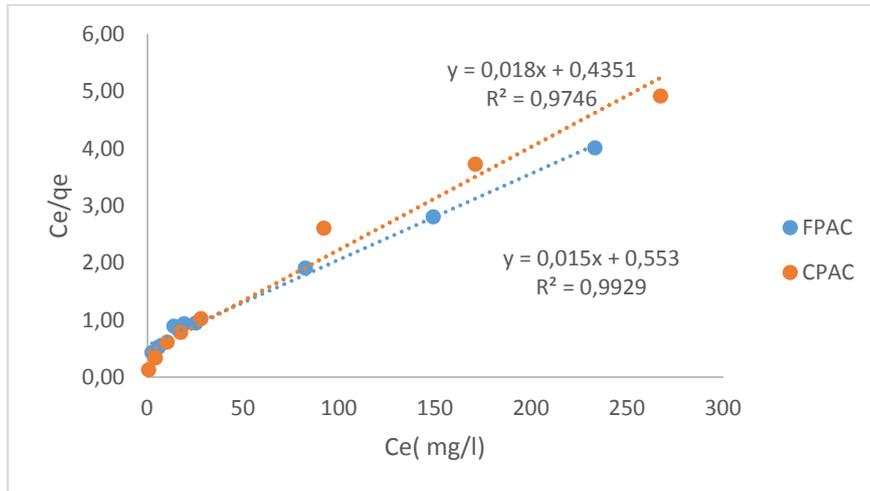


Figure 33 : Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du phénol sur FPA calciné

La représentation q_e/C_e en fonction de C_e à l'équilibre, illustré par la figure 33, donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à l'obtention respectivement des paramètres q_m et b .

Les constantes du modèle de Langmuir sont regroupées dans le tableau 6.

Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_L .

La valeur de R_L compris entre 0 et 1, calculées pour les billes d'alginate encapsulant FPAC et le CPAC indique que l'adsorption du phénol par les billes d'alginate encapsulant les deux biosorbants étudié est favorable.

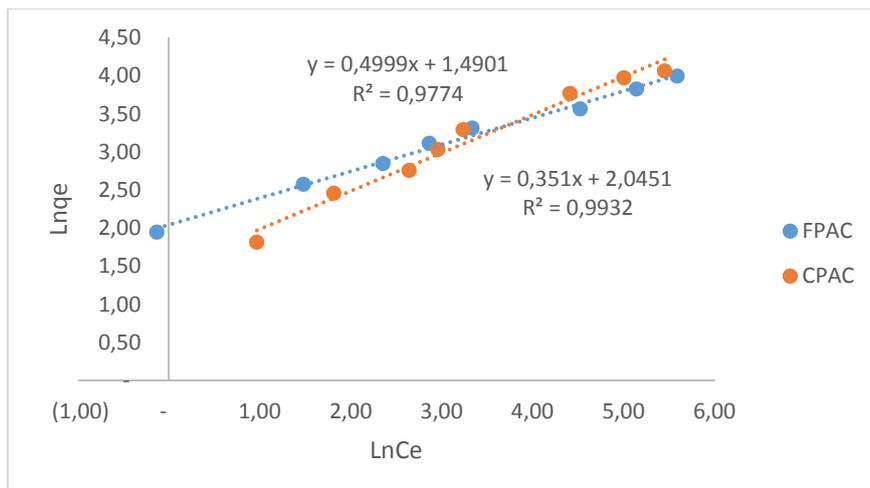


Figure 34 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le FPA calciné

L'application du modèle de Freundlich permet de déterminer les valeurs des constantes K et n, à partir de la droite représentant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ illustré par la figure 34. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 5.

La valeur de n est située entre 0 et 1, montre que l'adsorption du phénol sur les deux biosorbants encapsulé par les billes d'alginate est favorable.

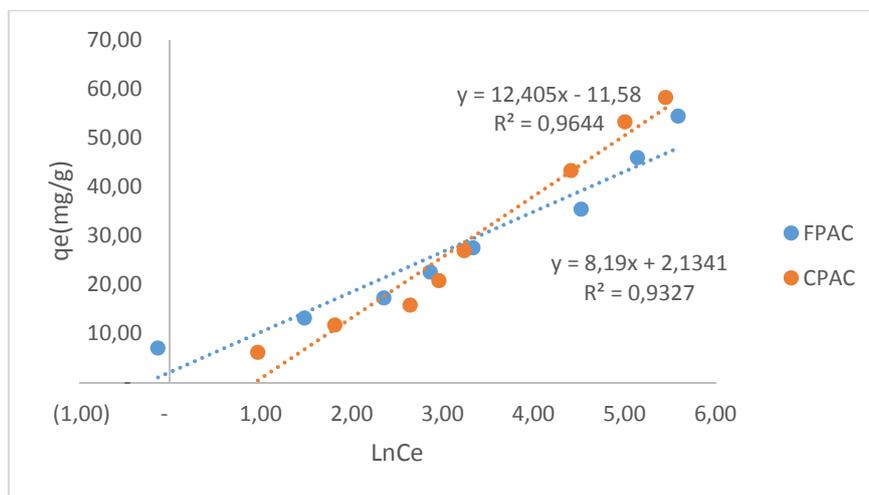


Figure 35 : Linéarisation selon le modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le FPA calciné

La figure 35 montre le tracé de la forme linéaire du modèle de Temkin. Le résultat obtenu concernant les paramètres et les coefficients de détermination sont regroupés dans le tableau 5. L'adsorption du phénol sur les deux adsorbants est de type physisorption car la valeur de B trouvée par le modèle de Temkin est inférieure à 10 KJ/mole.

La modélisation par le modèle de Freundlich donne un coefficient de détermination supérieur à celui obtenu par le modèle de Langmuir et Temkin pour le FPAC. Par contre, pour le CPA, le modèle de Langmuir décrit mieux les données des isothermes d'adsorption. Le modèle de Freundlich est parfaitement adapté pour décrire nos résultats.

Tableau 5 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol sur le FPA calciné

Modèle	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L	q_{max}	R^2	K_f	$1/n$	R^2	K_t	B	R^2
CPAC	0,027	66,66	0,9929	4,4375	0,499	0,977	0,393	12,405	0,964
FPAC	0,041	55,55	0,9746	5,56	0,351	0,9932	1,23	8,19	0,9327

Les résultats indiqués dans le tableau 5 montrent que la capacité d'adsorption du CPAC est meilleure en matière de rétention de phénol.

6. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur le CPAC

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du phénol sur les billes d'alginate encapsulant le CPAC, trois modèles de cinétiques les plus utilisées dans la littérature ont été sélectionnées pour étudier le comportement cinétique du phénol à la surface des billes d'alginate encapsulant le CPAC, à savoir le modèle de la cinétique pseudo-premier ordre, le modèle de la cinétique pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

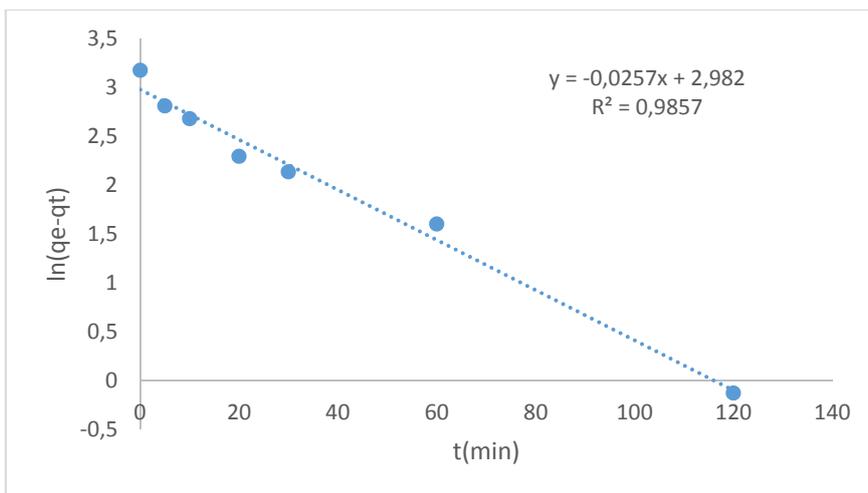


Figure 36 : Modèle cinétique « pseudo-premier ordre » linéarisé appliqué à l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate-CPA calciné

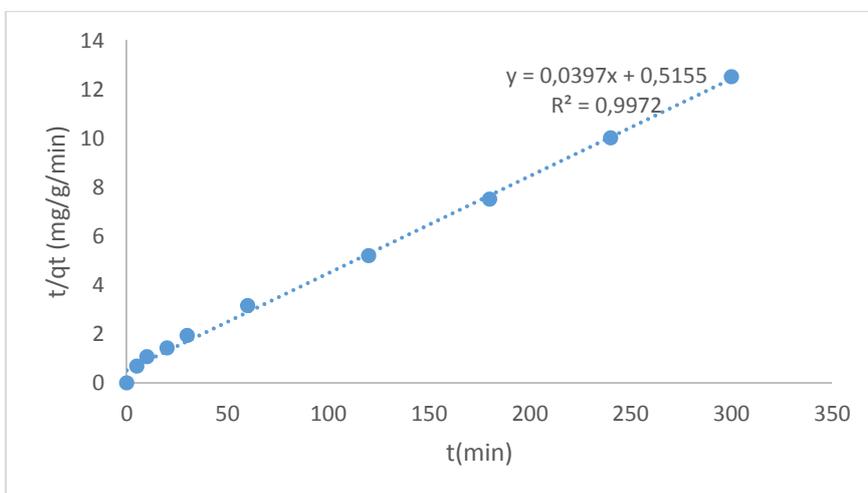


Figure 37 : Modèle cinétique «pseudo-second ordre » linéarisé appliqué à l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate- CPA calciné

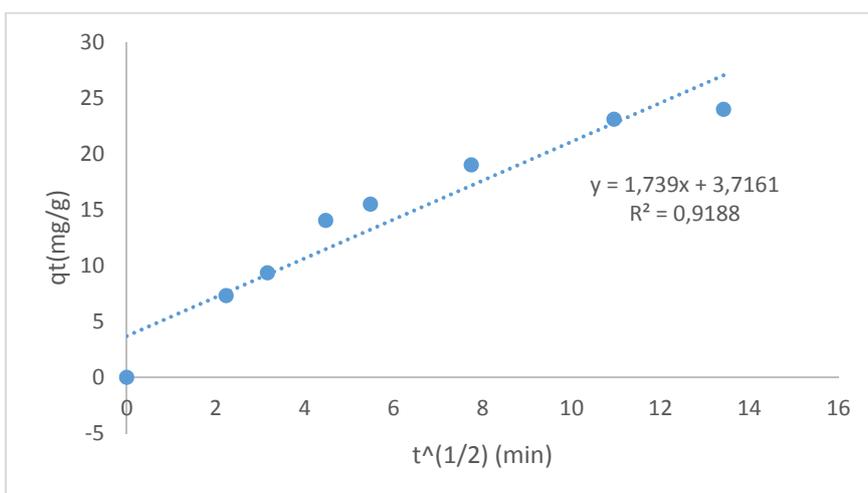


Figure 38 : Modèle cinétique «diffusion intraparticulaire » linéarisé appliqué à l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate- CPAC

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques d’adsorption du phénol sur les billes d’alginate-CPAC

Modèle	Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 nd ordre			Diffusion intraparticulaire	
	k ₁ (mg/g.min)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (mg/g.min)	q _e (mg/g)	R ²	K _{int} (mg/g.min ^{1/2})	R ²
alginate-CPA calciné	0,025	19,76	0,985	0,0029	25	0,997	1,739	0,918

Le tableau 6 représente les différents paramètres des cinétiques calculées à partir de la représentation graphique des trois modèles.

Le coefficient de corrélation du modèle pseudo-premier ordre est de l’ordre de 0,985. Pour le modèle de cinétique du pseudo-second ordre, le coefficient de corrélation est de l’ordre de 0,997. Pour le troisième modèle de diffusion intraparticulaire le coefficient de corrélation est de l’ordre de 0,918. Ces résultats confirment que le modèle de cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable que les deux autres modèles pour décrire l’adsorption du phénol par les billes d’alginate encapsulant le CPAC.

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire les paramètres calculés sont la constante de diffusion K_t (µg g⁻¹ jour⁻¹) et la constante C. Cette grandeur donne une idée sur l’épaisseur de la couche limite de diffusion. Une valeur élevée de C correspond à un grand effet de la couche de diffusion [98].

7. Modélisation de la cinétique d’adsorption du phénol sur le FPAC

L’étude cinétique d’adsorption du phénol sur les billes d’alginate de sodium encapsulant le FPAC a été effectuée en suivant le même protocole pour l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate encapsulant CPAC.

La figure 39 montre que la capacité d’adsorption augmente très rapidement au début du processus, puis devient de moins en moins rapide lorsque le temps d’agitation augmente. On remarque que la saturation des billes d’alginate- FPAC, traduite par l’obtention d’un palier, est atteinte au bout de 180 min de contact.

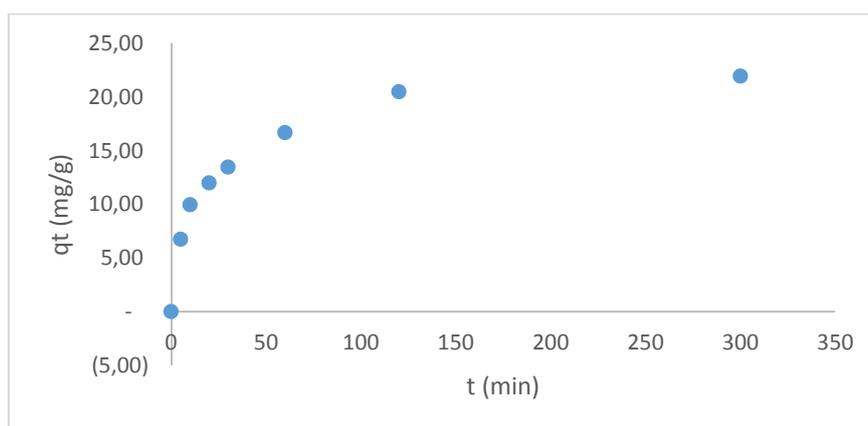


Figure 39 : Evolution de la capacité d’adsorption du phénol

L’étude cinétique a été modalisée par trois modèles cinétiques largement utilisés pour des études similaires : Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre, modèle de la cinétique de pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire.

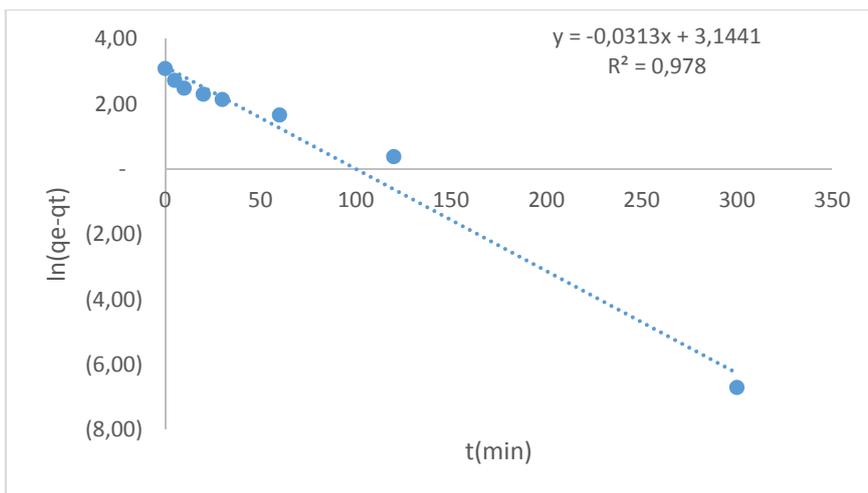


Figure 40 : Modèle cinétique « pseudo-premier ordre » appliqué à l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate-FPAC

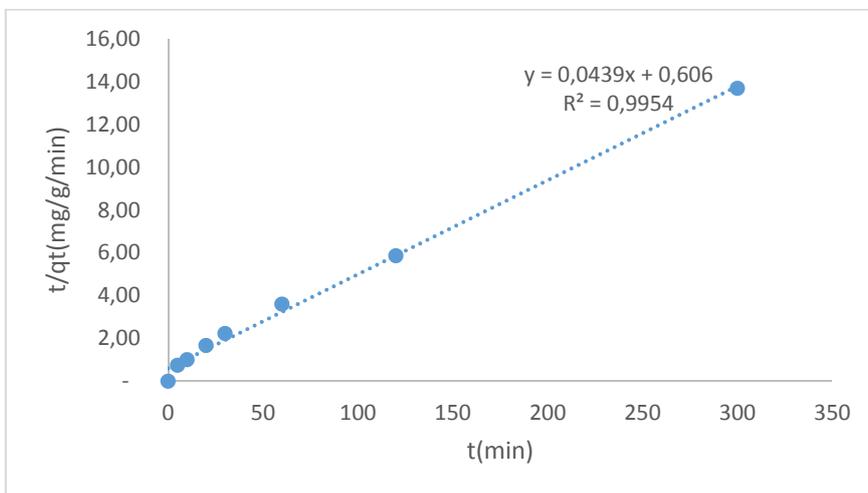


Figure 41 : Modèle cinétique « pseudo-second ordre » appliqué à l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate-FPAC

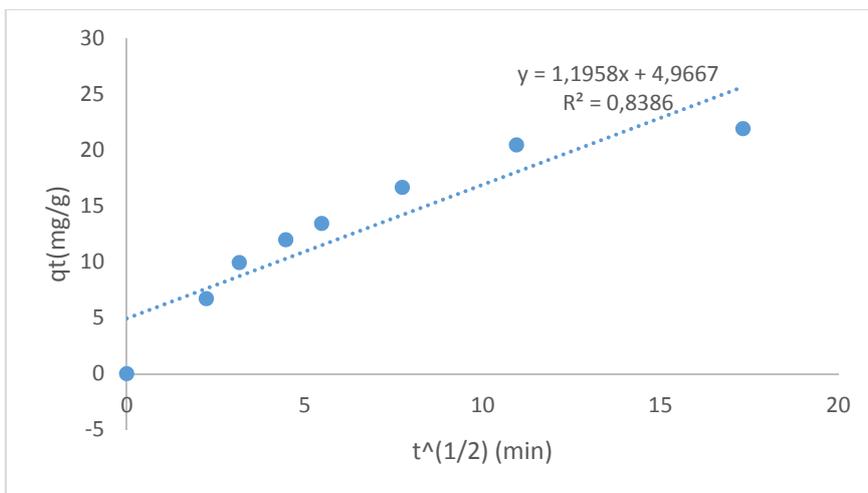


Figure 42 : Modèle cinétique «diffusion intraparticulaire » appliqué à l’adsorption du phénol sur les billes d’alginate-FPAC

Les trois modèles cinétiques précités ont été appliqués pour la modélisation de la cinétique d'adsorption.

Les paramètres obtenus à partir de la régression linéaire des différents modèles sont résumés dans tableau 7. En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que la cinétique d'adsorption du phénol par les billes d'alginate-FPAC est mieux décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Tableau 7: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné

Modèle	Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{sd} ordre			Diffusion intraparticulaire	
	k ₁ (mg/g.min)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (mg/g.min)	q _e (mg/g)	R ²	k _{int} (mg/g.min ^{1/2})	R ²
alginate-FPA calciné	0,072	23,19	0,978	0,003	22,77	0,995	1,1958	0,838

Le tableau 7 regroupe les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces trois courbes. Les résultats obtenus confirment que le modèle pseudo-second ordre est applicable pour décrire l'adsorption du phénol par les billes d'alginate encapsulant le FPAC. Le coefficient de corrélation est de l'ordre de 0,9954.

8. Etude de l'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes composites alginate FPAC

Dans cette partie, nous abordons l'étude de l'efficacité du charbon actif à base de feuilles de palmier pour épurer des solutions aqueuse contenant du 2-Nitrophénol.

Une série des essais d'adsorption du 2-Nitrophénol en batch ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles des isothermes du phénol avec différentes concentrations initiales en 2-Nitrophénol (10, 20, 25, 30, 35,40 et 50 mg/l).

La représentation graphique de la quantité de 2-Nitrophénol adsorbée (q_e) en fonction de la concertation à l'équilibre (C_e) donne une courbe dont l'allure correspond à l'adsorption en monocouche de type I sans palier strict.

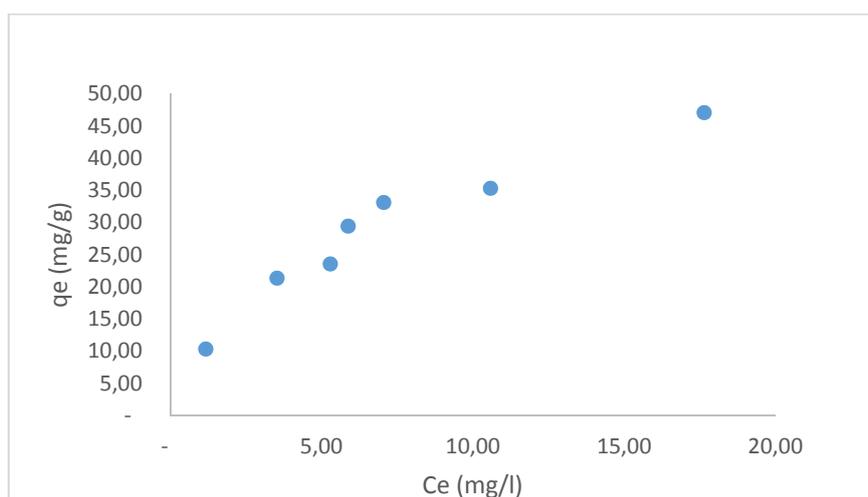


Figure 43 : Isotherme d'adsorption de 2-nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC

Les mêmes modèles des isothermes d'adsorption sont appliqués dans le cas du 2-nitrophénol, à savoir modèle de Freundlich, Langmuir et Temkin.

Les figures 44, 45 et 46 représentent les formes linéaires des trois modèles.

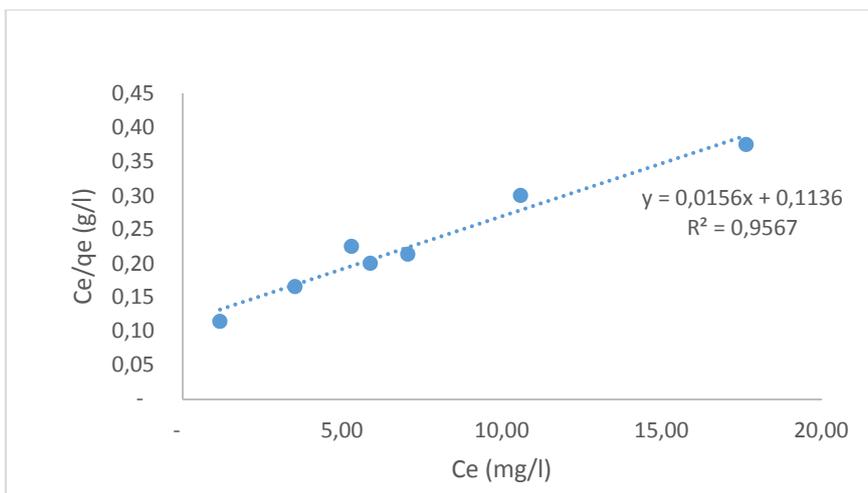


Figure 44 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’isotherme d’adsorption du 2-nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC.

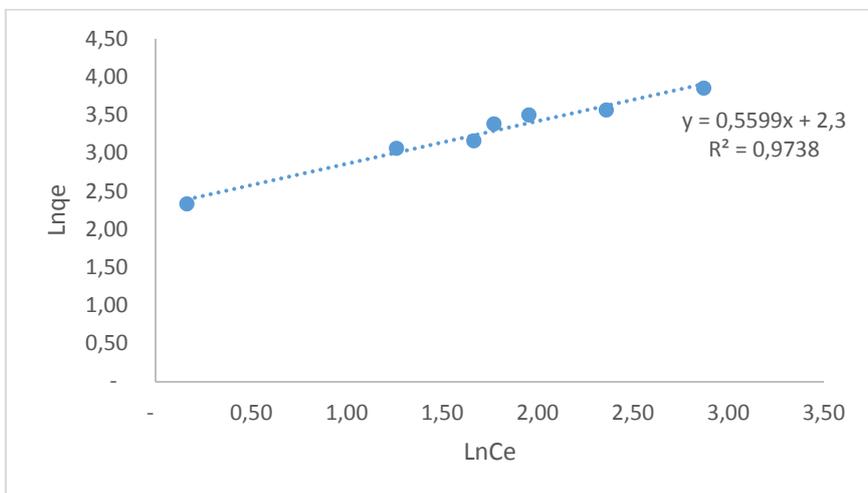


Figure 45 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l’isotherme d’adsorption du 2-nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC

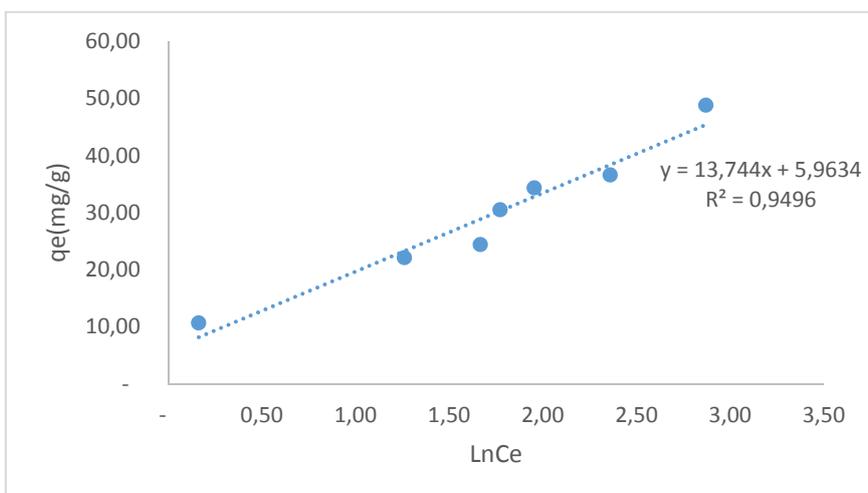


Figure 46 : Représentation linéaire du modèle de Temkin pour l’isotherme d’adsorption du 2-nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC.

Les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Les facteurs de corrélation des modèles issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du 2-nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC.

Modèle	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	KL	q _{max}	R ²	K _f	1/n	R ²	K _t	b	R ²
Valeur	0,137	64,103	0,956	9,974	0,559	0,974	1,543	13,744	0,950

D'après les valeurs des différents paramètres regroupés dans le tableau 8, il semble que le mécanisme de rétention des molécules du 2-Nitrophénol est mieux représenté par le modèle de Freundlich. Ce résultat est justifié par le coefficient de régression le plus élevé, par rapport aux autres modèles.

Pour le modèle de Freundlich, on constate que les valeurs du coefficient 1/n, s'indexent parfaitement avec les valeurs d'Hassler puisqu'elles sont comprises entre 0,2 et 0,8 [99], ce qui révèle un processus favorable à l'adsorption du 2-nitrophénol.

D'autre part, la valeur du facteur de séparation R_L compris entre 0 et 1, montre que l'adsorption de 2-nitrophénol sur les FPAC est favorable.

9. Application du plan d'expériences à l'adsorption du phénol par les billes alginate encapsulant le CPAC

Dans le but d'optimiser le procédé utilisé pour l'élimination du phénol, nous avons opté pour l'application d'un plan factoriel complet (PFC) à deux niveaux. Les facteurs étudiés sont des facteurs quantitatifs.

Les trois facteurs ainsi que leur domaine d'étude sont résumés dans le tableau 9.

Tableau 9: Facteurs et domaine de variation considérés pour le PFC

Facteurs	Unité	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)
X ₁ : Concentration en phénol	mg/l	20	500
X ₂ : pH	/	2	12
X ₃ : masse du CPA calciné	g	1	3

Le tableau 10 présente la matrice d'expériences planifiée par le plan factoriel complet pour les trois facteurs étudiés et la réponse Y qui représente la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre par unité de masse du CPA calciné pour chaque essai.

Tableau 10: Essais planifiés par le plan factoriel complet 2³

Essai n°	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			q _e (mg/g)
	C ₀ (mg/l)	pH	m _{CPP}	X ₁	X ₂	X ₃	
1	20	2	1	-1	-1	-1	12,28
2	500	2	1	1	-1	-1	144,74
3	20	12	1	-1	1	-1	1,75
4	500	12	1	1	1	-1	85,96
5	20	2	3	-1	-1	1	5,26
6	500	2	3	1	-1	1	66,96
7	20	12	3	-1	1	1	2,34
8	500	12	3	1	1	1	49,71
9	260	7	2	0	0	0	54,39
10	260	7	2	0	0	0	54,39

Modélisation mathématique

Le modèle prévu par le plan factoriel complet 2^3 est un polynôme du premier degré qui décrit la variation de la réponse (quantité de phénol adsorbée) en fonction des trois paramètres étudiés (C_0 , pH, m_{cp}) et éventuellement en fonction de leurs interactions.

Après application sur le logiciel JMP, le modèle mathématique s'écrit comme suit :

$$Y = 47,778 + 40,7175X_1 - 11,185X_2 - 15,0575X_3 - 7,8225X_1X_2 - 13,45X_1X_3 + 6,1425X_2X_3 + 4,24X_1X_2X_3$$

A partir des coefficients obtenus, la réponse estimée pour chaque point expérimental est calculée par le modèle et présentée sur la figure 47.

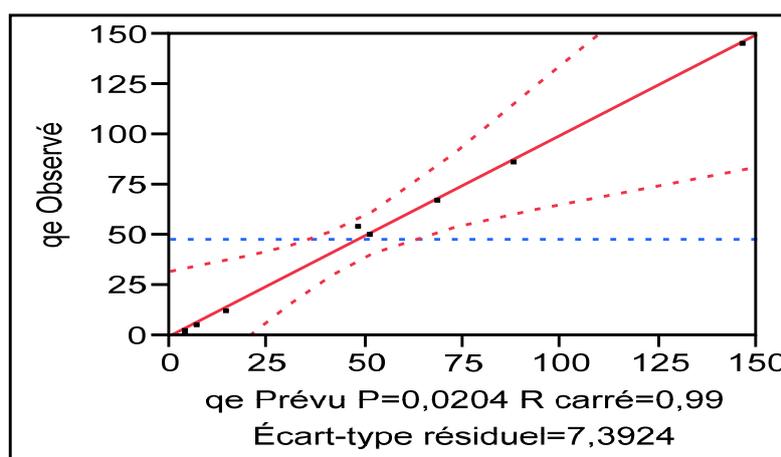


Figure 47 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées.

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à 0,994 et 0,973, respectivement, nous pouvons donc dire que le modèle mathématique est satisfaisant et accepté.

Significativité des coefficients du modèle (test de STUDENT)

Un facteur est dit significatif à 5% lorsque sa valeur de Student observée expérimentalement (t_{obs}) est supérieure ou égale à la valeur de Student critique (t_c) à un niveau de confiance de 95%.

D'après la table de Student, au seuil de risque $\alpha=0,05$ et un degré de liberté $N-P=10-8=2$, la valeur critique de Student est égale à 4,303.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Analyse des coefficients du modèle

Terme	Estimation des coefficients	Écart-type	Rapport t	Probabilité< t
Constante	47,778	2,337695	20,44	0,0024*
X_1	40,7175	2,613622	15,58	0,0041*
X_2	-11,185	2,613622	-4,28	0,0505
X_3	-15,0575	2,613622	-5,76	0,0288*
$X_1 * X_2$	-7,8225	2,613622	-2,99	0,0959
$X_1 * X_3$	-13,45	2,613622	-5,15	0,0357*
$X_2 * X_3$	6,1425	2,613622	2,35	0,1432
$X_1 * X_2 * X_3$	4,24	2,613622	1,62	0,2462

Un astérisque (*) est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs.

La comparaison du t_i de chaque coefficient estimé à $t_{critique}$ permet d'éliminer quatre coefficients non significatifs.

Après élimination des coefficients non significatifs ($a_2, a_{12}, a_{23}, a_{123}$), le modèle mathématique est devenu non satisfaisant ($R^2=, 0,889 ; R^2_{ajusté}=0,834$), du coup il a été procédé au remplacement (a_2, a_{12}) afin de rectifier les coefficients de détermination.

Le modèle ajusté sera donc exprimé comme suit :

$$Y = 47,778 + 40,7175X_1 - 11,185X_2 - 15,0575X_3 - 7,8225X_1X_2 - 13,45X_1X_3$$

Résumé de l'ajustement

$R^2=$ 0,970
 $R^2_{ajusté} =$ 0,932

Effet des facteurs

Le facteur le plus influent est la concentration initiale en phénol, puisque son coefficient est le plus élevé, suivi par la masse de CPA calciné et par le facteur pH qui présente le coefficient le plus bas en module.

Le facteur concentration initiale en phénol présente un effet positif sur la capacité d'adsorption (Y) puisque son coefficient est positif. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en phénol augmenterait la capacité d'adsorption sur le CPA calciné.

Les facteurs pH de la solution et masse de l'adsorbant présentent un effet négatif puisqu'ils possèdent tous les deux un coefficient négatif. Donc une augmentation du pH de la solution ou bien de la masse du biosorbant engendrerait une diminution de la capacité d'adsorption.

Interactions entre les facteurs

Le profil des interactions présenté dans la figure 48 montre l'effet de chaque facteur pour les niveaux haut et bas d'un autre facteur. Si les droites des effets ne sont pas parallèles, il y a une interaction significative. L'interaction est d'autant plus forte que les pentes des droites sont différentes.

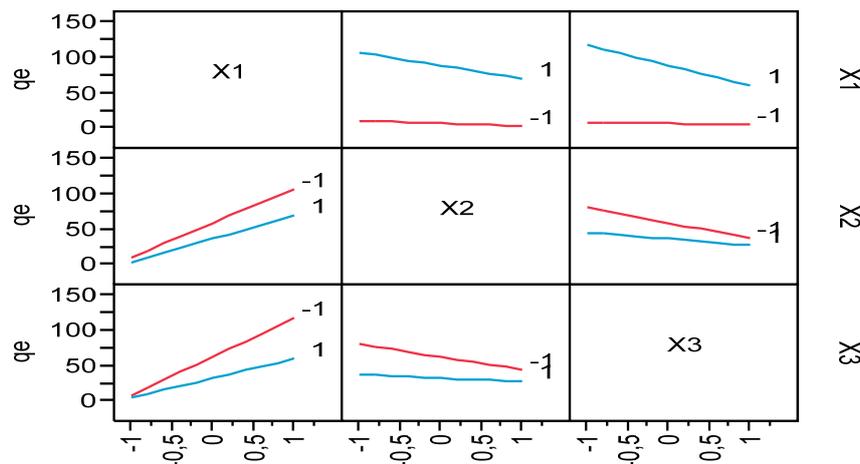


Figure 48 : Profil des interactions obtenu par le PFC appliqué à l'adsorption du phénol par les billes d'alginate-CPA calciné

Le profil des interactions confirme l'effet positif du facteur X1. En effet, les segments de droites donnant la réponse q_e en fonction de X1 présentent des pentes positives quel que soit le niveau

pris pour les deux autres facteurs donc plus la concentration initiale en phénol est élevée meilleure est l'adsorption. Par contre, les segments de droites obtenus pour les facteurs X2 et X3 sont de pentes négatives d'où l'effet négatif de ces deux facteurs sur la réponse. En effet, nous remarquons que la capacité d'adsorption est meilleure lorsque la quantité du bio-adsorbant est faible ou lorsque le pH de la solution est bas. Quant aux interactions, il est clair que les facteurs X1 et X3 présentent une interaction significative vu la différence entre les pentes des droites obtenues au niveau bas (en rouge) et au niveau haut (en bleu).

Analyse de la variance (Test de FISHER)

Le test de Fisher permet d'effectuer une analyse de la variance dans le but de valider ou non le modèle ajusté.

Les résultats de l'analyse de la variance obtenus par le logiciel sont résumés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Analyse de la variance pour le PFC de l'adsorption du phénol sur le CPA calciné

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F (F _{obs})	Probabilité P
Modèle	5	18014,731	3602,95	25,9691	0,0038*
Résidus	4	554,960	138,74		
Total	9	18569,69	/		

Lors de ce test, l'hypothèse H₀ est rejetée lorsque la valeur de F_{obs} est supérieure à celle déduite de la table de Fisher-Snedecor : F_{critique} = F (α, p-1, n-p) = F (0,05 ; 5 ; 4) = 6,256.

Comme (F_{obs} > F_{critique} et la probabilité (P = 0,0038) < 0,05), l'hypothèse H₀ est rejetée et donc notre modèle est valide.

Optimisation et fonction désirabilité (D)

Le profileur de prévision montré dans la figure 49 permet de déterminer les conditions opératoires optimales.

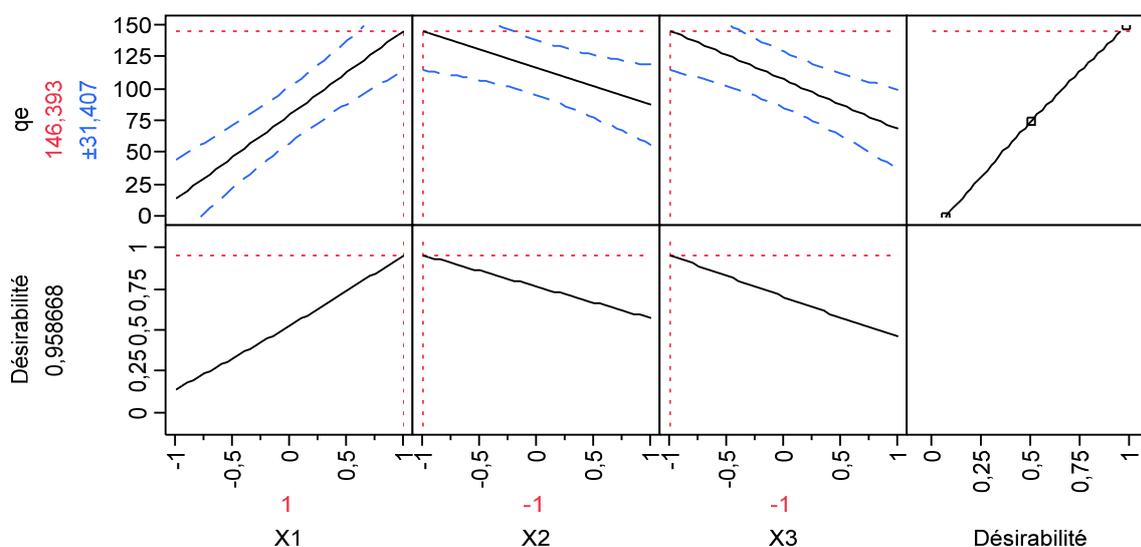


Figure 49 : Profileur de prévision et fonction désirabilité

D'après la figure 49, la quantité adsorbée maximale est de $146,393 \pm 31,407$ mg/g. Cette valeur correspondant à une désirabilité de 0,95 dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- Une concentration initiale en phénol de 500mg/l ;
- Un pH égal à 2 ;
- Une masse d'adsorbant égale à 1 g.

Une représentation spatiale (3D) de la réponse a été réalisée par le logiciel JMP8 pour mieux visualiser les résultats obtenus.

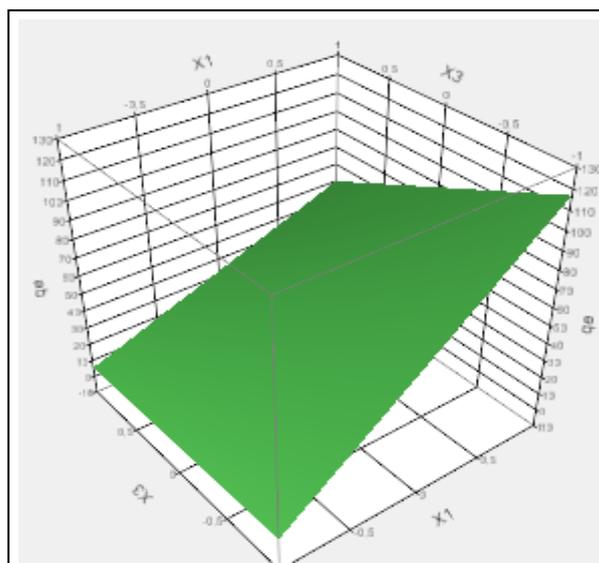


Figure 50 : Représentation spatiale de la quantité du phénol adsorbée en fonction de X_1 et X_3
 La figure 50 montre que la quantité du phénol adsorbée est maximale lorsque le facteur 1 est à son niveau haut (+1) et le facteur 3 à son niveau bas (-1).

10. Application d'un plan factoriel pour l'élimination du phénol sur les billes alginate encapsulant le FPAC

Afin de modéliser et optimiser l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné, nous avons là encore appliqué un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs.

Nous avons choisi les mêmes facteurs ainsi que les mêmes domaines de variation considérés dans l'étude de l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate- CPA calciné. Pour rappel, les niveaux de chaque facteur sont résumés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Facteurs et domaines de variation considérés pour le PFC appliqué à l'étude de l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné

Facteurs	Unité	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)
X 1 : Concentration en phénol	mg/l	20	500
X2 : pH	/	2	12
X3 : masse FPA calciné	g	1	3

Le nombre d'expériences à réaliser est égal à 2^3 donc huit expériences auxquelles sont ajoutés des essais au centre du domaine qui permettront de faire les analyses statistiques.

Le tableau 14 regroupe les essais planifiés par le plan factoriel complet 2^3 ainsi que la valeur de la réponse y (la quantité adsorbée q_e) pour chaque essai.

Tableau 14 : Résultats des essais du plan factoriel.

Essai	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			q_e (mg/g)
	C_0 (mg/l)	pH	m	X_1	X_2	X_3	
1	20	2	1	-1	-1	-1	12,28
2	500	2	1	1	-1	-1	121,93
3	20	12	1	-1	1	-1	3,51
4	500	12	1	1	1	-1	41,23
5	20	2	3	-1	-1	1	6,14
6	500	2	3	1	-1	1	63,45
7	20	12	3	-1	1	1	5,56
8	500	12	3	1	1	1	21,35
9	260	7	2	0	0	0	57,02
10	260	7	2	0	0	0	58,77

Modélisation mathématique

Après introduction des résultats dans le logiciel JMP, le modèle mathématique proposé en utilisant un plan simple d'ordre 1 peut s'écrire comme suit :

$$Y = 39,124 + 27,55875X_1 - 16,51875X_2 - 10,30625X_3 - 14,18125X_1X_2 - 9,28375X_1X_3 - 5,84875X_2X_3 + 3,80125X_1X_2X_3$$

Le modèle n'est pas valide à cause des coefficients de détermination faibles et nous avons donc utilisé un plan pour surfaces de réponse qui est le plan composite centré sur les faces (PCC). Ce dernier nécessite l'ajout de six expériences (points en étoile) en plus des huit essais du PFC déjà réalisés. Les essais en étoile ainsi que la réponse correspondante sont donnés dans le tableau 16.

Le modèle mathématique est un modèle d'ordre 2. Il est donné dans l'équation suivante :

$$Y = 60,999483 + 29,415X_1 - 14,662X_2 - 11,871X_3 - 14,18125 X_1X_2 - 9,28375X_1X_3 - 16,50172X_1^2 - 11,45672 X_2^2 + 1,7782759X_3^2 + 3,80125X_1 * X_2 * X_3.$$

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée par le modèle et présentée sur la figure 51.

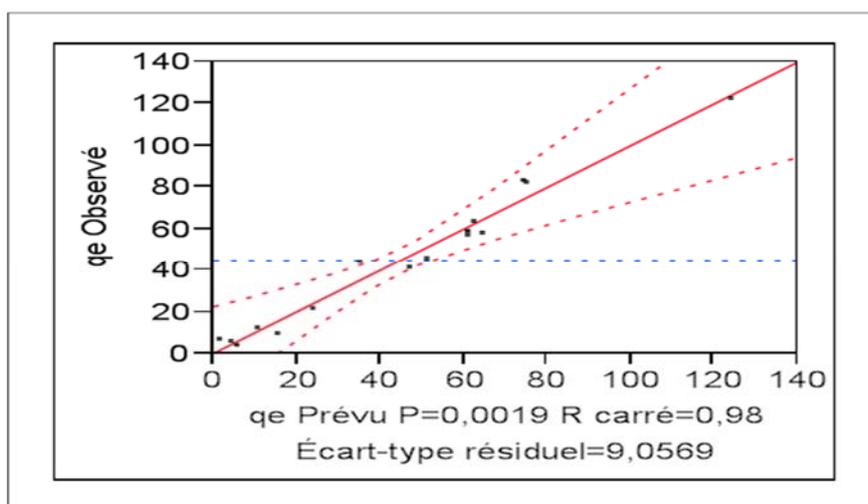


Figure 51 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées.

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égaux à 0,98 et 0,93 respectivement, nous pouvons donc dire que le modèle mathématique est satisfaisant et accepté.

Statistiques de la régression du modèle

La validité du modèle de la régression linéaire a été estimée par l'approche des points suivants

- ✓ Test de Student pour la significativité des coefficients du modèle.
- ✓ Test de Fisher pour la validation du modèle.
- ✓ Test de Student

Pour un niveau de signification α de 5% : $t_{critique} = t(\alpha/2; N-P) = t(0,025; 5) = 2,571$, avec :

N : nombre d'essais réalisés (16) ;

P : nombre de coefficients du modèle (11);

N-P : degré de liberté : $N-P = 16-11=5$.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Analyse des coefficients du modèle pour le PCC appliqué à l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné.

Terme	Estimation des coefficients	Ecart-type	Rapport t	Probabilité > t
Constante	60,999483	4,287807	14,23	<,0001*
C0	29,415	2,86403	10,27	0,0002*
pH	-14,662	2,86403	-5,12	0,0037*
M	-11,871	2,86403	-4,14	0,0090*
C0*pH	-14,18125	3,202083	-4,43	0,0068*
C0*m	-9,28375	3,202083	-2,9	0,0338*
pH*m	5,84875	3,202083	1,83	0,1273
C0*C0	-16,50172	5,577954	-2,96	0,0316*
pH*pH	-11,45672	5,577954	-2,05	0,0952
m*m	1,7782759	5,577954	0,32	0,7628
C0*pH*m	3,80125	3,202083	1,19	0,2885

Un astérisque (*) est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs.

La comparaison du $t_{\text{observé}}$ de chaque coefficient estimé à t_{critique} permet d'éliminer quatre coefficients non significatifs.

Le modèle ajusté sera donc exprimé comme suit :

$$Y = 61,403636 + 29,415X_1 - 14,662X_2 - 11,871X_3 - 14,18125 X_1X_2 - 9,28375X_1X_3 - 15,93591X_1X_1 + -10,89091 X_2X_2.$$

D'après le modèle ajusté, les trois facteurs étudiés ont un effet sur la réponse.

Profileur des interactions

Le profileur des interactions est donné dans la figure 52.

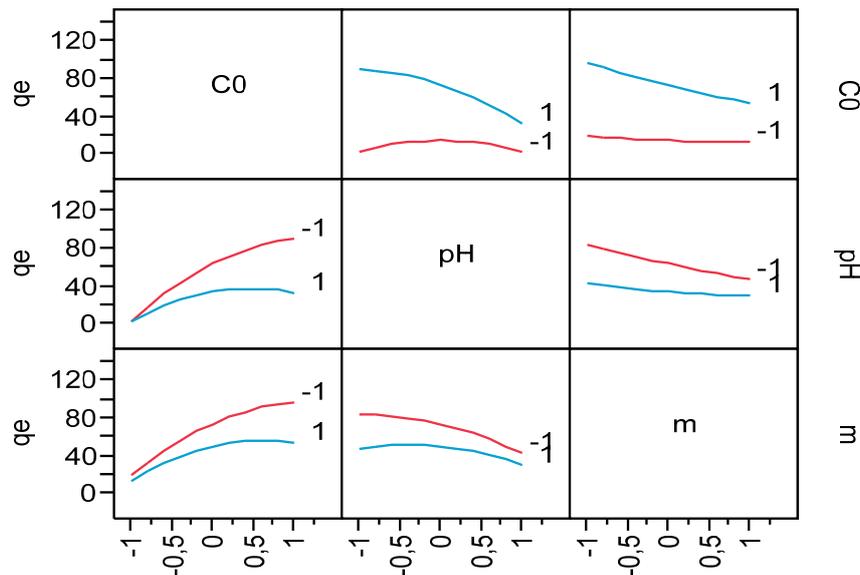


Figure 52 : Profileur des interactions entre les trois facteurs étudiés dans le PCC appliqué à l'étude de l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-FPA calciné.

Dans ce profil, il est clair que l'effet de la concentration en phénol est positif puisque la réponse augmente lorsque ce facteur augmente, à l'inverse des facteurs pH et masse du bio-adsorbant qui eux exercent un effet négatif sur la réponse puisque la réponse diminue lorsque ces facteurs augmentent.

A l'examen visuel de cette figure, on voit aussi qu'il y a une interaction importante entre la concentration en phénol et le pH de la solution montrant que l'effet de la concentration en phénol est plus élevé quand le pH de la solution est faible.

L'interaction entre la concentration en phénol et la masse de l'adsorbant est également considérable puisque l'effet de la concentration est plus marqué lorsque la masse du bio-adsorbant est plus faible.

L'interaction entre les facteurs pH et masse du bio-adsorbant est négligeable, d'ailleurs le test de Student a révélé que le coefficient pour cette interaction était non significatif.

Test de FISHER

L'analyse de la variance va se baser alors sur le tableau ANOVA ci-dessous dans une démarche de validation du modèle modifié.

Tableau 16: Analyse de la variance.

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	8	16514,305	2359,19	23,3661
Résidus	7	807,729	100,97	Prob. > F
Total	15	17322,034	/	0,0001*

Lorsque la valeur de F_{obs} est supérieure à $F_{critique}$ (celle déduite de la table de Fisher-Snedecor), l’hypothèse H_0 selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais est rejetée.

$$F_{critique} = F(\alpha, p-1, n-p) = F(0,05 ; 8 ; 7) = 3,73.$$

Comme $F_{obs} > F_{critique}$ et la probabilité $P = 0,0001 < 0,05$, il est possible de rejeter l’hypothèse H_0 . Par conséquent, notre modèle est validé.

Optimisation et fonction désirabilité (D)

- Fonction désirabilité

Le profileur de prévision qui permet d’estimer la meilleure désirabilité (proche de 1) correspondant à une réponse maximale obtenue dans les conditions opératoires optimales est donné dans la figure 53.

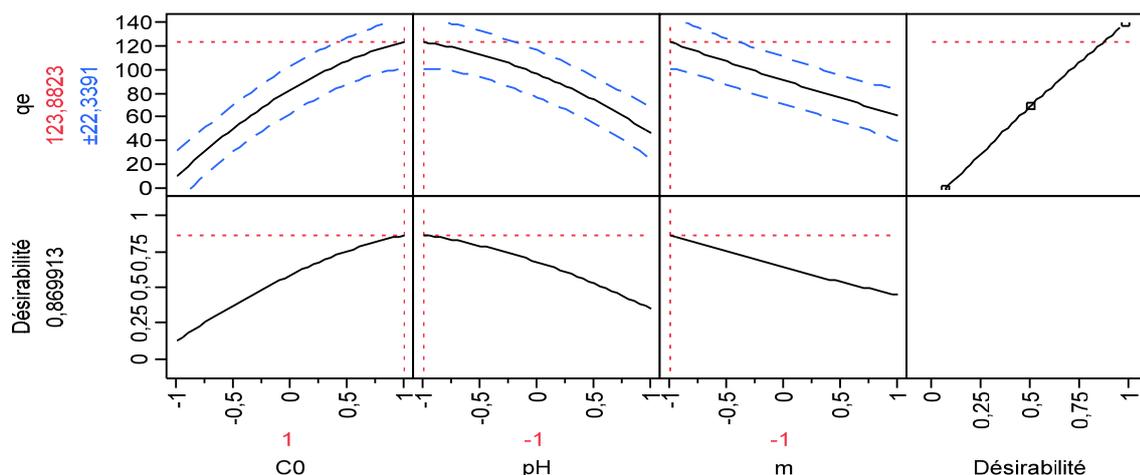


Figure 53 : Profileur de prévision

La figure 53 indique que la quantité maximale adsorbée est de 123,28mg/g.

Cette valeur correspondant à une désirabilité de 0,87 dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- Une concentration initiale en phénol de 500 mg/l ;
- Un pH égal à 2 ;
- Une masse d’adsorbant égale à 1 g.

L’application des plans d’expériences à l’étude de l’adsorption du phénol par les billes d’alginate-CPA calciné et par les billes d’alginate-FPA calciné a révélé que la capacité d’adsorption est maximale dans les mêmes conditions opératoires qui sont une concentration en phénol maximale, un pH faible et une concentration de biosorbant minimale, et cela dans les domaines d’études considérés.

Une représentation spatiale (3D) de la réponse a été réalisée par le logiciel JMP8 pour mieux visualiser les résultats obtenus.

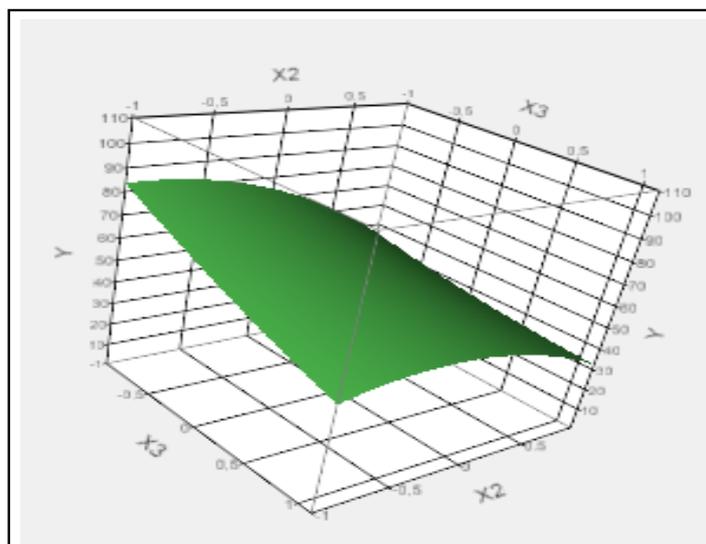


Figure 54 : Représentation spatiale des variations de la réponse en fonction de X₂ et X₃.

D’après la figure 54, on voit que la quantité de phénol adsorbée est à son maximum lorsque le facteur X₂ est à son niveau bas (-1) et le facteur X₃ à son niveau haut (+1).

11. Etude de l’adsorption compétitive du phénol et du 2-Nitrophénol sur les billes composites alginate-FPAC par application du plan d’expériences

Dans le but d’optimiser le procédé utilisé pour l’élimination compétitive de deux composés organiques : phénol et 2-Nitrophénol, nous avons eu recours à l’application d’un plan factoriel complet à deux niveaux. Les facteurs étudiés sont les mêmes facteurs étudiés dans l’adsorption monotone des deux composés organiques : pH, concentration en phénol, concentration en 2-Nitrophénol et la masse de l’adsorbant. Les quatre facteurs et leur domaine d’étude sont résumés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Domaine de variation des facteurs étudiés.

Facteurs	Unité	Niveau bas (-1)	Point du centre (0)	Niveau haut (+1)
Potentiel d’hydrogène (pH) X ₁	/	2	7	12
Concentration initiale du phénol (C _{0P}) X ₂	mg/l	20	260	500
Concentration initiale du nitrophénol (C _{0NP}) X ₃	mg/l		30	50
Masse de l’adsorbant (m) X ₄	g	1	2	3

Application du plan factoriel pour l’élimination du phénol sur les billes composites

En présence de trois facteurs, le nombre d’essais à réaliser pour un plan factoriel à deux niveaux est de 2³, c’est à dire 8 paramètres à déterminer.

Le Tableau 18 regroupe l’ensemble des essais à réaliser associés avec leurs réponses (rapport entre la quantité adsorbée du phénol et celle du 2-Nitrophénol : q_P/q_{NP}) pour les trois facteurs étudiés.

Tableau 18 : Résultats des essais du plan factoriel.

Essai	Coordonnées réelles				Coordonnées centrées réduites				La réponse Y
	pH	C _{0P} (mg/l)	C _{0NP} (mg/l)	m	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	q _P /q _{NP}
1	2	20	10	1	-1	-1	-1	-1	1,48
2	12	20	10	1	1	-1	-1	-1	2,59
3	2	500	10	1	-1	1	-1	-1	11,78
4	12	500	10	1	1	1	-1	-1	20,39
5	2	20	50	1	-1	-1	1	-1	0,25
6	12	20	50	1	1	-1	1	-1	0,07
7	2	500	50	1	-1	1	1	-1	2,91
8	12	500	50	1	1	1	1	-1	35,29
9	2	20	10	3	-1	-1	-1	1	1,88
10	12	20	10	3	1	-1	-1	1	1,88
11	2	500	10	3	-1	1	-1	1	20,40
12	12	500	10	3	1	1	-1	1	54,86
13	2	20	50	3	-1	-1	1	1	0,31
14	12	20	50	3	1	-1	1	1	0,36
15	2	500	50	3	-1	1	1	1	3,29
16	12	500	50	3	1	1	1	1	6,98
17	7	250	30	2	0	0	0	0	2,16
18	7	250	30	2	0	0	0	0	2,19

Analyse statistique

Pour une meilleure optimisation, nous allons nous servir des outils de l'étude de l'optimisation que le logiciel de traitement JMP 8 met à notre disposition.

Modélisation mathématique

Le modèle réalisé est un polynôme du premier degré qui décrit la variation de la réponse (quantité du phénol adsorbée) en fonction des quatre paramètres étudiés (pH, C_{0P}, C_{0NP}, m_{FAP}).

En présence de quatre facteurs, le modèle de la réponse est exprimé par la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4$$

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et présentée par le modèle sur la figure 55.

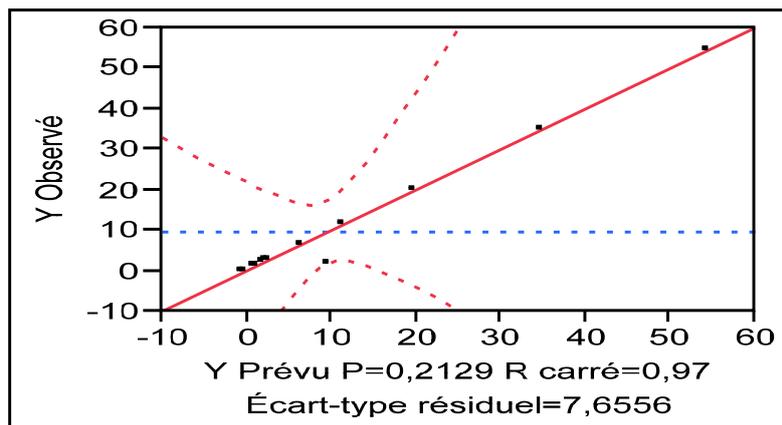


Figure 55 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées.

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à 0,95 et 0,91 respectivement, nous pouvons donc dire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

Statistiques de la régression du modèle

La validité du modèle de la régression linéaire a été estimée par l'approche des points suivants :

- ✓ Test de Student pour la significativité des coefficients du modèle.
- ✓ Test de Fisher pour la validation du modèle.

Test de Student

Pour un niveau de signification α de 5% : $t_c = t_{(\alpha/2; N-P)} = t_{(0,025; 3)} = 3,182$, avec :

N : nombre d'essais réalisés (18) ;

P : nombre de coefficients du modèle (15);

N-P : degré de liberté : $N-P = 18-15=3$.

Les résultats de l'analyse des coefficients sont regroupés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Analyse des coefficients du modèle.

Terme	Estimation des coefficients	Ecart-type	Rapport t	Probabilité > t
Constante	9,3927778	1,804448	5,21	0,0350*
X ₁	5,0075	1,913906	2,62	0,1203
X ₂	9,1925	1,913906	4,8	0,0407*
X ₃	-4,1125	1,913906	-2,15	0,1647
X ₄	0,95	1,913906	0,5	0,6688
X ₁ *X ₂	4,885	1,913906	2,55	0,1253
X ₁ *X ₃	-0,515	1,913906	-0,27	0,8131
X ₁ *X ₄	-0,2325	1,913906	-0,12	0,9144
X ₂ *X ₃	-3,2575	1,913906	-1,7	0,2309
X ₂ *X ₄	0,945	1,913906	0,49	0,6704
X ₃ *X ₄	-4,3975	1,913906	-2,3	0,1484
X ₁ *X ₂ *X ₃	-0,36	1,913906	-0,19	0,8682
X ₁ *X ₃ *X ₄	-3,325	1,913906	-1,74	0,2245
X ₁ *X ₂ *X ₄	-0,1225	1,913906	-0,06	0,9548
X ₂ *X ₃ *X ₄	-4,48	1,913906	-2,34	0,1441
X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₄	-3,4925	1,913906	-1,82	0,2096

Après élimination des coefficients non significatifs un par un, l'équation de la réponse sera donc exprimée comme suit :

$$Y (q_p/q_{NP}) = 9,3927778 + 5X_1 + 9.19X_2 - 4.11X_3 + 4.88X_1X_2 - 3.25X_2X_3 - 4.39X_3X_4 - 4.48X_2X_3X_4 - 3.32X_1X_3X_4 - 3.49X_1X_2X_3X_4.$$

Une représentation graphique des interactions est donnée sur la figure suivante :

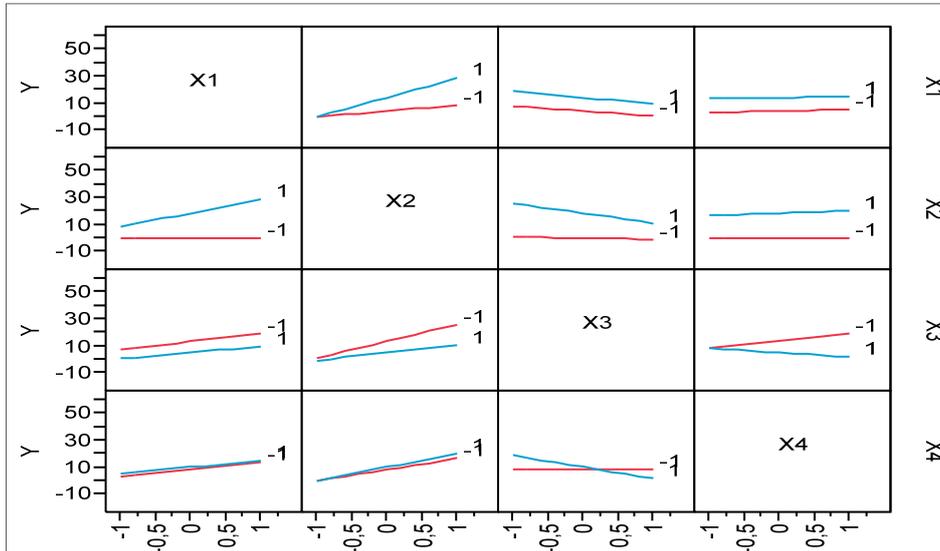


Figure 56 : Profiler des interactions entre les quatre facteurs étudiés.

Le profil des interactions représenté dans la figure 56 illustre l'effet de chaque facteur sur la réponse Y, pour les niveaux haut et bas d'un autre facteur.

Les pentes des droites renseignent sur la présence ou non d'une interaction. Si les droites des effets sont parallèles, alors il n'existe pas d'interaction entre les deux facteurs considérés. Si non, il y a présence d'interaction, cette dernière est d'autant plus forte que les pentes des droites sont différentes.

Le diagramme des interactions pour le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ indique l'effet d'un facteur au niveau bas et haut d'un autre facteur. L'étude de leur interaction (figure 57) permet de préciser que trois effets d'interaction de premier ordre sont significatifs X_1X_2 , X_2X_3 , X_3X_4 .

L'interaction entre la concentration en phénol et celle en 2-Nitrophénol (X_2X_3) et l'interaction entre la concentration en biosorbant et la concentration en 2-Nitrophénol (X_3X_4), avec des coefficients de valeur négatifs. Cela signifie que :

- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ diminue avec la concentration en 2-Nitrophénol lorsque la concentration en phénol est élevée, ce qui prouve que l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA est favorisée en présence de concentrations élevées en phénol, par contre les faibles concentrations en phénol n'ont aucun effet sur la réponse ;
- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ augmente avec la concentration en phénol lorsque la concentration en 2-Nitrophénol est faible, par contre il n'y a aucun effet sur la réponse pour les grandes valeurs de cette dernière, ce qui prouve que l'adsorption du phénol n'est pas influencée par le 2-Nitrophénol ;
- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ augmente avec la concentration du biosorbant pour les grandes concentrations en phénol et les faibles concentrations en 2-Nitrophénol ;

- Le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ reste constant en fonction de la concentration du biosorbant pour les faibles concentrations en phénol et les grandes concentrations en 2-Nitrophénol.

En outre, la valeur positive du coefficient d'interaction entre la concentration du phénol et le pH (X_1X_2) signifie que pour une concentration du phénol élevée mène à une augmentation du rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$.

Tous les autres effets d'interaction négligeables sont présentés dans le profil par deux lignes en parallèle ou superposées.

Test de FISHER

Dans la démarche de validation du modèle modifié, l'analyse statistique des résultats obtenus va alors se baser sur le tableau ANOVA ci-dessous :

Tableau 20: Analyse de la variance.

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	3614,1648	240,944	4,1111
Résidus	8	117,2172	58,609	Prob. > F
Total	17	3731,382	/	0,2129

$F_{\text{critique}} = F(\alpha, 1, n-p) = F(0,05 ; 9 ; 8) = 3,39$.

Comme $F_{\text{obs}} > F_{\text{critique}}$, l'hypothèse H_0 est rejetée selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais. Et par conséquent, le modèle est valide.

Optimisation et Fonction désirabilité

Dans le but de déterminer l'optimum de la réponse, une représentation spatiale des variations de la réponse en fonction des facteurs X_1 , X_2 est donnée dans la figure 58.

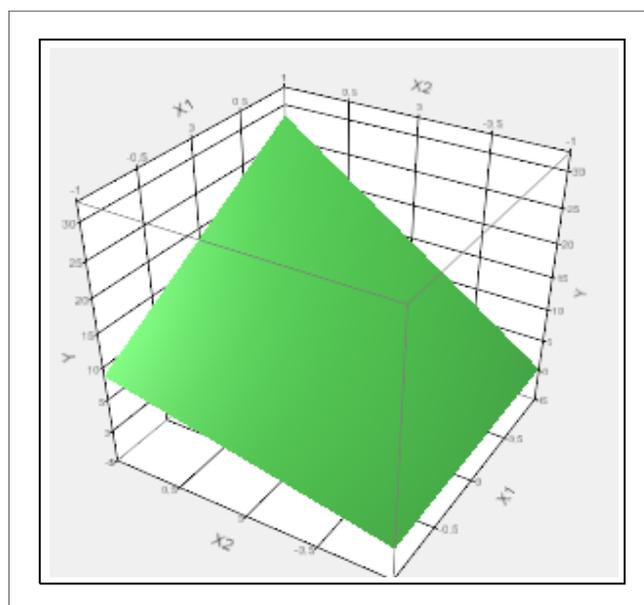


Figure 57 : Représentation spatiale des variations de la réponse en fonction de X_1 et X_2 .

D'après la figure 57, il semble clair que la réponse est à son maximum aux points optimum : $X_1 = +1$ et $X_2 = +1$. Dans le but de confirmer ce résultat, on a utilisé la fonction de désirabilité représentée par le profileur de prévision :

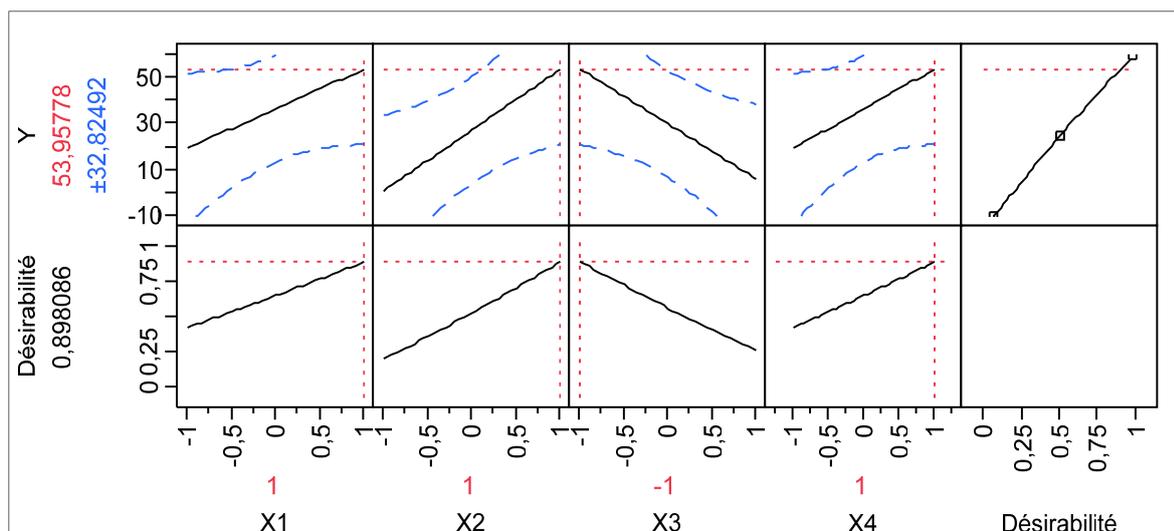


Figure 58 : Profileur de prévision.

D'après la figure 58, on remarque que le rapport $q_{\text{phénol}}/q_{2\text{NP}}$ maximal est de 53.95778 ± 32.82492 avec une désirabilité de 0,898.

Ce maximum est obtenu pour les valeurs des paramètres suivantes :

- Un pH égal à 12;
- Une concentration en phénol de 500 mg/l ;
- Une concentration en 2-Nitrophénol de 10 mg/l ;
- Une masse d'adsorbant de 3g.

12. Adsorption en continu du phénol sur les billes d'alginate FPAC

L'adsorption conventionnelle dite en batch est largement utilisée à l'échelle du laboratoire pour évaluer la capacité d'adsorption des matériaux et pour obtenir des données à partir des études cinétiques à extrapoler dans des études à grande échelle, mais la quantité d'eau usée traitée est faible et ne permet pas d'avoir des informations suffisantes pour passer à l'échelle industrielle.

Par contre, le système d'adsorption en lit fixe permet de faire l'étude en temps réel et de traiter des volumes importants d'eaux usées. De plus c'est un procédé facile et moins onéreux [63].

Après avoir étudié l'élimination du phénol en réacteur discontinu, nous nous sommes intéressés dans cette partie à présenter et discuter les résultats d'adsorption phénol sur le composite alginate-feuille de palmier en lit fixe.

Lors de l'adsorption en lit fixe, la solution appauvrie en phénol est prélevée puis analysée. Ces mesures permettent d'établir la courbe de percée afin d'obtenir la capacité d'adsorption en mg de phénol par gramme d'adsorbant. La figure 59 est un exemple de courbe de percée obtenue.

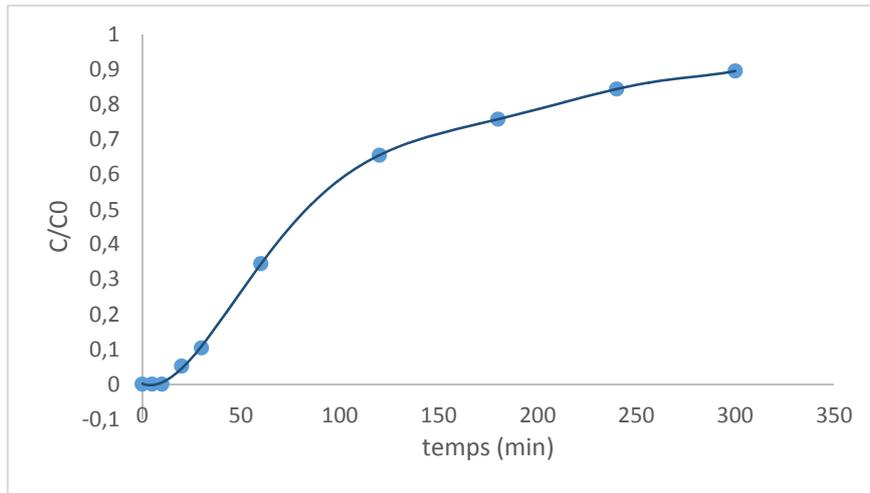


Figure 59 : Courbe de percée avec des billes d’alginate – palmier. Conditions : C₀=50 mg/l ; H= 12.5 cm ; Q= 5ml/min; m=0.5 g

A partir de ces résultats, plusieurs grandeurs peuvent être déduites par des simples calculs tels que :

$$V_s = Q \cdot t_s$$

Avec :

V_s : Volume de saturation, correspond au temps de saturation (l)

t_s : temps de séjours (min)

Q : débit d’alimentation (ml/min)

La surface au-dessous de la courbe de percée, peut être obtenue en intégrant la concentration adsorbée C_{ads} en fonction du temps. La quantité totale du phénol adsorbée q_(tot) dans la colonne pour une concentration et un débit donnés, est calculée à partir de la relation suivante :

$$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_s} C_{ads} dt$$

$$C_{ads} = C_0 - C$$

Avec :

C₀ : la concentration d’alimentation (mg/l)

C : la concentration instantanée à la sortie la colonne (mg/l)

On peut également déterminer la quantité totale du phénol introduite dans la colonne par la relation suivante :

$$m_{tot} = C_0 \cdot Q \cdot t_s$$

L’équation exprime la quantité du phénol adsorbée à l’équilibre (q_{éq})

$$q_{éq} = \frac{q_{tot}}{X}$$

X : masse d’absorbant présente dans la colonne (g)

Donc, la concentration du phénol non adsorbée à l’équilibre est donnée par :

$$C_{\text{éq}} = \frac{m_{\text{tot}} - q_{\text{tot}}}{V_s}$$

Le tableau 21 suivant récapitule les valeurs de chaque grandeur :

Tableau 21: Récapitulatif des caractéristiques de la courbe de percée

$C_0(\text{mg/l})$	$t_{\text{tot}}(\text{mn})$	$V_s(\text{l})$	$q_{\text{tot}}(\text{mg})$	$m_{\text{tot}}(\text{mg})$	$q_{\text{éq}}(\text{mg/g})$	$C_{\text{éq}}(\text{mg/l})$
50	300	1,5	30,78	75	61,57	29,47

Modélisation de la courbe de percé

Le design et la conception des colonnes d’adsorption exigent le développement d’un modèle permettant une bonne description mathématique de la dynamique de la colonne de sorption.

Dans cette étude, pour décrire le comportement de la colonne en lit fixe et l’extrapoler pour des applications industrielles, plusieurs modèles sont cités en littérature mais seulement trois modèles mathématiques, Thomas, Adam Bohart et Yoon-Nelson ont été utilisés pour identifier le meilleur modèle pour la prédiction du comportement dynamique de la colonne. Le modèle le mieux adapté qui répondait aux conditions expérimentales a été déterminé par la valeur du coefficient de corrélation R^2 .

Les résultats de la modélisation sont représentés sur les figures 61,61 et 62 et le tableau 22.

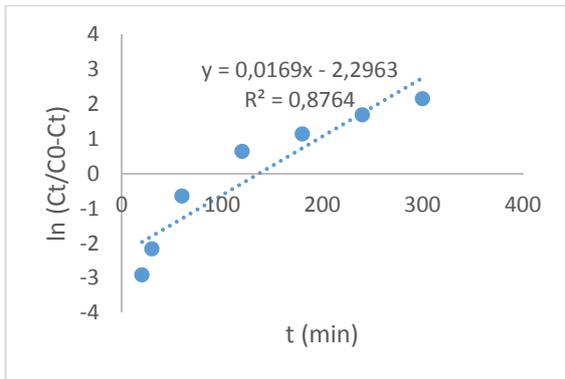


Figure 60 : Modèle de Yoon Nelson

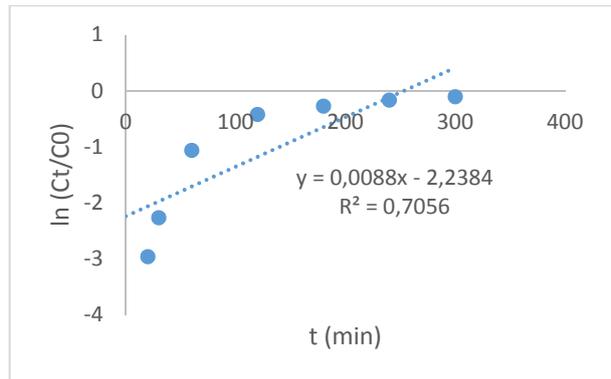


Figure 61 : Modèle Adam-Bohart

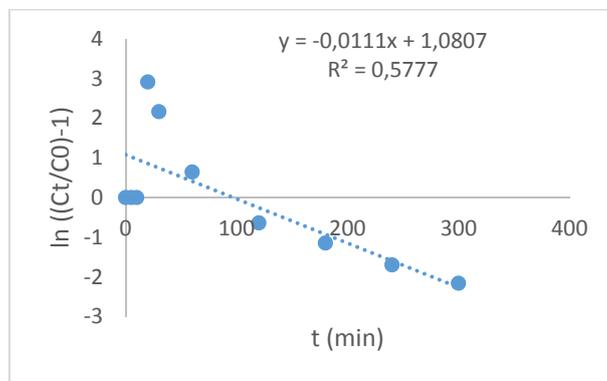


Figure 62 : Modèle de Thomas

Tableau 22 : Paramètres des modèles d'adsorption sur colonne du phénol sur les billes d'alginate FPAC

Modèle	Thomas			Yoon Nelson			Adams-Bohart	
Paramètre	K_{th} (ml/min mg)	q_e (mg/g)	R^2	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	K_A (l/mg/h)	R^2
FPAC	0,2	54,35	0,87	0,0169	135,87	0,57	0,01	0,7

La modélisation des résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur les billes composites a été étudiée en utilisant les modèles d'Adam-Bohart, de Thomas et de Yoon-Nelson. Le modèle de Yoon-Nelson a été utilisé avec succès pour prédire la courbe de percé, indiquant qu'il est très bien adapté à la conception de la colonne utilisée dans cette étude avec un coefficient pouvant atteindre la valeur de 0,87, la même observation a été présentée par Amin M.T & al [100].

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était le développement de nouveaux biomatériaux innovants et originaux, peu coûteux, efficaces, dont la source est un produit naturel, capables de réduire considérablement les polluants organiques dans les effluents. L'efficacité de ces matériaux dans les processus de dépollution connaît un grand succès mais leur utilisation reste quelques fois limitée, car la récupération de ces matériaux sous forme de poudre ou de petites particules chargées en polluant s'avère très difficile du fait de leur dispersion dans les effluents lors du traitement.

Les adsorbantes sont constituées soit de poudre seule ou une matrice encapsulées avec de l'alginate de calcium, un polymère naturel pour la formulation de billes composites. La formulation de billes est l'un des points importants de ce travail. Les billes composites ainsi préparées pourraient être séparées facilement de l'effluent à traiter, réduisant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires. Leur encapsulation au sein d'un biopolymère pour la formulation des billes permet de pallier au problème de dispersion tout en conservant leurs propriétés d'adsorption.

Dans cette étude le cône de pin et la feuille de palmier ont été utilisés comme biosorbants pour l'élimination de polluants organiques modèles : le phénol et le 2- Nitrophénol. Les différents matériaux qui en découleront vont servir d'adsorbants dans deux processus d'adsorption : le processus continu et le processus batch.

Une étude comparative a été réalisée entre deux types d'activations du cône de pin en poudre (calcination et chimique suivi par une calcination).

Les résultats ont montré qu'un prétraitement avec calcination du cône de pin permettait de réduire considérablement la quantité du biosorbants considérée et de diminuer la concentration du phénol en solution mais la capacité d'adsorption maximale obtenue par le modèle de Langmuir reste faible, de l'ordre de 52,631 mg.g⁻¹. Afin d'améliorer la performance du biosorbant, l'étape de l'activation chimique à l'acide sulfurique est ajoutée au premier prétraitement, ce qui a permis d'augmenter la capacité d'adsorption (q_{\max} de Langmuir est de 83,333 mg.g⁻¹).

Pour atteindre notre objectif, nous avons optimisé d'une part les propriétés adsorbantes des matériaux précurseurs qui sont: le charbon actif synthétisé à partir de cônes de pin et des feuilles de palmier traités avec l'acide sulfurique H₂SO₄ à 40% et calcinés à 500°C pendant 2 heures en étudiant l'élimination du phénol et d'autre part, nous avons synthétisé des matériaux composites par encapsulation dans un gel d'alginate de tous les matériaux précurseurs cités précédemment. Ces derniers ont été testés dans l'élimination des mêmes polluants. L'étude de l'élimination du phénol et du 2-Nitrophénol a été effectuée en réacteur discontinu (batch), puis en lit fixe pour l'élimination du phénol.

Ces biosorbants préparés en poudre ont été caractérisés par différents techniques physico-chimiques d'analyse afin de connaître leurs propriétés. Les caractéristiques examinées sont le pH de charge nulle, la visualisation à l'aide du microscope électronique à balayage de la morphologie des poudres et de billes d'alginate et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

En ce qui concerne l'adsorption du phénol sur les billes d'alginate-CPAP, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à sélectionner le meilleur rapport volumique billes d'alginate de calcium contenant le cône de pin /solution de phénol (1/10 ou 2/10) utilisé pour l'élimination du phénol.

Les cinétiques d'adsorption du phénol pour les deux rapports ont permis de conclure que la capacité d'adsorption du phénol est plus importante pour un rapport de 2/10 que pour un rapport de 1/10.

La modélisation de la cinétique d'adsorption sur les billes composites alginate-CPAC et FPAC avec un rapport volumique de 2/10 en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire a permis de déduire que dans les deux cas étudiés, les courbes expérimentales sont globalement bien décrites par une équation de pseudo-second ordre.

La modélisation de l'isotherme d'adsorption en appliquant les modèles Freundlich, Langmuir et Temkin a permis de déduire que le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du phénol sur les billes composites alginate- FPAC.

L'étude de l'influence de quelques facteurs : la concentration en polluant, la masse de l'adsorbant et le pH sur la capacité d'adsorption du phénol sur les billes composites alginate-CPA et alginate-FPA nous ont permis de conclure les points suivants :

- La capacité d'adsorption du phénol par les billes alginate-CPAP est inversement proportionnelle à la masse de CP immobilisée ;
- L'adsorption du phénol sur les billes d'alginate encapsulant les deux biosorbants est favorisée aux pH acides ;
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en phénol.

Le plan d'expérience a identifié une capacité d'adsorption maximale sur les billes d'alginate-CPA de 146,39mg/g et une capacité d'adsorption maximale sur les billes d'alginate-FPA 123,28 mg/g obtenues pour les conditions opératoires suivantes :

- Une concentration en phénol de 500 mg/l ;
- Une concentration en biosorbant de 1g/l ;
- Un pH =2.

Les résultats obtenus, lors des essais d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes FPAC en mono-système a montré que l'isotherme d'adsorption est de types L et la modélisation des isothermes d'adsorption en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin a permis de déduire que ces trois modèles représentent parfaitement le phénomène d'adsorption.

L'étude de la biosorption du phénol sur les billes d'alginate encapsulant les feuilles de palmier (FPA) en mode continu, nous a permis d'obtenir un rendement d'élimination de 90,60% pour une concentration de 50 mg/l en lit fixe pour un débit de 5 ml/min et une masse de 0,5g.

L'application du plan d'expérience à l'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol en binaire a permis de déterminer les effets des facteurs considérés sur la réponse ainsi que leurs éventuelles interactions. Cette méthode a permis également de modéliser nos résultats expérimentaux et d'optimiser la réponse du système.

Les essais d'adsorption compétitive du phénol et du 2-Nitrophénol, effectués en mode batch, ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par ces paramètres.

Les conditions optimales sont :

- Un pH égal à 12;
- Une concentration en phénol de 500 mg/l ;
- Une concentration en 2-Nitrophénol de 10 mg/l ;
- Une masse d'adsorbant de 3g.

A travers le travail effectué, la faisabilité d'un procédé basé sur l'utilisation des matériaux composites renouvelables d'origine naturel pour l'élimination de composés organiques a été approuvée. L'adsorption sélective de composés de natures différentes permet d'envisager le traitement d'effluents complexes. Cependant, certains aspects doivent être intégrés pour valider ces matériaux et leurs usages dans le traitement des eaux. Pour cela nous proposons les perspectives suivantes :

- Mener des études avec ces matériaux composites dans des systèmes binaires ou ternaires ;
- Utiliser ces matériaux pour l'élimination d'autres polluants, organiques comme les produits pharmaceutiques et inorganiques telle que les métaux lourds, et par la suite travailler sur une eau réelle provenant de l'industrie ;
- Mettre à profit le caractère magnétique du matériau dépolluant pour le récupérer en fin d'opération diminuant ainsi les coûts d'extraction et la formation de déchets secondaires ;
- Envisager d'autres configurations des colonnes d'adsorption à lit fixe fluidisé.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Meroufel-Zenasni, B. 2018. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dates, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.
- [2] Ali, A., Saeed, K. Phenol removal from aqueous medium using chemically modified banana peels as low-cost adsorbent, *Desal. Wat. Treat.* 2016, vol.57, pp.1124–1125.
- [3] Ali, O., Namane, A.K., Hellal, A. Use and recycling of Ca-alginate biocatalyst for removal of phenol from wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, vol.19, pp.1384–1390.
- [4] Burghoff, B., de Haan, A.B. Liquid–liquid equilibrium study of phenol extraction with Cyanex 923. *Sep. Sci. Technol.* 2009, vol.44, pp.1753–1771.
- [5] Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.P., Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Eng.* 2010, vol.157 (2–3), pp.348–356.
- [6] Zhao, L. 2016. Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, Thèse de Doctorat, Université de Limoges.
- [7] Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., Darragi, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2012, vol. A.403, pp. 69-78.
- [8] Bierhalz, A.C.K., da Silva, M.A., Braga, M.E.M., Sousa, H.J.C., and Kieckbusch, T.G. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT - Food Sci. Technol.* 2014, vol.57, pp. 494–501.
- [9] Sahel, M., Ferrando-Dusart, O. Adsorption dynamique en phase liquide sur Charbon Actif : comparaison et simplification de différents modèles, *Revue des Sciences de l'Eau.* 1993, vol.6(1), pp. 63-80.
- [10] Goupy, J., Introduction aux plans d'expériences. 2001.
- [11] Gupta, S., Babu, B.V. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chem. Eng.* 2009, vol.150, pp. 352-365.
- [12] Gadd, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol and Biotechnol.* 2009, vol.84, pp.13-28.

- [13] Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 2005, vol. 30, pp. 38-70.
- [14] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biores. Technol.* 2006, vol. 97, pp.1061- 1085.
- [15] Fourest, E., Volesky, B. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Env. Sci and Technol.* 1996, vol. 30, pp. 277-282.
- [16] McKay, G., 1996. *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*. Ed. : CRC. Press, Boca Raton, USA, 186 p.
- [17] Bertrand, S. 2011. *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental*, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, France.
- [18] Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chem. Eng. J.* 2010, vol.157, pp.277-296.
- [19] Otero, M., Rozada, F., Moran, A., Calvo, L.F., Garcia, A.I. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. *Desal*, 2009, vol. 239, pp.46-57.
- [20] Fiset, J.F., Blais, J.F., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2000, vol.13, pp.325-349.
- [21] Garcia-Gomez, C., Carbonell, G., Tarazona, J.V. Binding of cadmium on raw paper pulp. Relationship between temperature and sorption kinetics. *Chemosphere*, 2002, vol. 49, pp.533-538.
- [22] Zavvar Mousavi, H., Hosseinifar, A., Vahdat, H., Jahed, V. Removal of Cu(II) from wastewater by waste tire rubber ash. *J. Serb Chem, Society*, 2010, vol.75, pp. 845-853.
- [23] Moebus, K., Siepmann J., R., Bodmeier. Alginate-ploxamer microparticles for controlled drug delivery to mucosal tissue, *Eur. J .Pharm. Biopharm.* 2009, vol.72 (1), p. 42-53.
- [24] Wikstrom, J., Elomaa, M., Syvajarvi, H., Kuokkanen, J., Yliperttula, M., Honkakoski P., and A., Urtti. Alginate-based micro encapsulation of retinal pigment epithelial cell line for cell therapy, *Biomaterials*. 2008, vol.29 (7), p. 869-876.
- [25] Li, J., Jiang, Z., Wu, H., Long, L., Jiang Y., and Zhang, L. Improving the recycling and storage stability of enzyme by encapsulation in mesoporous CaCO₃-alginate composite gel, *Compos. Sci. Technol.* 2009 vol.69 (3-4) p. 539-544.

- [26] Gillon, F. 1997. Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques, Thèse de doctorat, Université de Lille.
- [27] Ali, O. 2016. Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans l'alginate de calcium en modes batch et continu, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [28] Goupy. J., Les plans d'expériences. Revue Modulad, Numéro 34 (2006).
- [29] González, A.G. Two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: a tutorial digest illustrated by case studies. *Analytica chimica acta*, 1998, vol.360(1), pp. 227-241.
- [30] Tinsson, W. Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. Vol.67.2010 : Springer Science & Business Media.
- [31] Goupy. J., Plans d'expériences pour surfaces de réponse. 1999 : Dunod.
- [32] Wang, J., Wan, W. Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, vol.34(3), pp. 1253-1259.
- [33] Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., Taitai, A. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol.258, pp. 4402–4410.
- [34] Vera Candiotti, L., De Zan, M.M., Cámara, M.S., Goicoechea, H.C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, 2014, vol.124, pp.123–138.
- [35] Tchakala, I., Moctar, B.L., Djaneye-Boundjou, G., Doni, K.S., Nambo, P. Optimisation du procédé de préparation des charbons actifs par voie chimique à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. *Inter. J. Bio. Chem. Sci*, 2012, vol. 6(1), pp. 461-478.
- [36] Kumar, A., Jena, H.M. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *J. Clean. Prod*, 2016, vol.137, pp.1246–1259.
- [37] Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Li, A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents : a review *Sci. Total Environ*, 2020, vol. 746, pp.141094.
- [38] Zavarize, D. G. Insights on preparation and characteristics of KOH doped carbons derived from an abundant agro industrial waste in Brazil: Amazon açai berry seeds. *Biores. Technol. Rep*, 2021, vol. 13, p.100611.

- [40] Lazli, W., Hellal A. Biosorption of phenol by modified dead leaves of *Posidonia oceanica* immobilized in calcium alginate beads: optimal experimental parameters using central composite design. *Water sa*, 2020, vol. 46(2), pp.322–329.
- [41] Hamdi, H., Hellal A. Optimization of phenol biodegradation by immobilized *Bacillus subtilis* isolated from hydrocarbons-contaminated water using the factorial design methodology. *J. Serb. Chem. Soc*, 2019, vol. 84(0), pp.1-12.
- [42] Bouchareb, S., Hank, D., Salam, M. A., Ouddai, K., Hellal, A. Adsorption of phenol onto alginate-adsorbent beads prepared from pine cone: equilibrium and factorial design methodology. *Desal. Wat. Treat*, 2019, vol.137, pp.143-153.
- [43] Tebbouche, L., Hank, D., Zeboudj, S., Namane, A., Hellal, A. Evaluation of the phenol biodegradation by *Aspergillus niger*: application of full factorial design methodology. *Desal. Water Treat*, 2015, vol. 57, pp. 6124–6130.
- [44] Lazli, W., Hank, D., Zeboudj, S., Namane, A., Hellal, A. Application of factorial experimental design methodology for the removal of phenol from water by innovate hybrid bioprocess. *Desalin. Water Treat*, 2016, vol.57, pp.6044–6050.
- [45] Hank, D., Azi, Z., Hocine, S. A., Chaalal, O., Hellal, A. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. *J. Ind. Eng. Chem*, 2014, vol. 20, pp.2256–2263.
- [46] Ali, O., Namane, A., Hellal, A. Use and recycling of Ca-alginate biocatalyst for removal of phenol from wastewater, *J. Ind. Eng. Chem*, 2013, vol. 19, p.384.
- [47] Hank, D., Namane, A., Hellal, A. Biosorption of phenol by *Pseudomonas aeruginosa* biofilm fixed on granular activated carbon, *envr. Eng. Manag. J*, 2010, vol.9, pp.399-405.
- [48] Hank, D., Saidani, N., Namane, A., Hellal, A. Batch phenol biodegradation study and application of factorial experimental design. *J. Eng. Sci. Tech. Review*, 2010, vol. 3(1), pp.23-127.
- [49] Kim, T.Y., Jin, H.J., Park, S.S., Kim, S.J., Cho, S.Y. Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead. *J. Ind. Eng. Chem*, 2008, vol.14, pp.714–719.
- [50] Rocher, V. 2008. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [51] Perić, L., Pereira, C.S., Perez, S., Hünenberger, P.H. Conformation, dynamics and ion binding properties of single-chain polyuronates: a molecular dynamics study, *Mol. Simul*, 2008, vol.34 (4), pp.421–446.

- [52] Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H. Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater. *Appl. Water Sci*, 2020, vol.10, pp.146
- [53] Aichour, A., Zaghouane-Boudiaf, H. Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels/ calcium alginate composite, *Int. J. Biol. Macromol*, 2020, vol.154, pp. 1227–1236.
- [54] Boucherdoud, A., Bestani, B., Benderdouche, N., Duclaux, L. The use of calcium alginate-activated carbon composite material in fixed-bed columns for methylene blue removal from wastewater. *Desal. Wat. Treat*, 2019, vol. 154, pp. 356–368.
- [55] Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., Djellouli, B. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption and reusability studies, *Int. J. Biol. Macromol*, 2019, vol. 124, pp.854–862
- [56] Guediri, A., Bouguettoucha, A., Chebli, D., Amrane, A. The use of encapsulation as a proposed solution to avoid problems encountered with conventional materials in powder form: application in methylene blue removal from aqueous solutions, *J. Mol. Liqui*. 2020, vol. 316, pp. 113841.
- [57] Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V., Bee, A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Research*, 2008, vol. 42, pp.1290-1298.
- [58] Benhouria, A., Islam, M. A., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Hameed, B. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 270, pp. 621–630.
- [59] Coşkun, R., Yıldız A., Delibaş, A. Removal of methylene blue using fast sucking adsorbent, *J. Mater and Env. Sci*, 2017, vol. 8(2), pp.398-409.
- [60] Kim, T.Y., Jin, H.J., Park, S.S., Kim, S.J., Cho, S.Y. Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate–activated carbon bead, *J. Ind. Eng. Chem*, 2008, vol. 14, pp.714–719.
- [61] Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J. Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *J. Hazard. Mater*, 2009, vol 168, pp.909–917.
- [62] Ibañez, M. E. F. 2002. Etude de la carbonisation et l’activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Granada, Espagne.
- [63] Ely, A. 2010. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d’argiles encapsulées dans de alginates: Application aux traitements des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

- [64] Lezahari, M.2011. Préparation et caractérisation de supports adsorbants à bas d'argiles pontées : application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds, Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab de Blida.
- [65] Ely, A., Baudu, M., Basly, J.P. Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/mauritanian clay composite beads, *Chem. Eng. J*, 2011,vol. 178, pp. 168–174.
- [66] Lezehari, M., Basly, J.P., Baudu, M., Bouras, O. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, 2010, vol. 366, pp. 88–94.
- [67] Pholosi, A., Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B. Effect of chemical extractants on the biosorptive properties of pine cone powder: influence on lead (II) removal mechanism, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013, vol. 17 (1), pp. 77–86.
- [68] Ozdemir, CS. Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pine cone. *Sep. Sci. Technol*, 2019, vol. 54, pp.3046–3054.
- [69] Kumar, N.S., Asif, M., Al-Hazzaa, M.I. Adsorptive removal of phenolic compounds from aqueous solutions using pine cone biomass: Kinetics and equilibrium studies. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 2018, vol.25, pp.21949–21960.
- [70] Ofomaja, A., Naidoo, EB., Modise, J. Surface modification of pine cone powder and its application for removal of Cu(II) from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 2010, vol.14, pp. 275–285.
- [71] Pholosi, A., Naidoo, E.B., Ofomaja, A.E. Sequestration of As(III) pollutant from water using chemically activated pine cone biomass: evaluation of interaction and mechanism. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 2019, vol. 16, pp.6907–6920.
- [72] Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata* . *Water Air Soil Pollut*, 2011, vol.218, pp.499–515.
- [73] Dawood, S., Sen, T.K., Phan, C. Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo Red dye from aqueous solution by adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 2014, vol 225, pp.1818.
- [74] Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B. Biosorption of lead(II) onto pine cone powder: studies on biosorption performance and process design to minimize biosorbent mass, *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 82, (4), pp. 1031–1042.
- [75] Sen, TK., Thi, MT., Afroze, S., Phan, C., Ang, M. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulphate from aqueous solution by adsorption onto pine cone

- biomass of *Pinus radiata*: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Desalin. Water Treat*, 2012, vol. 45(1–3), pp.263–75.
- [76] Dawood, S., Sen, TK. Removal of anionic Congo Red dye from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res*, 2012, vol. 46(6), pp.1933- 46.
- [77] Altundoğan, H.S., Topdemir, A., Çakmak, M., Bahar, N. Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 58, pp. 219-225.
- [78] Deniz, F. Color removal from aqueous solutions of metal-containing dye using pine cone, *Desalination and Water Treatment*, 213, vol.51(22-24), pp. 4573-4581
- [79] Argun, M. E., Durun, S., Karatas, M., Guru, M. Activation of pine cone using fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, 2008, vol.99, pp.8691–8698.
- [80] Bhomick, P.C., Supong, A., Baruah, M., Pongener, C.; Sinha, D. Pine cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustain. Chem. Pharm*, 2018, vol.10, pp.41–49.
- [81] Biswas, S., Siddiqi, H., Meikap, BC., Sen, TK., Khiadani, M. Preparation and characterization of raw and inorganic acid activated pine cone biocharb and its application in the removal of aqueous-phase Pb²⁺ metal ions by adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 2020, vol. 231, pp. 1-17.
- [82] Huong, P.T., Lee, B.K., Jitae, K., Lee, C.H., Chong, M.N. Acid activation pine cone waste at differences temperature and selective removal of Pb²⁺ ions in water, *Process Saf. Environ. Prot*, 2016, vol. 100, pp. 80–90.
- [83] Malkoc, E. Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *J. Hazard. Mater*, 2006, vol. B137, pp. 899–923.
- [84] Siahmed, F. 2014. Elaboration et caractérisation des matériaux composites à fibres végétales, thèse de Doctorat, USTHB.
- [85] Ghazali, A., Shirani, M., Semnani, A., Zare-Shahabadi, V., Nekoeinia, M. Optimization of crystal violet adsorption onto date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2008, vol. 6(4), pp.3942–3950.
- [86] Zeghoud, L., Gouamid, M., Ben Mya, O., Rebiai, A., Saidi, M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using two different parts of palm tree: palm frond base and palm leaflets. *Water Air Soil Pollut*, 2019, vol.230, pp.195.

- [87] Lazli, W. 2018. Elimination de polluants organiques par biosorption sur support combiné, Thèse de Doctorat, Ecole National Polytechnique d'Alger.
- [88] Lezehari, M.2011. Préparation et caractérisation de supports adsorbants à base d'argiles pontées et d'alginates : application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds, Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab de Blida.
- [89] El Gaidoumi, A., Chaoui Benabdallah, A., Lahrichi, A., Kherbeche, A. Adsorption of phenol in aqueous medium by raw and treated moroccan pyrophyllite, *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, vol. 6, pp. 2247–2259.
- [90] Mohd Salleh, M.A., Mahmoud, D.K., Wan AbdulKarim, W.A., Idris, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 2011, vol. 280, pp.1–13.
- [91] Ofomaja, A.E. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fiber: effect of fiber dose. *Biochem. Eng. J*, 2008, vol.40, pp. 8–18.
- [92] Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater*, 2002, vol.95, pp. 137–152.
- [93] L.J.,Yu, S.S., Shukla, K.L., Dorris, A., Shukla, J.L., Margrave. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *J. Hazard. Mater*, 2003, vol. 100, pp.53–63.
- [94] Ozacar, M., Engil, I.A.S. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solution by pine sawdust, *Bioresour. Technol*, 2005, vol. 96, pp. 791–795.
- [95] Mohammadi, S.Z., Karimi, M.A., Afzali, D., Mansouri, F. Removal of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination*, 2010, vol.262, pp. 86–93.
- [96] Huang, Y., Li, S., Chen, J., Zhang, X., Chen, Y. Adsorption of Pb (II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H₃PO₄ activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies. *Appl. Surf. Sci*, 2014, vol. 293, pp.160–168.
- [97] Depci, T., Kul, A.R., Önal, Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van Apple Pulp: Study in single and multi solute systems. *Chem. Eng. J*, 2012, vol. 200, pp. 224–236.
- [98] Banerjee, S., Chattopadhyaya, MC. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine, from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem*, 2017, vol.10, pp.1629-1638.
- [99] Maiti, A., Gupta, S. D., Basu, J. K., De, S. Adsorption of Arsenite Using Natural Laterite As Adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 2007, vol.55, pp. 350-359.

- [100] Amin, MT., Alazba, AA., Shafiq, M. Removal of copper and Lead using Banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. Arab J Sci Eng, 2017, vol. 43:57, pp.11–22.

Production scientifique

Production scientifique

Une partie des travaux présentés dans cette thèse a donné lieu à la publication d'un article scientifique dans une revue internationale.

➤ **PUBLICATION INTERNATIONALE**

S. Bouchareb, D. Hank, M. A. Salam, K. Ouddai, and A. Hellal, adsorption of phenol onto alginate-adsorbent beads prepared from pine cone: equilibrium and factorial design methodology, *Desal. Wat. Treat.*, 137(2019)143-153. **IF=0.854.**

Adsorption of phenol onto alginate-adsorbent beads prepared from pine cone: equilibrium and factorial design methodology

Soumeya Bouchareb^a, Dalila Hank^{a,b,*}, Mohamed Abdel Salam^c, Kassia Ouddai^b, Amina Hellal^a

^aLaboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie, Tel. +213 2152 53 01 / 03; Fax: +213 21 52 29 73, emails: dalila.hank@g.enp.edu.dz (D. Hank), bouchareb.soumeya@hotmail.com (S. Bouchareb), amina.hellal@g.enp.edu.dz (A. Hellal)

^bDépartement Génie Rural, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Alger, Algérie, email: ouddai.kassia@gmail.com

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Abdulaziz University, Jeddah, KSA, email: masalam16@hotmail.com

Received 20 March 2018; Accepted 23 September 2018

ABSTRACT

In this research study, the removal of phenol from aqueous solution was investigated in a batch system using a new adsorbent prepared from the pine cone. The raw pine cone was activated by chemical calcination and immobilized in alginate producing the alginate-powdered activated pine cone (alginate-PAPC) beads. The obtained biomaterial was characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The effects of solution pH, initial phenol concentration and alginate-PAPC beads mass on the adsorption process were studied. A factorial experimental design 2³ was considered to investigate the effect of the three parameters on the equilibrium adsorption capacity. The equilibrium adsorption results can be successfully modeled by the Langmuir, Freundlich, and Temkin, isotherms. The maximal biosorption capacity was 146.39 mg of phenol/g alginate-PAPC beads and corresponds to 500 mg/L of initial phenol concentration, pH medium 2, and 1 g of alginate-PAPC beads mass.

Keywords: Adsorption; Alginate-PAPC beads; Full experimental design methodology; Phenol.

1. Introduction

Water pollution is one of the major environmental problems in the world due to rapid industrial development [1]. Phenol is often found in the wastewater from many industrial processes like resin manufacturing, oil refineries, pharmaceuticals, dyes, paper-processing plants, coal liquefaction, textiles, and plastic industries [2]. Therefore, it is generally recognized as toxic and is placed on the priority list of chemicals highly hazardous to the environment due to its corrosive nature [3]. Phenol removal from water and wastewater has been carried out by various technical processes including photocatalytic degradation [4], solvent extraction [5], microbial degradation [6], ion exchange [7],

membrane process [8], forward osmosis process [9], and adsorption by solid adsorbents [10–13]. Removal of organic pollutants like phenol by adsorption is considered as one of the most effective processes for wastewater treatment without producing any harmful by-products with the possibility of regenerating pollutants as well as adsorbents. Activated carbon is considered as one of the most used solid adsorbent for the removal of phenol, and the phenolic compounds from polluted water [14–17]. Nowadays, one of the great challenges in the adsorption technologies is the exploring of new potential and low-cost adsorbents which could be used successfully for the removal of phenol from polluted water. Conventional separation methods such as electrochemical oxidation, photo-oxidation, ozonation, UV/H₂O₂, Fenton reaction, membrane processes, and enzymatic treatments,

* Corresponding author.

Annexes

ANNEXE 1 : DOSAGE DE PHENOL

Pour le dosage du phénol on utilise les réactifs suivant :

1. Solution tampon pour 500ml :

- 17g NH₄Cl.
- 100g de tartre.
- 7,5ml de NH₃.

Faire dissoudre les sels dans l'eau distillée puis ajouter NH₃ pour avoir un pH=9,5.

2. Solution de 4-amino-antipyrine :

2 g de 4-amino-antipyrine dans 100mL.

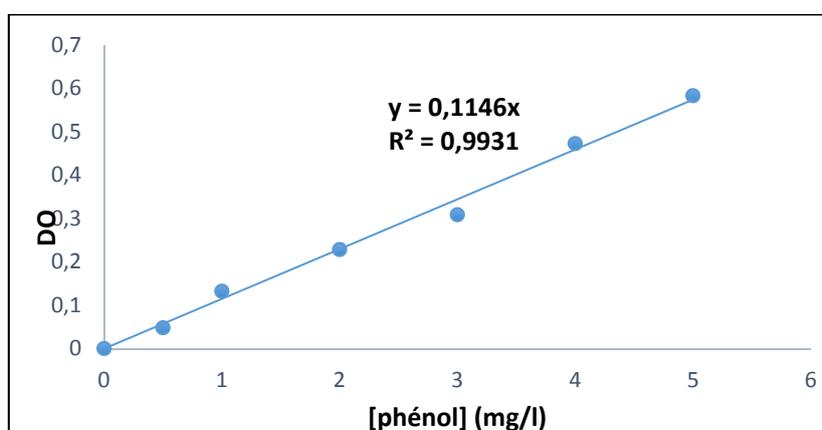
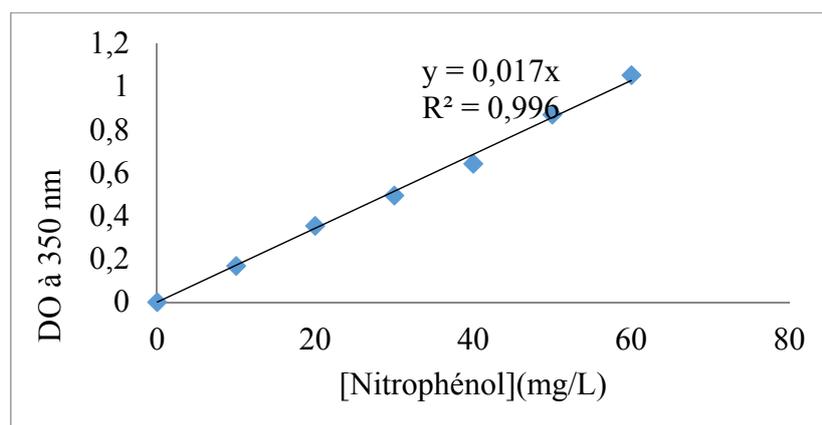
La solution de 4-amino-antipyrine est mise dans un flacon teinté.

3. Solution de Ferricyanure de potassium :

2 g Ferricyanure de potassium dans 100mL.

ANNEXE 2 : COURBES D'ETALONNAGE**Courbe d'étalonnage du phénol**

- Faire une dilution du volume prélevé qu'on veut doser de façon à avoir une solution de 100 ml à une concentration comprise entre 0 et 5mg/L.
- placer la solution en bécher et ajouter 5 ml de la solution tampon pH = 9,5 ;
- ajouter 1.0 ml de la solution de 4-amino antipyrine, agiter immédiatement ;
- ajouter 2.0 ml de solution de ferricyanure de potassium, agiter ;
- laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 5 min ;
- lire la densité optique à 510 nm.

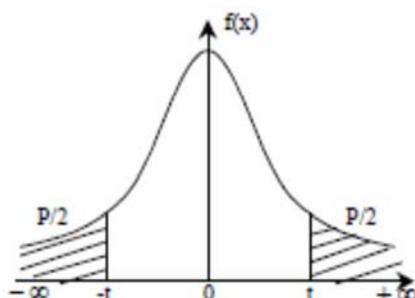
**Figure 31 :** Courbe d'étalonnage du phénol**Courbe d'étalonnage du 2-nitrophénol****Figure 40 :** Courbe d'étalonnage du 2-nitrophénol.

ANNEXE 3 : TABLES DES LOIS STATISTIQUES

Tableau 1 : Loi de STUDENT

Loi de Student

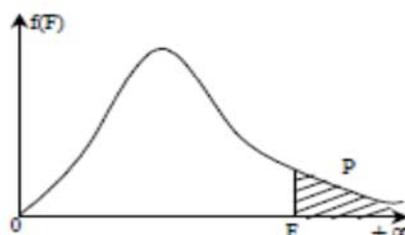
Valeurs de t ayant la probabilité P d'être dépassées en valeur absolue.



ddl	α	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	1,000	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578	
2	0,142	0,816	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600	
3	0,137	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924	
4	0,134	0,741	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610	
5	0,132	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869	
6	0,131	0,718	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959	
7	0,130	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408	
8	0,130	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041	
9	0,129	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781	
10	0,129	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587	
11	0,129	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437	
12	0,128	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318	
13	0,128	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221	
14	0,128	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140	
15	0,128	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073	
16	0,128	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015	
17	0,128	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965	
18	0,127	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922	
19	0,127	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883	
20	0,127	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850	
21	0,127	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819	
22	0,127	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792	
23	0,127	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768	
24	0,127	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745	
25	0,127	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725	
26	0,127	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707	
27	0,127	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689	
28	0,127	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674	
29	0,127	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660	
30	0,127	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646	
40	0,126	0,681	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551	
80	0,126	0,678	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,416	
120	0,126	0,677	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373	
∞	0,126	0,675	1,037	1,282	1,645	1,960	2,327	2,577	3,293	

Tableau 2: Loi de FISHER-SNEDECOR

Loi de Fisher-Snedecor



Valeurs de F avant 5% de chances d'être dépassées.

num	den 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4476	18.5128	10.1280	7.7086	6.6079	5.9874	5.5914	5.3177	5.1174	4.9646
2	199.5000	19.0000	9.5521	6.9443	5.7861	5.1433	4.7374	4.4590	4.2565	4.1028
3	215.7073	19.1643	9.2766	6.5914	5.4095	4.7571	4.3468	4.0662	3.8625	3.7083
4	224.5832	19.2468	9.1172	6.3882	5.1922	4.5337	4.1203	3.8379	3.6331	3.4780
5	230.1619	19.2964	9.0135	6.2561	5.0503	4.3874	3.9715	3.6875	3.4817	3.3258
6	233.9860	19.3295	8.9406	6.1631	4.9503	4.2839	3.8660	3.5806	3.3738	3.2172
7	236.7684	19.3532	8.8867	6.0942	4.8759	4.2067	3.7870	3.5005	3.2927	3.1355
8	238.8827	19.3710	8.8452	6.0410	4.8183	4.1468	3.7257	3.4381	3.2296	3.0717
9	240.5433	19.3848	8.8123	5.9988	4.7725	4.0990	3.6767	3.3881	3.1789	3.0204
10	241.8817	19.3959	8.7855	5.9644	4.7351	4.0600	3.6365	3.3472	3.1373	2.9782
11	242.9835	19.4050	8.7633	5.9358	4.7040	4.0274	3.6030	3.3130	3.1025	2.9430
12	243.9060	19.4125	8.7446	5.9117	4.6777	3.9999	3.5747	3.2839	3.0729	2.9130
13	244.6898	19.4189	8.7287	5.8911	4.6552	3.9764	3.5503	3.2590	3.0475	2.8872
14	245.3640	19.4244	8.7149	5.8733	4.6358	3.9559	3.5292	3.2374	3.0255	2.8647
15	245.9499	19.4291	8.7029	5.8578	4.6188	3.9381	3.5107	3.2184	3.0061	2.8450
16	246.4639	19.4333	8.6923	5.8441	4.6038	3.9223	3.4944	3.2016	2.9890	2.8276
17	246.9184	19.4370	8.6829	5.8320	4.5904	3.9083	3.4799	3.1867	2.9737	2.8120
18	247.3232	19.4402	8.6745	5.8211	4.5785	3.8957	3.4669	3.1733	2.9600	2.7980
19	247.6861	19.4431	8.6670	5.8114	4.5678	3.8844	3.4551	3.1613	2.9477	2.7854
20	248.0131	19.4458	8.6602	5.8025	4.5581	3.8742	3.4445	3.1503	2.9365	2.7740
21	248.3094	19.4481	8.6540	5.7945	4.5493	3.8649	3.4349	3.1404	2.9263	2.7636
22	248.5791	19.4503	8.6484	5.7872	4.5413	3.8564	3.4260	3.1313	2.9169	2.7541
23	248.8256	19.4523	8.6432	5.7805	4.5339	3.8486	3.4179	3.1229	2.9084	2.7453
24	249.0518	19.4541	8.6385	5.7744	4.5272	3.8415	3.4105	3.1152	2.9005	2.7372
25	249.2601	19.4558	8.6341	5.7687	4.5209	3.8348	3.4036	3.1081	2.8932	2.7298
26	249.4525	19.4573	8.6301	5.7635	4.5151	3.8287	3.3972	3.1015	2.8864	2.7229
27	249.6309	19.4587	8.6263	5.7586	4.5097	3.8230	3.3913	3.0954	2.8801	2.7164
28	249.7966	19.4600	8.6229	5.7541	4.5047	3.8177	3.3858	3.0897	2.8743	2.7104
29	249.9510	19.4613	8.6196	5.7498	4.5001	3.8128	3.3806	3.0844	2.8688	2.7048
30	250.0951	19.4624	8.6166	5.7459	4.4957	3.8082	3.3758	3.0794	2.8637	2.6996