



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DÉPARTEMENT DU GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de fin d'études

Présenté par:

ANNAD Linda

pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

THÈME

ADSORPTION DU PHÉNOL SUR SUPPORT COMBINÉ

Soutenu le 04 Juillet 2010

Présidente:

M^{me} K.M Moussaoui

Professeur E.N.P.

Promotrice:

M^{lle} D.HANK

Doctorante E.N.P.

Co-Promotrice:

M^{me} A.HELLAL

Professeur E.N.P.

Examineur:

Mr A.CHERGUI

Maître
de conférence E.N.P.

Promotion juin 2010

E.N.P, Avenue Hassen Badi - El Harrach - Alger

Dédicaces

A mes très chers parents.

A mes sœurs.

Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter.

En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'être là où j'en suis aujourd'hui.

Avec toute ma tendresse.

A mon beau-frère

A mes deux grands-mères.

A mes tantes, cousins, cousines.

A mes amis les plus chers avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables: Amoula, Fethoo, Imad, Islote, Jazz, kenzus, Louise, Nissa, Sissi, Sif, Soumy et Surah.

Affectueuse reconnaissance.

A tous mes camarades et amis de promotion du Génie de l'Environnement.

Je dédie ce travail.

Lynda

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je tiens tout d'abord, à témoigner ma profonde reconnaissance à Madame A.HELLAL, Professeur à l'E.N.P. pour m'avoir confié ce sujet mais aussi pour ses encouragements et ses conseils.

Mes remerciements les plus sincères à Mlle D.HANK, Doctorante à l'E.N.P., pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils et orientations ; mais aussi pour sa générosité, son esprit critique et ses qualités humaines sans lesquels ce travail n'aurait pas pu aboutir.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame K.M Moussaoui, Professeur à l'E.N.P., pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie également Monsieur A.CHERGUI qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

Un grand merci à Oumessad pour sa précieuse aide.

Je tiens à remercier Toutes les personnes qui m'ont entourée durant les nombreuses heures de travail et qui ont toujours manifesté à mon encontre leur intérêt et leur aide.

Merci à mes amis qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie.

Je tiens à adresser mon immense gratitude à mes chers parents qui m'ont toujours soutenue, encouragée, aimée et éduquée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail.

Merci à mes sœurs chéries.

Liste des figures

Figure I.1: Structure du phénol.....	3
Figure I.2: Mécanismes de transport d'une molécule d'adsorbat dans un grain d'adsorbant.	8
Figure I.3: Principe de fabrication des charbons actifs.....	13
Figure I.4: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	16
Figure I.5: Schéma représentant le domaine d'étude.....	21
Figure I.6: Schéma d'acquisition des connaissances.....	23
Figure II.1: Schéma synoptique descriptif de la méthode d'immobilisation par extrusion.	29
Figure II.2: Dispositif expérimental.....	30
Figure III.1: Cinétiques d'adsorption du phénol par les billes ACCA et par le CA libre....	32
Figure III.2: Cinétique d'adsorption du phénol par les billes AC vierges.....	33
Figure III.3: Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA.....	34
Figure III.4: Linéarisation selon le modèle de Freundlich.....	35
Figure III.5: Linéarisation selon le modèle de Langmuir.....	36
Figure III.6: Linéarisation selon le modèle de Temkin.....	37
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption (modèle de Freundlich).....	38
Figure III.8: Isotherme d'adsorption (modèle de Langmuir).....	38
Figure III.9: Isotherme d'adsorption (modèle de Temkin).....	39
Figure III.10: Capacité d'adsorption des billes ACCA contenant différentes masses de CA..	40
Figure III.11: Capacité d'adsorption des billes ACCA de différentes tailles.....	42

Figure III.12: Microscopie électronique des billes d'alginate de calcium.....	44
Figure III.13: Microscopie électronique des billes d'alginate contenant du charbon actif...	45
Figure III.14: Essais du plan factoriel complet 2^3	48
Figure III.15: Profil d'interaction.....	55
Figure III.16: Profileur de prévision	56
Figure III.17: Valeur de la quantité adsorbée aux sommets du domaine d'étude	57

Liste des tableaux

Tableau I-1: Classification des pores.....	7
Tableau I-2: Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	8
Tableau II-1: Matériel utilisé.....	27
Tableau III-1: Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.....	37
Tableau III-2: Capacité d'adsorption des différentes billes ACCA.....	41
Tableau III-3: Capacité d'adsorption des billes ACCA.....	43
Tableau III-4: Facteurs et domaine d'étude.....	46
Tableau III-5: Essais planifiés par le plan factoriel complet 2^3	46
Tableau III-6: Importance des coefficients du modèle.....	52
Tableau III-7: Importance des coefficients du modèle après ajustement.....	52
Tableau III-8: Analyse de la variance (ANOVA).....	53
Tableau III-9: Analyse de la variance par JMP®	54

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	V

Sommaire

Introduction Général.....	1
---------------------------	---

Partie I: Etude bibliographique

1. Généralités sur le phénol.....	3
1.1 Définition.....	3
1.2 Principes de production.....	3
1.3 Utilisation.....	4
1.4 Les rejets phénoliques et leur devenir dans l'environnement.....	4
1.4.1 Milieu aquatique.....	4
1.4.2 Atmosphère.....	4
1.4.3 Sols.....	4
1.5 Toxicologie.....	5
1.5.1 Chez les hommes.....	5
1.5.2 Chez les animaux.....	5
1.5.3 Chez les végétaux.....	5
1.6 Législation sur le phénol.....	6
2. Adsorption du phénol sur charbon actif.....	6
2.1 Définition générale de l'adsorption.....	6
2.2 L'adsorbant.....	7
2.3 Adsorption sur charbon actif.....	9
2.3.1 Etapes de fabrication du charbon actif.....	9

2.3.2	Différentes formes du charbon actif.....	10
2.3.3	Caractéristiques physico-chimique du charbon actif	13
2.3.4	Régénération du charbon actif	14
2.4	Classification des isothermes d'adsorption	15
2.5	Modélisation des isothermes d'adsorption	16
2.5.1	Isotherme de Langmuir.....	16
2.5.2	Isotherme de Freundlich	17
2.5.3	Isotherme de Temkin.....	17
3.	Les billes d'alginate.....	18
3.1	Définition de l'alginate.....	18
3.2	Préparation des billes d'alginate	18
4.	Méthode des plans d'expériences.....	19
4.1	Objectif d'un plan d'expérience.....	19
4.2	Notions de bases.....	19
4.2.1	Réponse	19
4.2.2	Facteur.....	20
4.2.3	Coordonnées centrées réduites	20
4.2.4	Domaine d'étude.....	21
4.2.5	Effet d'un facteur.....	21
4.2.6	Interaction entre facteurs.....	21
4.3	Etapes d'élaboration d'un plan d'expérience.....	22
4.3.1	Définition du système à étudier	22
4.3.2	Préparation de l'expérimentation	22
4.3.3	Analyse des résultats	22
4.3.4	Acquisition progressive des connaissances	23
4.4	Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k	24
4.4.1	Coefficient de détermination.....	25

4.4.2 Coefficient de détermination ajusté.....	25
4.4.3 Test des coefficients.....	25
4.4.4 Test de Fisher	25
4.5 Logiciel de plan d'expériences	25

Partie II: Matériel et méthodes

1. Matériel.....	27
1.1 Réactifs et matériel utilisés	27
1.2 Dispositif expérimental.....	27
2. Méthodes.....	27
2.1 Protocole expérimental de synthèse des billes par extrusion.....	27
2.1.1 Préparation de la solution d'alginate	27
2.1.2 Préparation de la solution de chlorure de calcium	28
2.1.3 Préparation des billes.....	28
2.2 Méthodes d'analyses	30
2.2.1 Dosage du phénol	31
2.2.2 Analyse des billes par le MEB	31
2.2.3 Analyse statistique	31

Partie III: Résultats et discussion

1. Etude comparative de l'adsorption du phénol par le charbon libre, les billes AC vierges et les billes ACCA.....	32
2. Isotherme d'adsorption.....	33
2.1 Protocole expérimentale	33
2.2 Etude de l'adsorption à l'équilibre	33
2.3 Modélisation des isothermes.....	34
2.3.1 Modèle de Freundlich.....	34

2.3.2	Modèle de Langmuir	35
2.3.3	Modèle de Temkin	36
3.	Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des billes ACCA.....	40
4.	Analyse des billes au microscope électronique à balayage.....	43
5.	Plans d'expériences.....	45
5.1	Application du plan à l'adsorption du phénol par les billes ACCA.....	45
5.2	Optimisation et fonction désirabilité.....	55
	Conclusion générale.....	58

INTRODUCTION GÉNÉRALE





Introduction Générale

L'industrialisation et la consommation excessives pendant plus d'un siècle ont amené les êtres vivants qui occupent notre planète à en subir les conséquences. L'eau, cet élément vital et rare, est en grand péril. L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. Les usines sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal ou mer) pour des raisons diverses :

- les commodités de transport de matières premières et de produits finis ;
- la possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées : toute l'histoire des techniques industrielles est liée à l'utilisation de l'eau ;
- les commodités de rejet de sous-produits ou de déchets générés au cours des opérations de fabrication [1].

Utiliser l'eau, c'est pratiquement accepter de la polluer... En effet, toute activité industrielle engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées [1].

Le génie des procédés, très concerné par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, s'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois au niveau amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement d'effluents adaptés aux divers effluents industriels [2].

On distingue deux grandes familles de traitement des effluents liquides :

- les filières de traitement biologique qui visent à dégrader la matière organique et certains composés minéraux par l'action de microorganismes spécifiques. Il y a alors transfert de la pollution de l'effluent liquide vers une phase insoluble (boues biologiques) qu'il faut extraire et traiter.
- les filières de traitement physico-chimique qui visent à piéger (décantation, filtration, adsorption, résines échangeuses d'ions) ou à transformer chimiquement les substances polluantes (oxydation chimique, neutralisation, précipitation). Selon la nature des

polluants et l'exigence de dépollution requise, ces traitements peuvent être combinés [3].

De nombreux composés organiques toxiques peuvent être retrouvés dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels. Il est actuellement admis que l'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix. Le composé organique le plus étudié est le phénol [4].

Le phénol est le composé étudié dans le présent mémoire. Le travail a consisté à immobiliser les particules de charbon actif en poudre dans les billes d'alginate. Les petites particules de CAP se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent une fois l'adsorption effectuée [5]. L'immobilisation du charbon actif au sein des billes d'alginate permet de pallier ce problème, puisque le charbon ne sera pas dispersé dans l'effluent.

Au cours de notre étude, nous nous sommes attachés à maîtriser la préparation des billes d'alginate encapsulant du charbon actif en poudre, à étudier leur efficacité vis-à-vis de l'adsorption du phénol et ainsi modéliser et optimiser nos résultats à l'aide d'un plan d'expérience.

PARTIE I

Etude Bibliographique

1. Généralités sur le phénol

1.1 Définition du phénol

C'est un composé organique aromatique de formule C_6H_5OH , appelé aussi acide phénique, hydroxybenzène ou encore acide carbolique. Composé d'un cycle aromatique benzénique et d'une fonction hydroxyle, c'est la plus simple molécule de la famille des phénols [6] (figure I.1).

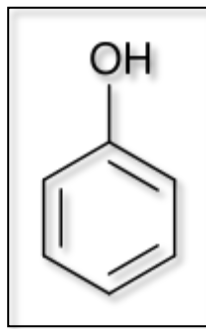


Figure I.1: Structure du phénol

1.2 Principes de production

Il existe plusieurs méthodes de production du phénol, mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre industriellement :

- La méthode de Hock qui comporte trois phases :
 - alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropylbenzène (Cumène) ;
 - oxydation du cumène donnant naissance à du tert-hydroperoxyde ;
 - séparation en phénol et acétone.
- La méthode "Dow" qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol.

La méthode de Hock représentait, en 1989, 93 % de la production de phénol d'Europe de l'ouest, le reste était obtenu en grande partie avec le second procédé ou secondairement à partir de fractions de distillation de goudron de houille [6].

1.3 Utilisation

Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire :

- dans l'industrie des matières plastiques (résines phénoliques, bisphénol A...) ;
- pour la fabrication de plastifiants, d'adhésifs, de durcisseurs, de dissolvants, d'isolants...

Il est aussi utilisé, dans une moindre mesure, en tant que composant dans des cosmétiques et des médicaments.

Depuis 2006, le phénol ne peut plus être utilisé comme substance active biocide (désinfectant) [7].

1.4 Les rejets phénoliques et leur devenir dans l'environnement

1.4.1 Milieu aquatique

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue à former des solutions toxiques. Au dessus de 68,4°C, il devient complètement miscible à l'eau. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie 2 de risque WGK (catégorie de risque de pollution de l'eau) en République fédérale d'Allemagne [6]. C'est-à-dire qu'il est classé comme polluant pour l'eau.

1.4.2 Atmosphère

Dans l'atmosphère, le phénol existe surtout en phase gazeuse. En raison de sa courte durée de vie, qui varie en général en fonction des conditions atmosphériques, le phénol ne devrait pas franchir de grandes distances dans l'atmosphère. Il est susceptible d'en être éliminé par la photo-oxydation mettant en jeu des radicaux hydroxyle et nitrate, la photolyse et le dépôt humide et sec [8].

1.4.3 Sols

Les propriétés physico-chimiques du sol qui influent sur le devenir et le comportement du phénol sont le pH, la capacité d'échange, la teneur en matière organique et la texture du sol. Le phénol peut participer à de nombreux processus entraînant son élimination, notamment

la biodégradation, l'adsorption et la désorption, la volatilisation et l'oxydation. La dégradation microbienne aérobie ou anaérobie du phénol limite l'effet de son accumulation ; cette accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [8].

1.5 Toxicologie

Le phénol a été classé comme polluant toxique pour les microorganismes, les animaux, les végétaux et les êtres humains à différentes concentrations.

1.5.1 Chez les hommes

Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires ; cette paralysie peut finalement entraîner la mort.

L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions [6]. L'ingestion de 1g de phénol est létale pour les êtres humains [9,40].

1.5.2 Chez les animaux

D'après les études réalisées, le rein semble l'organe cible de la toxicité attribuable au phénol.

Parmi les autres effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, il y a les transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets néfastes sur le système nerveux [9].

À de faibles concentrations de 5 à 25 mg.L⁻¹, il peut mettre en danger la vie des poissons.

1.5.3 Chez les Végétaux

Il y a perturbation de la perméabilité passive et inhibition de la croissance [10].

1.6 Législation sur le phénol

Une concentration maximale admissible du phénol de 1 ppb pour les eaux de surfaces, a été établie par l'agence américaine de protection de l'environnement EPA ; en revanche, pour la communauté européenne, on tolère une concentration maximale totale en phénol dans les eaux potables de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

L'Algérie tolère une concentration maximale des phénols de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les rejets industriels (Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels) [11].

2. Adsorption sur charbon actif

2.1 Définition générale

L'adsorption est un phénomène de surface qui se caractérise par la concentration d'une espèce chimique appelée adsorbat à partir de sa phase vapeur ou d'une solution, sur ou près de la surface ou des pores d'un solide appelé adsorbant [12].

La physisorption ou l'adsorption physique : Elle met en jeu les interactions de types électrostatiques de polarisation ainsi que les forces de Van der Waals, grâce auxquelles les molécules d'adsorbat se fixent sur la surface de l'adsorbant [13]. L'adsorption physique est réversible, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est inférieure à 40 kJ.mol^{-1} et considérée comme faible ; les molécules adsorbées peuvent être facilement et totalement désorbées [14].

La chimisorption ou l'adsorption chimique : Elle résulte des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Des liens chimiques se forment entre les molécules d'adsorbant et d'adsorbat. L'énergie de liaison est plus forte. L'adsorption chimique est difficilement réversible [15].

Tous les processus d'adsorption sont exothermiques [15]. Les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures caractérisent cette exothermicité d'un système d'adsorption [13].

Ce sont en général les propriétés de l'adsorption physique que font intervenir les procédés d'adsorption industriels [13].

2.2 L'adsorbant

Théoriquement tout solide est considéré comme un adsorbant. En pratique, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante sont utilisés [13]. Les plus utilisés sont : Les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les zéolites, les tamis moléculaires carbonés et la bentonite [13,16].

- **Micropores, mésopores et macropores d'un adsorbant**

La classification des pores est fondée sur leur taille. C'est Dubinin (1979) qui a proposé la classification des pores adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.). Trois catégories de pores ont été définies (tableau I-1).

Tableau I-1: Classification des pores [17]

Types de pores	Rayon (nm)
micropores	< 2
mésopores	$2 < r < 50$
macropores	> 50

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores [14,17].

Les principales caractéristiques physiques des adsorbants sont présentées dans le tableau I-2.

Tableau I-2: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [13]

Adsorbant	Surfaces spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique Apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites Gels de silice	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice Alumines activées	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à bases de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

- Les mécanismes de transport dans les adsorbants (figure 1.2)

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes.

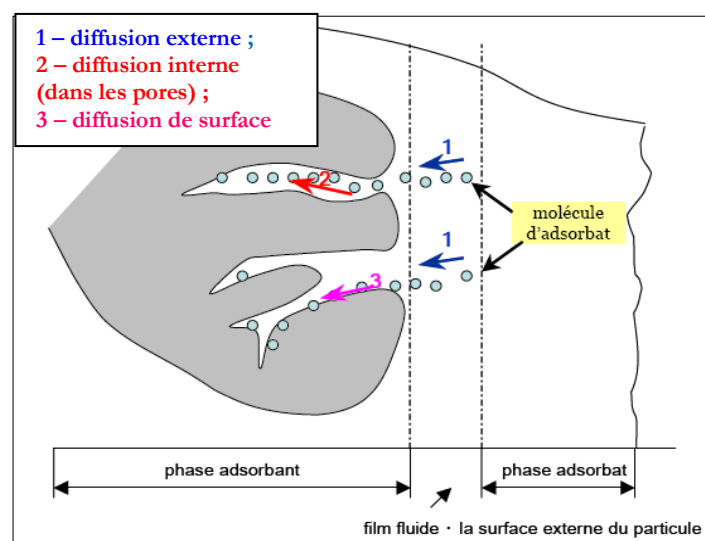


Figure I.2: Mécanismes de transport d'une molécule d'adsorbant dans un grain d'adsorbant [14]

a. Transfert de masse externe

Elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules [14]. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

b. Transfert de masse interne macroporeux

Les transferts de masse macroporeux ont lieu à l'échelle macroscopique d'un grain d'adsorbant. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion *effectifs* qui peuvent dépendre des différents mécanismes de transfert [13].

c. Transfert de masse internes microporeux

Le transport des molécules d'adsorbat dans les micropores est un processus d'activation avec une diffusion des molécules entre les sites d'adsorption le long des surfaces d'adsorption [13].

2.3 Adsorption sur charbon actif

Les charbons actifs sont obtenus à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage en carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [18] tels que le bois, le charbon, la noix de coco, la lignite...ainsi que de la valorisation de différents déchets comme ceux issus de l'industrie pétrolière ou de la biomasse mais aussi de la fabrication de café. L'utilisation de tels précurseurs s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation de déchets.

2.3.1 Etapes de fabrication du charbon actif

Les charbons actifs sont obtenus par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés

a. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et

les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

b. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO_2 , ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydisperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

2.3.2 Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous différentes formes : en poudre, en grain, extrudé, en fibres, en tissus.

Charbon actif en poudre (CAP) : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et $100 \mu\text{m}$. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est

fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. La mise en œuvre du charbon actif en poudre est simple et nécessite des coûts d'investissement assez faibles. Il est aussi utilisé lors du traitement des fumées et des gaz, avec ou sans chaux. Il est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en grain. L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

Charbon actif en grain (CAG) : Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.

Charbon actif extrudé : Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre, c'est-à-dire que la matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse.

Tissus ou feutres de carbone activé : Les tissus de carbone activé sont des adsorbants récents qui présentent un potentiel intéressant pour l'élimination de polluants en phase aqueuse et gazeuse (cinétiques d'adsorption 2 à 20 fois plus rapides que celles d'un charbon actif en grains pour l'élimination de micropolluants organiques ; capacités d'adsorption élevées). L'un des avantages des fibres de carbone activé par rapport aux grains de charbon actif est l'accès direct des molécules adsorbables aux micropores exposés ouvertement sur leur surface.

Les fibres de carbone activé sont réalisées à partir de précurseurs fibreux naturels (coton, cellulose) ou synthétiques (brai, viscose, polyacrylonitrile, polyacrylamide, polyacrylamine). Elles sont obtenues par carbonisation et activation de ces substances carbonées. A ces étapes, on peut rajouter une imprégnation pré- ou post- activation de la fibre par différents agents chimiques. Des phases de pré- ou post- oxydation visant à améliorer les propriétés catalytiques et d'adsorption peuvent s'ajouter au mode de synthèse. Les fibres peuvent ensuite être tissées pour former des feutres, des toiles, des tissus...

Charbons actifs imprégnés : Le charbon actif peut également être imprégné d'un réactif afin d'optimiser ses capacités d'adsorption pour certaines molécules. Ainsi, la suppression de certaines impuretés d'un gaz est facilitée grâce à ce type de matériau, alors qu'elle aurait été impossible sur un adsorbant carboné classique. Les propriétés d'oxydation catalytique de composés organiques ou inorganiques des charbons actifs sont amplifiées par imprégnation d'iodure de potassium (élimination de sulfure d'hydrogène, mercaptans), de soufre (élimination du mercure), d'acide phosphorique (élimination d'ammoniac)...

Ces charbons actifs imprégnés sont fabriqués de plusieurs façons. Le matériau carboné (poudre, grains, extrudés) peut être trempé ou pulvérisé d'une solution de sels ou d'agents chimiques appropriés dans un four rotatif ou un lit fluidisé. Il est ensuite séché. Pour certains cas, comme les charbons actifs imprégnés d'hydroxydes, de carbonates, de chromates ou de nitrates, le matériau doit être soumis à un traitement thermique (150 à 200°C) afin de décomposer les anions [19]

Ces différents procédés sont résumés sur la figure I.3.

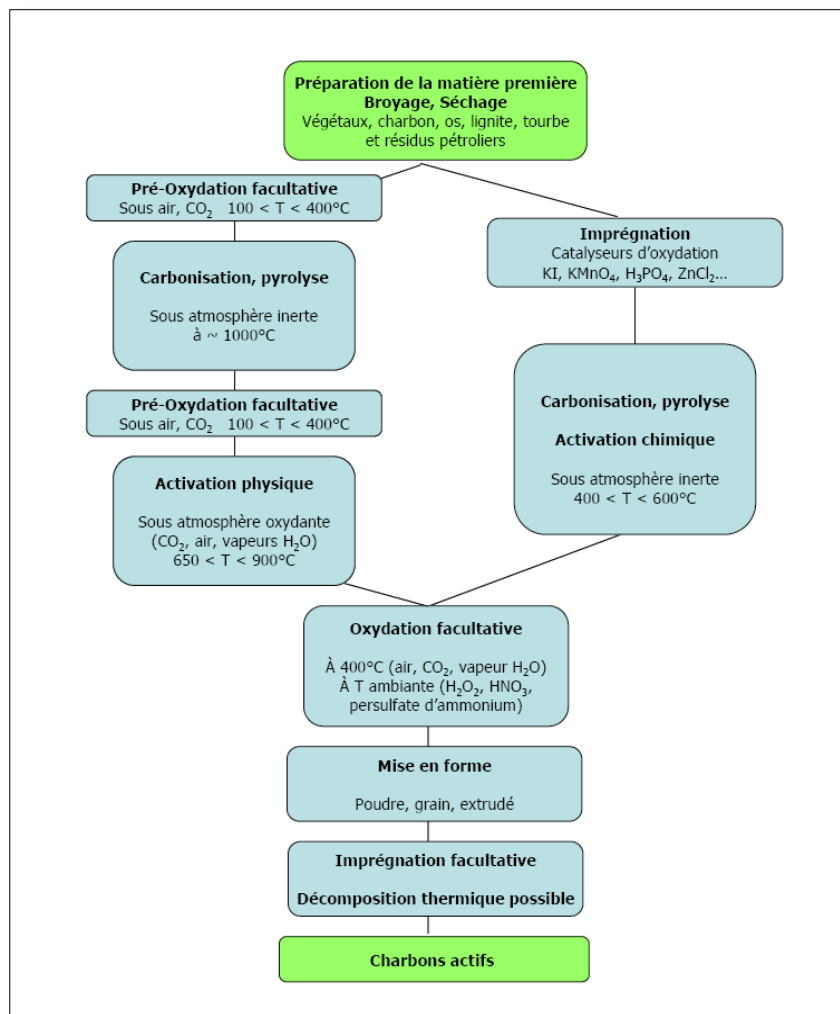


Figure I.3: Principe de fabrication des charbons actifs [19]

2.3.3 Caractéristiques physico-chimique du charbon actif

a. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du grain de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif.

- **La granulométrie** : Elle conditionne la vitesse d'adsorption [19]
- **La dureté du matériau** : Elle exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit,

dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

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

b. Caractéristiques chimiques

Le taux de cendre : Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération [19]. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C [2].

- **Les fonctions de surface** : Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires [19].

2.3.4 Régénération du charbon actif

Les sites du charbon actif se saturent progressivement et les molécules d'adsorbat ne peuvent plus se fixer à la surface. Il est donc important de pouvoir valoriser ce matériau et ne pas en faire un déchet et ce par une régénération de façon à ce qu'il retrouve ses propriétés d'adsorbant.

Il existe différentes techniques de régénération de ce matériau : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [14].

2.4 Classification des isothermes d'adsorption

Pour la majorité des procédés d'adsorption, la capacité d'un adsorbant à adsorber les différents constituants d'un mélange est le facteur le plus déterminant. Il est donc important de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour une conception et un dimensionnement correcte des procédés d'adsorption [14].

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al [20] en quatre principales classes (figure I.4) :

- Les courbes de type S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dite Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- Les isothermes de type C sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

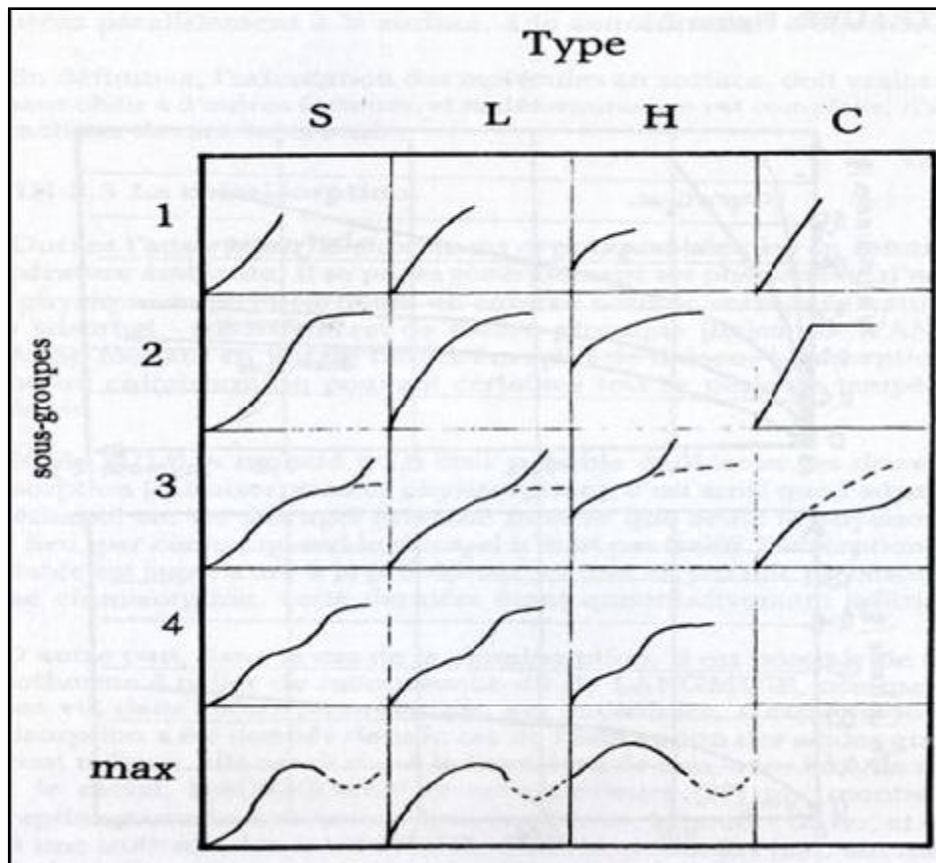


Figure I.4: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [20]

2.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité q_e d'entités adsorbées à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e .

2.5.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les sites d'adsorption sur le matériau sont indépendants et équivalents ;
- chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule, formant ainsi une monocouche sur la surface ;
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [I-1]$$

Avec

q_e : la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre ($mg \cdot g_{ads}^{-1}$)

q_{max} : la capacité d'adsorption maximum de l'adsorbant ($mg \cdot g_{ads}^{-1}$)

K_L : constante de Langmuir

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)

2.5.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich repose sur une équation purement empirique [21] .

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad [I-2]$$

Avec :

K_f : constante de Freundlich

n : Paramètre de Freundlich

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.

2.5.3 Isotherme de Temkin

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de saturation de la surface de l'adsorbant [22].

L'équation de Temkin est donnée par :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln (AC_e) \quad [I-3]$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : température (K)

A : constante de Temkin ($L.g^{-1}$)

b_i : constante relative à la chaleur d'adsorption ($J.mol^{-1}$)

3. Les billes d'alginate

Pour diminuer l'utilisation des adsorbants coûteux et non-biodégradables, des recherches ont été menées dans la préparation de nouveaux adsorbants peu onéreux et efficace. L'alginate est de loin le polymère le plus largement répandu dans les technologies d'immobilisation [23].

3.1 Définition de l'alginate

L'alginate est un polysaccharide linéaire à longues chaînes moléculaires soluble dans l'eau et présentant des propriétés gélifiantes lorsqu'elle est complexée avec des ions. L'alginate, qui est un copolymère anionique naturel, est un acide polyuronique constitué par l'enchaînement alternant de l'acide β -D-mannuronique et de l'acide α -L-guluronique liés entre eux en (1 \rightarrow 4) par des liaisons glycosidiques de proportion et d'arrangement séquentiel variable. Les supports d'alginate sont habituellement faits en réticulant, par liaisons physiques, le groupe carboxylique de l'acide α - L-guluronique avec un ligand cationique [24]. Les alginates sont obtenus à partir des grandes algues brunes [25].

3.2 Préparation des billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont [5,10] :

- **La synthèse par extrusion** : une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. 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 gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.
- **La gélification d'un aérosol** : cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray ; les gouttelettes de taille micrométrique ainsi

formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.

- **La synthèse en microémulsion** : cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles.

4. Méthode des plans d'expériences

Quel que soit le domaine d'étude, l'expérimentateur est confronté à la difficulté de structurer ces démarches expérimentales de manière optimale [26]. La méthode des plans d'expériences permet de quantifier et de hiérarchiser les effets d'un grand nombre de facteurs d'un système étudié, et cela avec un nombre d'essais relativement faible, dans un minimum de temps et de coût [27].

Les premiers chercheurs qui se sont penchés sur cette méthode sont des agronomes et des statisticiens [26]. Les fondements des plans d'expériences ont été établis au début des années 30 par R.A FISHER en s'intéressant à la recherche agronomique [27,28].

4.1 Objectif d'un plan d'expérience

Pour appréhender et modéliser des phénomènes complexes, des expériences doivent être effectuées avec une méthodologie rigoureuse. La méthode des plans d'expériences, dont l'objectif principal est d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences, est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche [28].

4.2 Notions de bases

4.2.1 Réponse

On qualifie de **réponse** la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, elle est observée pour chaque expérience réalisée. Elle est aussi appelée **grandeur d'intérêt** [26,27].

4.2.2 Facteur

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influer sur la réponse ; ce sont les facteurs de l'étude [29]. Les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (Température, vitesse, concentration, etc...) et d'autres sont qualitatifs (couleur, nature du solvant etc...) [30,28].

La valeur attribuée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. En général, la variation d'un facteur lors de l'étude de son influence est limitée par deux bornes, la borne supérieure est appelé niveau haut (+) et la borne inférieure niveau bas (-) du domaine de variation du facteur [31].

4.2.3 Coordonnées centrées réduites

L'attribution des valeurs -1 et +1 au niveau bas et haut respectivement, permet d'effectuer un changement de l'unité de mesure ; l'origine est donc déplacée. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables appelées variables centrées réduites.

L'intérêt du passage des variables réelles aux variables centrées réduites est de généraliser la théorie des plans d'expériences et ainsi présenter ces derniers de la même manière quels que soient les domaines expérimentaux et quels que soient les facteurs [26,30].

Le passage des variables réelles notés x aux variables codées notées X , et inversement est donné par les formules suivantes :

$$X = \left(\frac{x-x_0}{\Delta x} \right) \quad [\text{I-4}]$$

$$x_0 = \left(\frac{x_{+1}+x_{-1}}{2} \right) \quad [\text{I-5}]$$

$$\Delta x = \left(\frac{x_{+1}-x_{-1}}{2} \right) \quad [\text{I-6}]$$

x_0 : valeur centrale en unités courantes,

Δx : le pas,

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

4.2.4 Domaine d'étude

C'est une partie de l'espace expérimental sélectionnée par l'expérimentateur pour réaliser son étude. Cette zone expérimentale, définie par les niveaux hauts et bas des facteurs, est appelée domaine d'étude [31] (figure I.5).

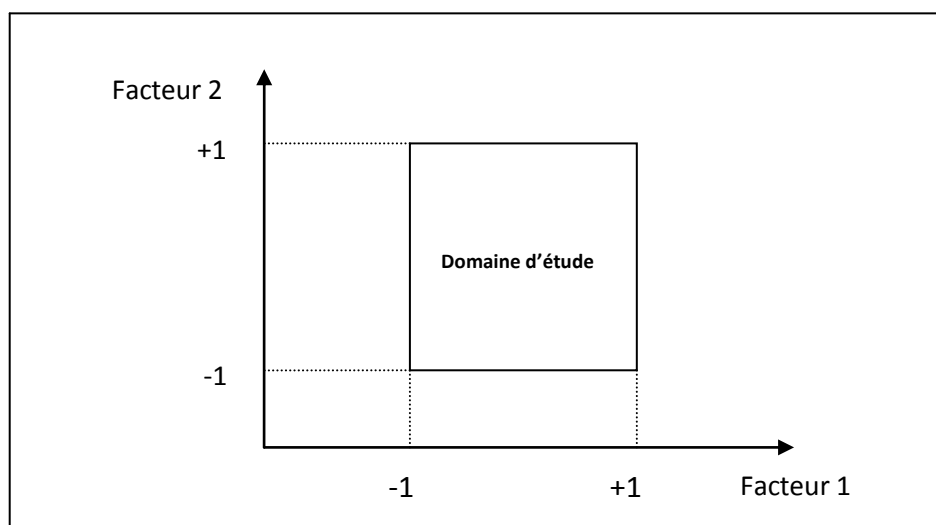


Figure I.5 : Schéma représentant le domaine d'étude

4.2.5 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur X sur la réponse y est la variation de cette dernière quand le facteur X passe du niveau bas (-1) au niveau haut (+1) [28].

4.2.6 Interaction entre facteurs

Dans le cas où l'effet d'un facteur X_1 dépend du niveau d'un autre facteur X_2 ou inversement, on parle d'interaction entre les deux facteurs, cette interaction est notée par X_1X_2 [29].

4.3 Etapes d'élaboration d'un plan d'expérience

La mise en œuvre d'un plan d'expériences doit inéluctablement suivre une méthode logique et rigoureuse.

4.3.1 Définition du système à étudier

C'est le point de départ de la mise en œuvre d'un plan d'expériences. L'expérimentateur doit définir le système à étudier puis poser les questions pour lesquelles il désire des réponses. Par la suite l'organisation des essais qui permettent de répondre aux questions posées doit être établie.

4.3.2 Préparation de l'expérimentation

Elle consiste en une réflexion préalable qui permettra l'interprétation des résultats et l'acquisition progressive des connaissances [26]. Cette étape permet :

- de préciser avec soin les réponses qui seront enregistrées à chaque essai ;
- de rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié ;
- de définir les domaines d'étude de chacun des facteurs ;
- d'envisager les erreurs systématiques possibles pour éventuellement s'en affranchir ;
- de prévoir les contraintes expérimentales possibles ;
- d'organiser des essais supplémentaires pour évaluer l'erreur expérimentale.

Au terme de cette réflexion, il est facile de choisir le modèle de plan d'expériences qui convient le mieux au problème posé.

4.3.3 Analyse des résultats

Avant d'entreprendre les calculs, l'expérimentateur doit s'assurer [31] :

- qu'il n'y a pas de résultats aberrants ou faux ;
- que les niveaux ont bien été respectés au cours de l'expérimentation ;

- que le modèle mathématique retenu a priori représente bien les résultats d'expériences;
- que l'on a bien évalué les risques d'ambiguïté.

Une bonne qualité des résultats permet de faire par la suite les calculs et les interprétations.

4.3.4 Acquisition progressive des connaissances (figure I.6)

Dans le cas où les résultats ne permettent pas de répondre aux questions posées ou si de nouvelles questions sont soulevées, d'autres essais devront être réalisés à partir des conclusions du premier plan, ces dernières permettent de savoir dans quelle direction aller pour arriver au but recherché.

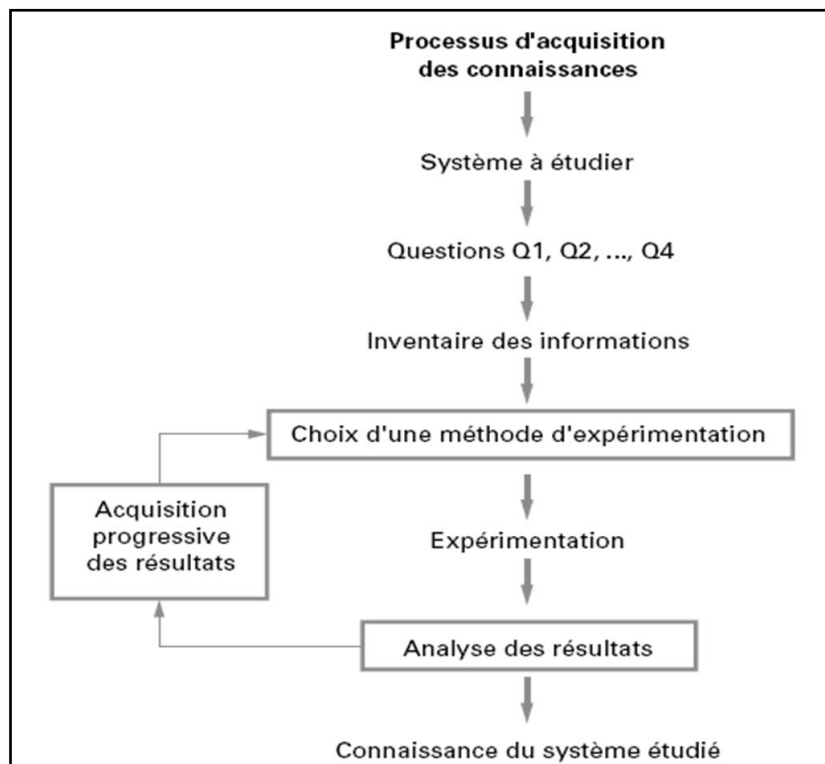


Figure I.6 : Schéma d'acquisition des connaissances [26]

4.4 Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k

Ces plans sont les plus simples à réaliser et les plus utiles, car ils forment la base de tous les débuts d'études. Les résultats de ceux-ci peuvent être complétés par de nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherché [26,30]. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux niveaux qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées.

La dénomination 2^k a la signification suivante : le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés, le 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux [27].

Le modèle mathématique utilisé dans le cas des plans factoriels est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur. Les plans factoriels complets conduisent à une modélisation simple [32].

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ijm} X_i X_j X_m + \dots + \sum_{i=1}^n a_{ij\dots p} X_i X_j \dots X_p \quad [I-5]$$

Avec:

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad [I-6]$$

$$a_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i y_i \quad [I-7]$$

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m X_i X_j y_i \quad [I-8]$$

y : la réponse

a_0 : le coefficient constant du modèle ;

a_i : l'effet du facteur i ;

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

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

$a_{ij\dots p}$: l'interaction entre tous les facteurs ;

n : nombres d'expériences ;

X_i : niveau du facteur i ;

X_j : niveau du facteur j.

4.4.1 Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination (R^2) est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire. D'une valeur comprise entre 0 et 1, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées.

4.4.2 Coefficient de détermination ajusté

Il tient compte du nombre de variables. En effet, le principal défaut du R^2 est de croître avec le nombre de variables explicatives c'est pourquoi on s'intéresse davantage à un coefficient de détermination ajusté.

4.4.3 Test des coefficients

Le test t , ou test de Student, désigne un ensemble de tests d'hypothèses paramétriques où la statistique calculée suit une loi de Student lorsque l'hypothèse nulle est vraie. Il permet de déduire si un coefficient est significatif ou non.

4.4.4 Test de Fisher

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

4.5 Logiciel de plan d'expériences

La réalisation rapide et précise d'une étude menée à l'aide d'un plan d'expérience nécessite l'utilisation de l'outil informatique. Celui-ci permet de bénéficier d'une assistance à la création d'un plan d'expérience, de réaliser tous les calculs fastidieux mais aussi d'obtenir tout types de sorties : diagrammes, représentations graphiques, etc [28].

Les logiciels de plans d'expériences sont des outils indispensables pour la construction des plans complexes en un temps réduit et l'interprétation approfondie des résultats obtenus.

Les logiciels de plan d'expériences les plus utilisés sont les suivants :

- JMP[®] version 8
- DOE++[®]
- STATISTICA[®]
- MINITAB[®]

PARTIE II

Matériel et Méthodes

1. Matériel

1.1 Réactifs et matériel utilisés

Le Matériel utilisés est cité dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Le matériel utilisé est le suivant

Matériel	Marque
Spectrophotomètre UV/Visible	SHIMADZU UV MINI-1240
Agitateur	Heidolph <i>MR Hei-Mix S</i>
Balance de précision	DENVER INSTRUMENT

Les réactifs pour le dosage du phénol sont cités dans l'annexe N°2.

1.2 Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé au cours de l'expérimentation est constitué d'un Erlenmeyer de 500 mL muni d'une sortie permettant de faire des prélèvements réguliers ; l'agitation se fait par l'intermédiaire d'une plaque magnétique (Heidolph).

Notre travail consiste à réaliser une étude d'adsorption du phénol sur les billes d'alginate/ charbon actif en batch sous les conditions opératoires suivantes :

- Température ambiante ;
- Une agitation qui permet aux billes de rester en suspension ;
- pH proche de la neutralité.

2. Méthodes

2.1 Protocole expérimental de synthèse des billes par extrusion

2.1.1 Préparation de la solution d'alginate

La poudre d'alginate de sodium est dissoute dans l'eau distillée sous agitation par petites quantités [23,10] sans cesser l'agitation pour éviter toute formation de grumeaux jusqu'à dissolution totale de la poudre et homogénéisation de la solution.

2.1.2 Préparation de la solution de chlorure de calcium

Le chlorure de calcium CaCl_2 est dissout dans d'eau distillée à une concentration de $0,3\text{g.L}^{-1}$. La solution est conservée au réfrigérateur à $4\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à utilisation.

2.1.3 Préparation des billes

La solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une burette dans une solution contenant le réticulant (CaCl_2) [33]. 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. Les billes d'alginate de Calcium et charbon actif (ACCA) sont préparées de la même manière : Le charbon actif est incorporé par petites quantités à la solution d'alginate sous agitation aussi et jusqu'à homogénéisation de la solution.

Le schéma synoptique de la figure II.1 résume les étapes de réalisation de l'immobilisation du charbon actif en poudre par extrusion.

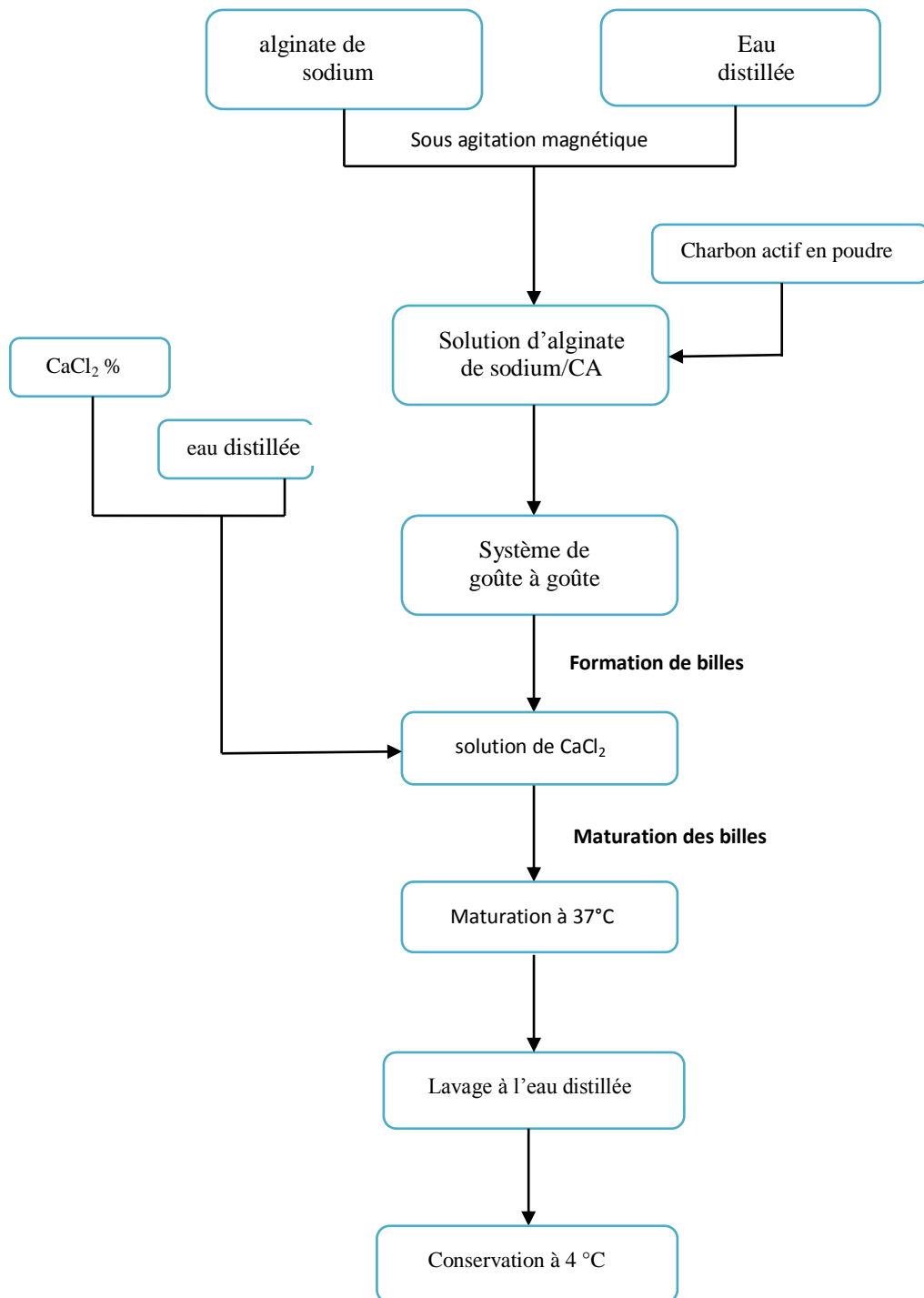


Figure II.1 : Schéma synoptique descriptif de la méthode d'immobilisation du charbon actif par extrusion

2.2 Méthodes d'analyses

Afin de suivre le taux d'adsorption du phénol, des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués (figure II.5).

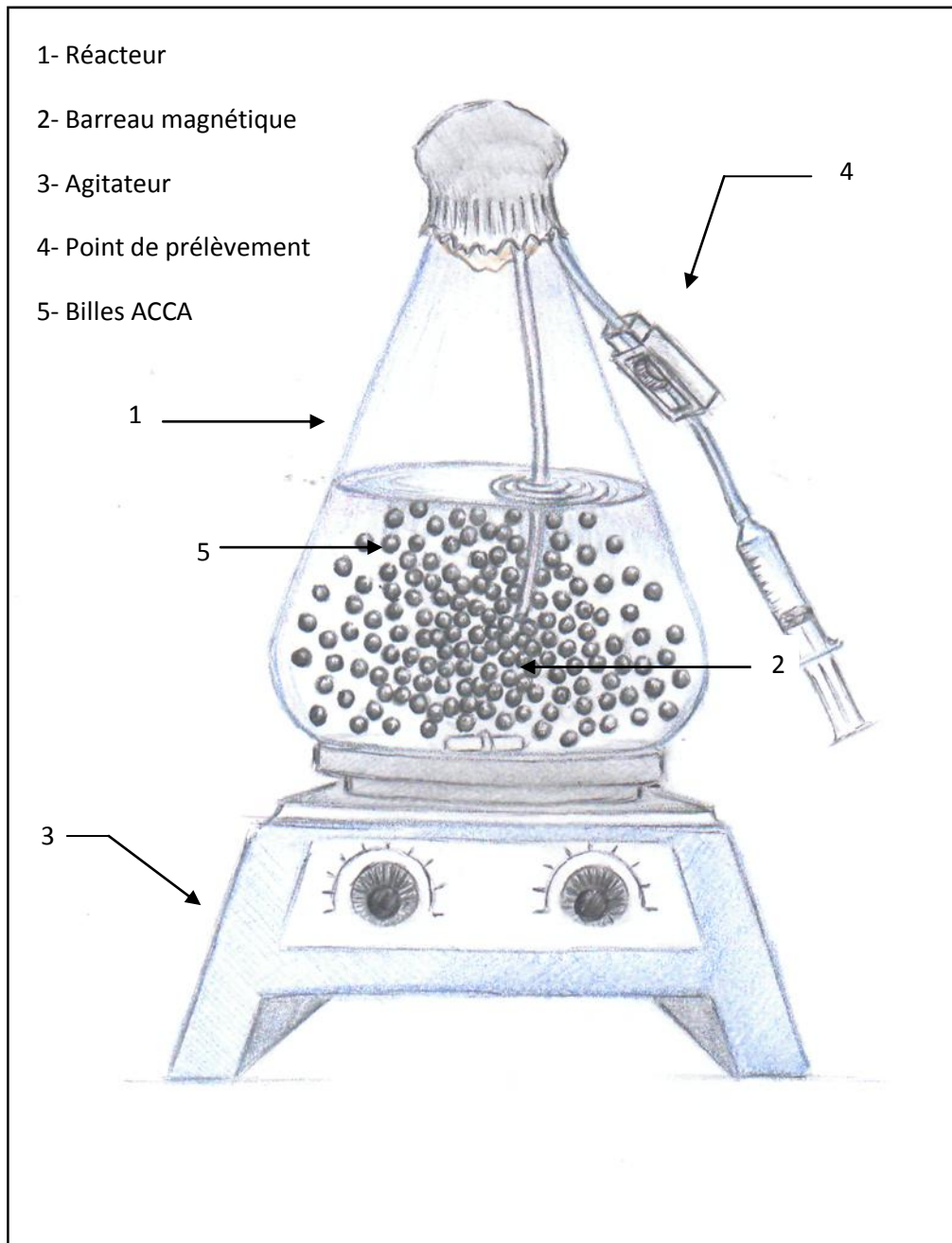


Figure II.2 : Dispositif expérimental

2.2.1 Dosage du phénol

La concentration résiduelle en phénol a été déterminée par méthode colorimétrique après réaction avec la 4-amino antipyrine[34].

2.2.2 Analyse des billes par le MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Une analyse des billes, par cette méthode, a été réalisée afin de caractériser les billes d'un point de vue morphologique.

2.2.3 Analyse statistique

L'analyse statistique des résultats expérimentaux est effectuée à l'aide d'un logiciel : JMP[®]. Il est particulièrement bien adapté pour la construction et l'analyse des plans d'expériences [31].

PARTIE III

Résultats et discussion

1. Etude comparative de l'adsorption du phénol par le charbon libre, les billes AC vierges et les billes ACCA

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du phénol sur trois supports différents dans les mêmes conditions opératoires à la température ambiante

L'analyse des échantillons prélevés au cours du temps a permis de tracer les cinétiques d'adsorption présentées sur les figures III.1 et III.2

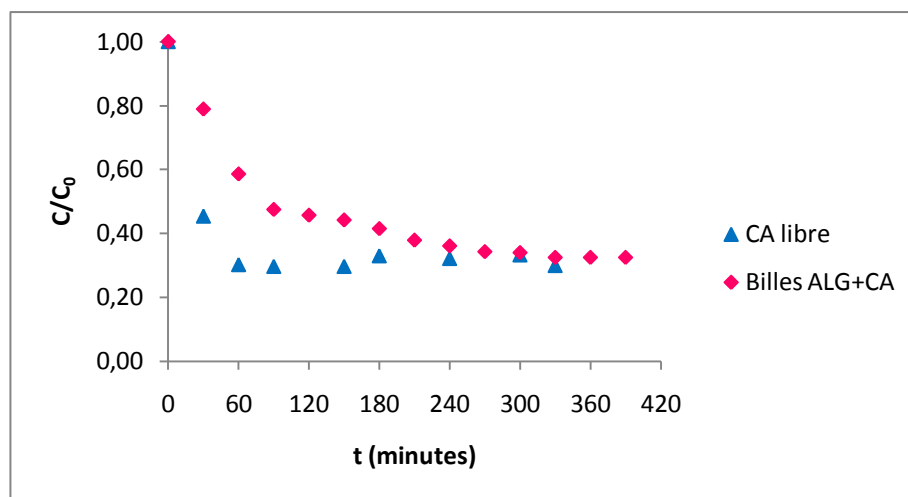


Figure III.1: Cinétiques d'adsorption du phénol par les billes ACCA et par le CA libre

Dans les deux cas présentés sur la figure III.1, la concentration décroît en apparence exponentiellement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique d'équilibre entre le charbon actif et le phénol présent dans la solution aqueuse.

La comparaison montre que la vitesse d'adsorption est nettement plus rapide pour le charbon actif en poudre.

Dans le cas des billes d'AC vierges l'évolution de la concentration en phénol est quasi-nulle. L'adsorption est insignifiante ce qui nous permet de confirmer qu'il n'y a pas d'adsorption du phénol par les billes d'alginate de calcium.

Lors de l'étude de l'adsorption du phénol par des billes d'alginate, *Jodra et al* [23], ont constaté les mêmes résultats.

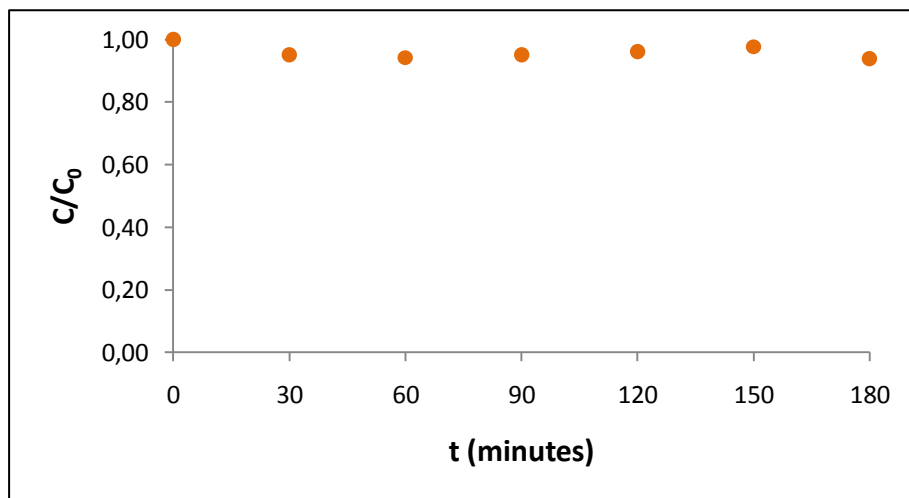


Figure III.2: Cinétique d'adsorption du phénol par les billes AC vierges

2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé à une température donnée. Elle exprime la quantité d'adsorbé présent sur l'adsorbant (q_e) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_e .

2.1 Protocole expérimentale

Pour la réalisation d'une isotherme d'adsorption, les échantillons sont préparés en mettant l'adsorbant (Billes ACCA) en contact avec une solution de phénol de concentration initiale connue. Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité de phénol non adsorbé dans la solution est analysée par spectrophotométrie pour chacun des échantillons.

L'isotherme est construite à température ambiante.

2.2 Etude de l'adsorption à l'équilibre

L'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA est présentée sur la figure III.3

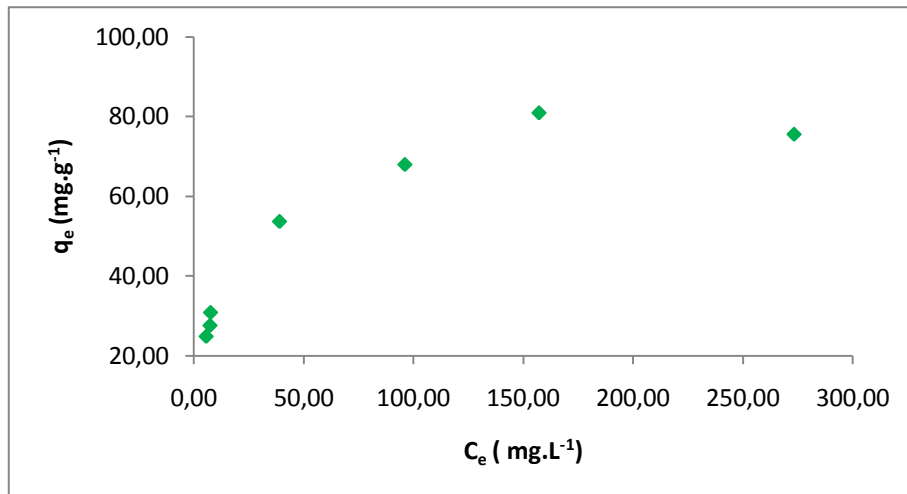


Figure III.3 : Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA

L'isotherme montre que la quantité de phénol adsorbé par les billes (q_e) augmente avec la quantité de phénol à l'équilibre dans la solution (C_e), puis tend à se stabiliser ; il y a formation d'un palier c'est donc une isotherme de type L2 [20].

2.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

2.3.1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{[III-1]}$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e \quad \text{[III-2]}$$

En traçant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$ (figure III.4), on détermine les paramètres K_f et n .

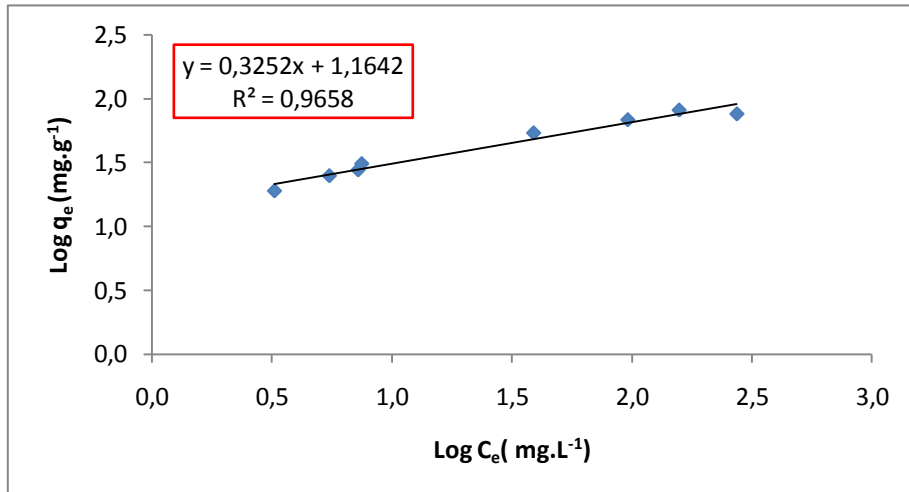


Figure III.4 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA

2.3.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est défini par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [III-3]$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad [III-4]$$

En traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (figure III.5), on détermine les paramètres K_L et q_{max} .

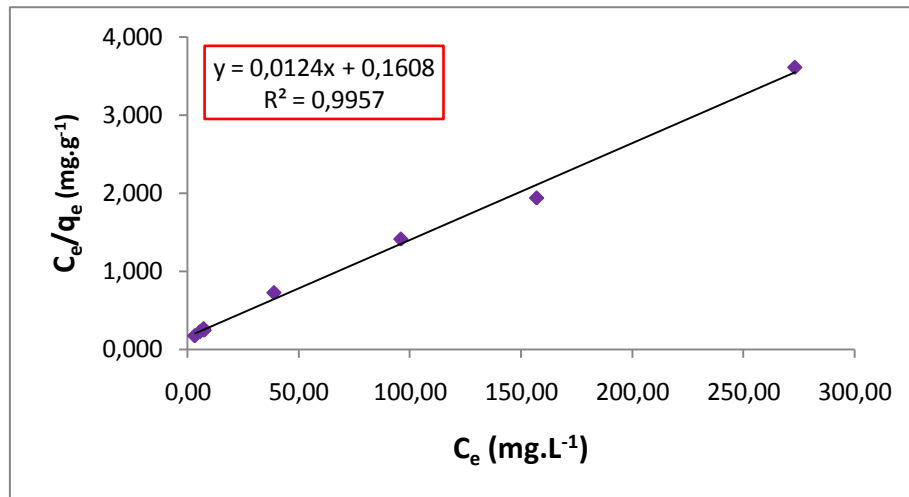


Figure III.5 : Linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA

2.3.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est défini par la relation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln (AC_e) \quad \text{[III-5]}$$

L'expression linéaire de l'équation de Temkin est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \text{[III-6]}$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{[III-7]}$$

Les paramètres de ce modèle ont été déterminés en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure III.6).

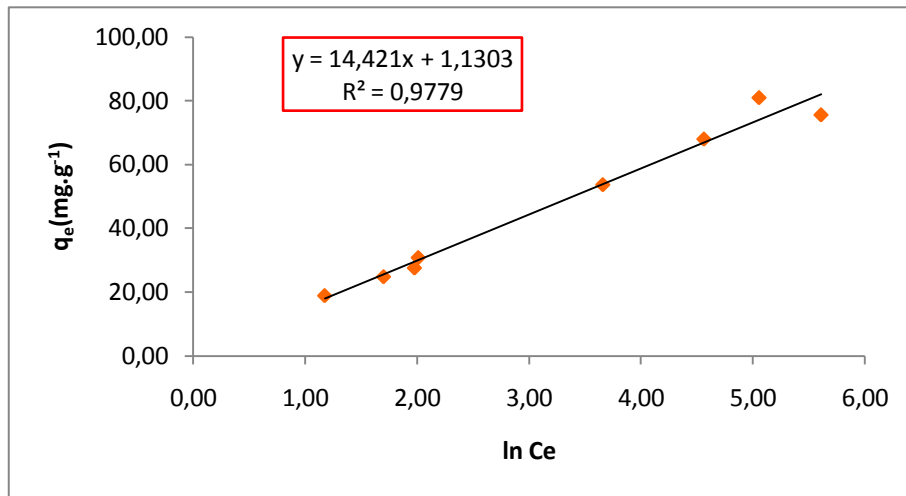


Figure III.6 : Linéarisation selon le modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA

Le tableau III-1 regroupe les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol par les billes ACCA.

Tableau III-1 : Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de pour l'adsorption du phénol par les billes ACCA.

<i>Modèle Freundlich</i>			<i>Modèle Langmuir</i>			<i>Modèle de Temkin</i>		
K_f $(mg.g^{-1}).(L.mg^{-1})^{1/n}$	$1/n$	R^2	q_{max} $(mg.g^{-1})$	K_L $(L.mg^{-1})$	R^2	A $(L.g^{-1})$	B	R^2
14.594	0,3252	0,9658	80,645	0,077	0,9957	1,0815	14,421	0,9779

Les figures III.7, III.8 et III.9 représentent q_e calculée par les équations de Freundlich, Langmuir et Temkin en fonction de C_e .

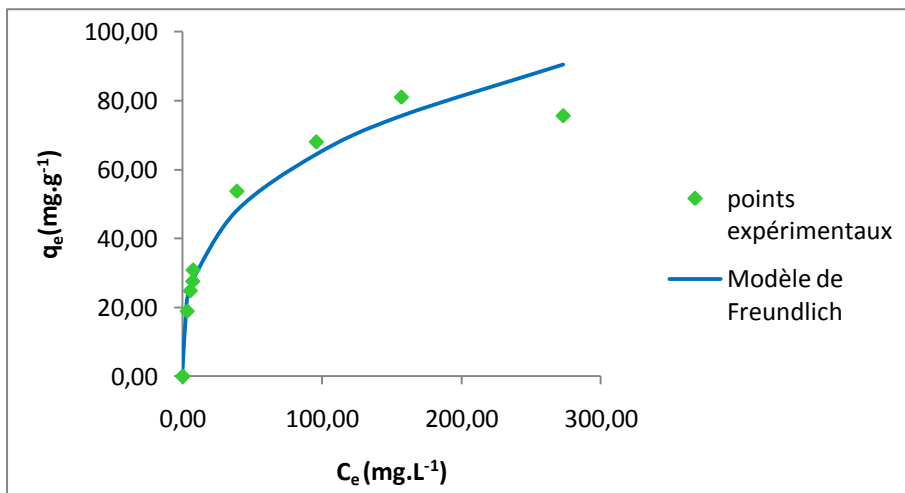


Figure III.7 : Isotherme d’adsorption du phénol par les billes ACCA (modèle de Freundlich)

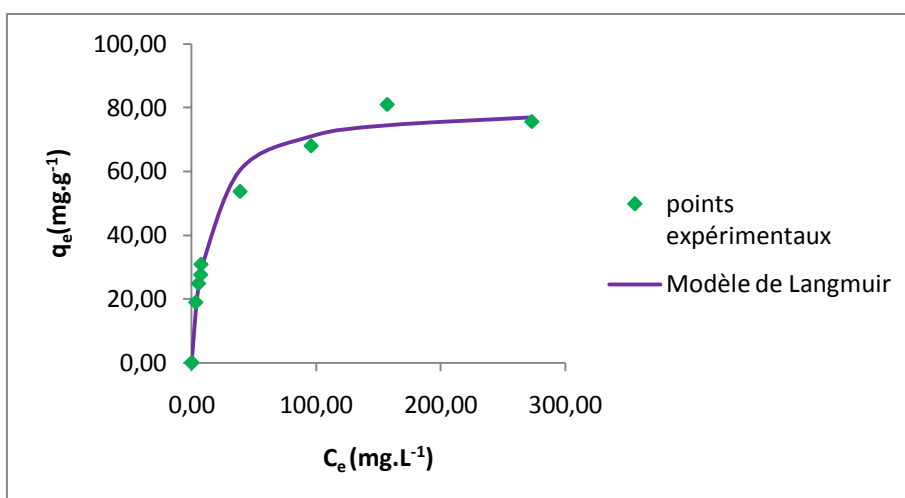
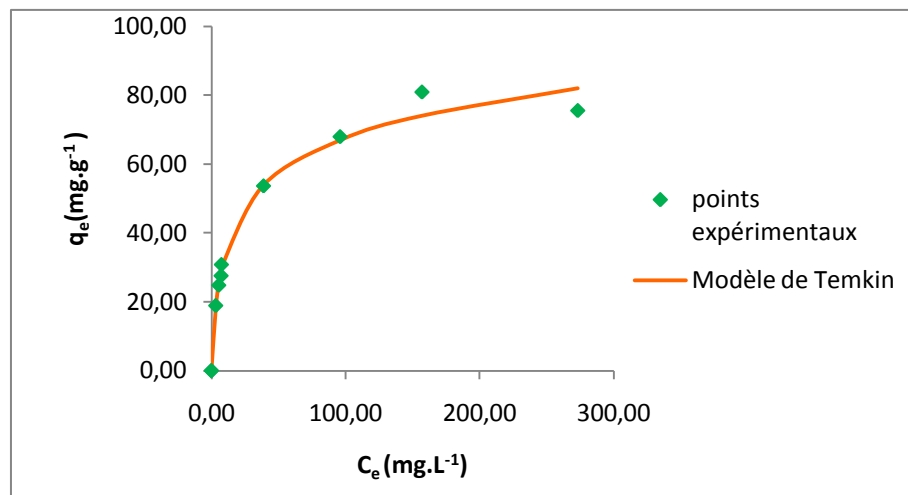


Figure III.8 : Isotherme d’adsorption du phénol par les billes ACCA (modèle de Langmuir)



**Figure III.9 : Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA
(modèle de Temkin)**

Les figures III.7, III.8 et III.9 montrent que les trois modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin décrivent raisonnablement l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA.

La valeur du paramètre de Langmuir q_{max} est proche de celle déterminée expérimentalement, et son coefficient de corrélation $R^2 > 0,99$, ce qui confirme la bonne description de l'isotherme par le modèle de *Langmuir*.

Le paramètre n du modèle de *Freundlich* représente l'affinité de la surface avec le soluté ; lorsque $1/n < 1$ [21], cela exprime une adsorption favorable ce qui est confirmé par le résultat obtenu : $1/n = 0,3252$.

Les isothermes calculées à partir des paramètres du tableau III.1 se rapprochent de façon satisfaisante de la courbe expérimentale (figures III.7, III.8 et III.9).

Ces résultats expriment la possibilité d'avoir une adsorption physique ou chimique.

L'isotherme de Temkin nous permet de calculer l'énergie libre de Gibbs :

$$B = \frac{RT}{\Delta G^\circ} \quad \text{[III-8]}$$

La valeur de ΔG° en valeur absolue ($0,171 \text{ KJ.mol}^{-1}$) est inférieure à 10 KJ.mol^{-1} ce qui indique que l'adsorption physique est le mécanisme prédominant [22].

3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des billes ACCA

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption du phénol par le support combiné. Pour cela, le suivi de plusieurs cinétiques a été effectué.

a. Influence de la masse de CA immobilisé

Afin d'évaluer l'influence de la concentration en charbon actif sur l'adsorption du phénol, des cinétiques d'adsorption du phénol par des billes ACCA contenant des masses de CA différentes ont été réalisées. Les résultats après analyse à l'UV-Visible des échantillons sont représentés sur la figure III-10.

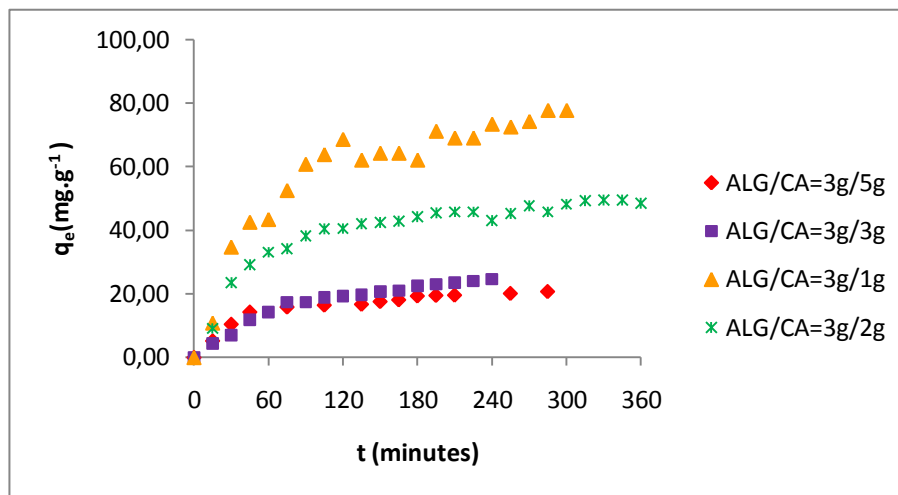


Figure III.10 : Capacité d'adsorption des billes ACCA contenant différentes masses de CA

La figure III.10 montre que la capacité d'adsorption du phénol par les billes ACCA est inversement proportionnelle à la masse de charbon actif immobilisé. La capacité d'adsorption

est de presque 80 mg.g^{-1} pour des billes contenant 1g de CA, elle diminue approximativement de moitié pour les billes contenant 2g de CA, et de même pour une quantité de charbon actif de 3g. La capacité d'adsorption des billes contenant 5g de CA est quasi-identique à la capacité d'adsorption des billes contenant 3g de CA.

La diminution de la quantité de phénol adsorbée peut aussi être due au gradient de concentration entre cette dernière dans la solution, et la concentration de phénol sur la surface de l'adsorbant [35].

A partir de 5g, la capacité d'adsorption est quasi-équivalente à celle des billes contenant une quantité de 3g ; il est possible que la quantité de particules agrégées atteigne un maximum.

Le tableau III-2 résume les quantités adsorbées par les billes ACCA de la même taille contenant des masses de charbon actif différentes.

Tableau III-2 : Capacité d'adsorption des différentes billes ACCA en fonction de la quantité de charbon actif immobilisé

$m_{ca}(g)$	$q_e(mg.g_{ads}^{-1})$
1	77,69
2	48,51
3	24.59
5	20.66

b. Influence de la taille des billes

Afin d'évaluer l'influence de la taille des billes ACCA sur leur capacité d'adsorption, nous avons été amené à synthétiser des billes de différents diamètres et à étudier l'évolution de l'adsorption du phénol par ces dernières. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11.

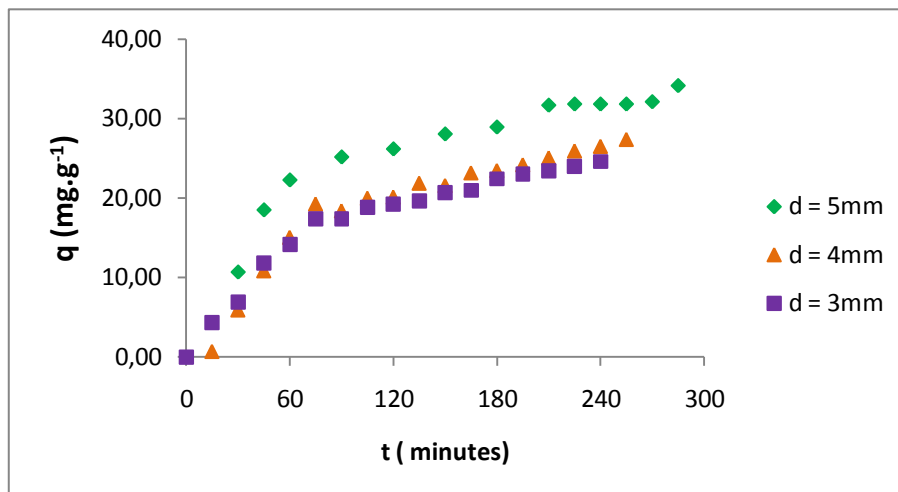


Figure III.11 : Capacité d'adsorption des billes ACCA de différentes tailles

La figure III.11 montre que les capacités d'adsorption des billes de diamètre égale à 4mm et 3 mm se superposent ; la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant atteint les 27 mg.g⁻¹ et 24 mg.g⁻¹ pour un diamètre de 4 mm et 3 mm respectivement.

Pour des billes de diamètre égales à 5mm, la quantité adsorbée atteint les 34 mg.g⁻¹, la différence entre cette dernière et la plus petite quantité adsorbée est plus importante (10mg.g⁻¹), il n'y a donc pas d'influence significative de la taille des billes ACCA sur l'adsorption du phénol comparée à l'influence des autres paramètres étudiés.

Le tableau III-3 résume les quantités adsorbées par les billes de différents diamètres.

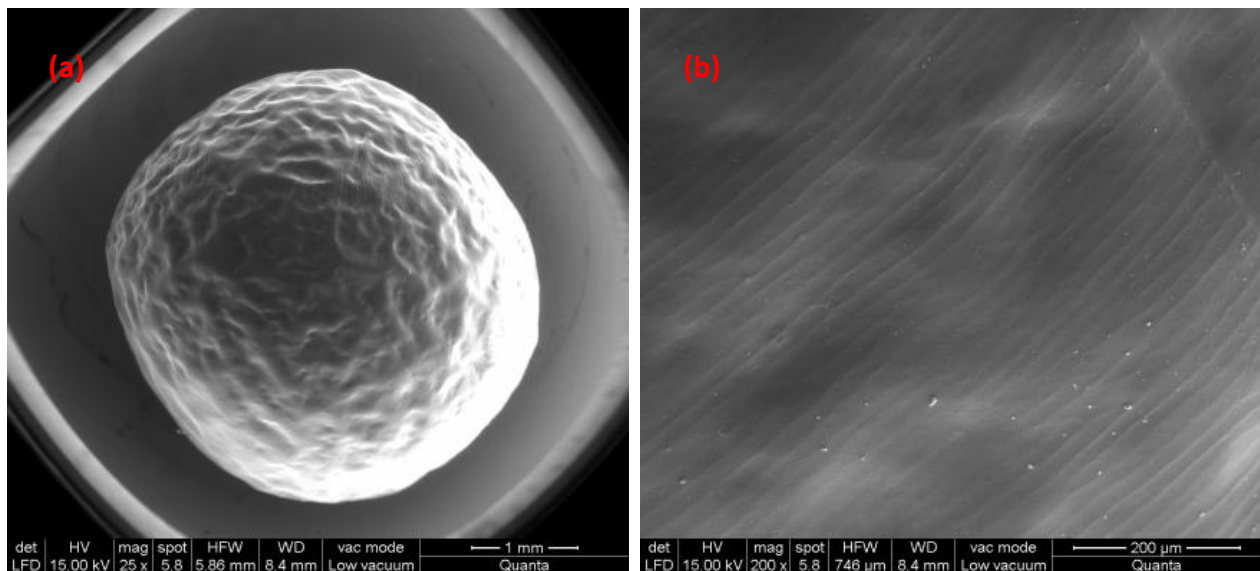
Tableau III-3 : Capacité d'adsorption des billes ACCA

d (mm)	q_e (mg.g ⁻¹)
3	24,59
4	27,34
5	34,14

4. Analyse des billes au microscope électronique à balayage

Les billes ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les billes d'Alginate de calcium (AC) présentent une surface lisse [24,36] (figure III.12).

En revanche, les billes ACCA ont une surface irrégulière et rugueuse. Ce changement d'aspect s'explique par la présence de particules de charbon actif de taille micrométriques dans les billes [23] (figure III.13).



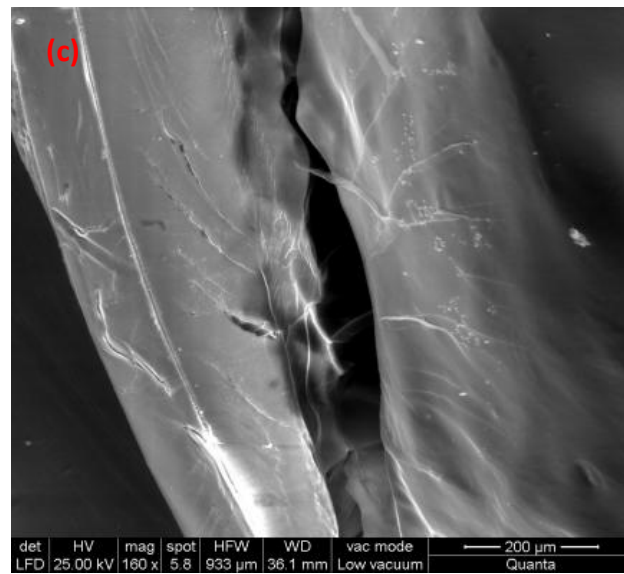
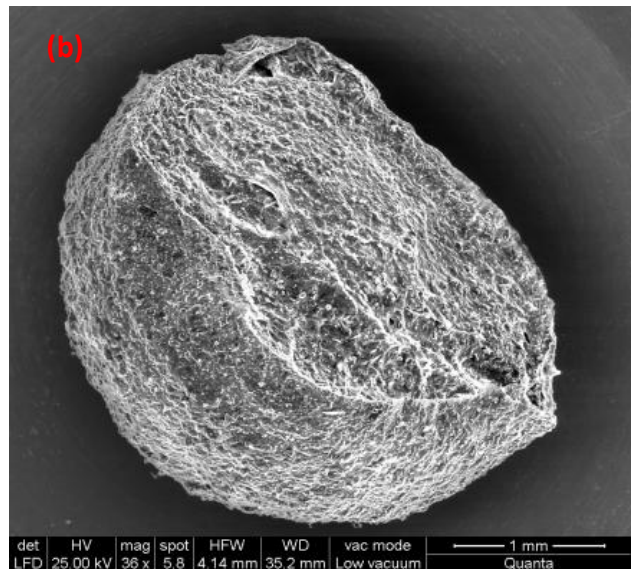
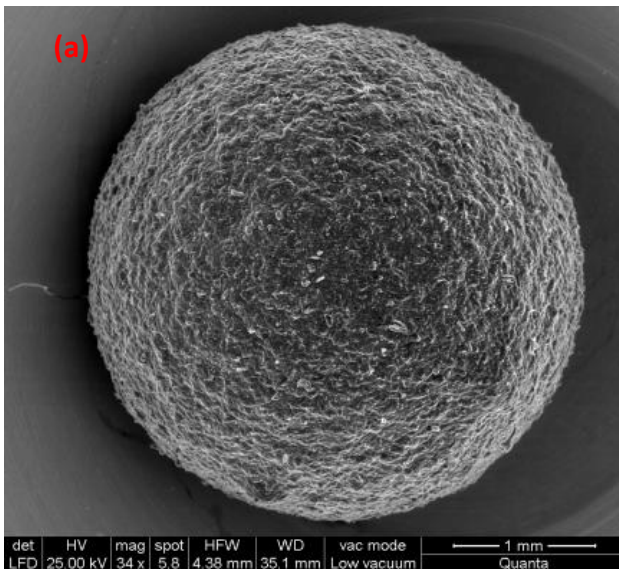


Figure III.12 : Microscopie électronique des billes d'alginate de calcium : a (X 25) ; b (X 200) ; c (X 160)



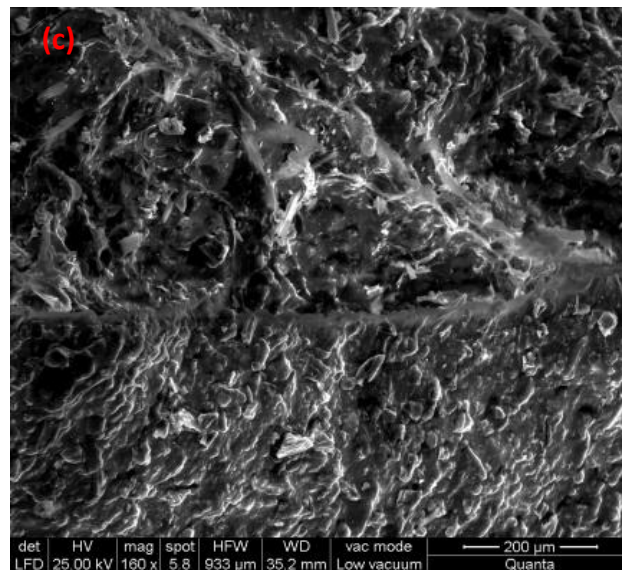


Figure III.13 : Microscopie électronique des billes d’alginate contenant du charbon actif : a (X 34) ; b (X 36) ; c (X 160)

5. Plans d’expériences :

Appliqués dans la recherche et le développement de nouveaux produits et procédés, les japonais en ont fait un outil privilégié d’obtention de la qualité. Dans le domaine industriel, les plans d’expériences sont utilisés pour optimiser les performances d’un produit ou du procédé de fabrication, ou pour résoudre des problèmes de fabrication [27].

5.1 Application du plan à l’adsorption du phénol par les billes ACCA

Les trois facteurs de notre étude sont des facteurs quantitatifs, nous attribuons à chacun d’eux deux niveaux. Les paramètres sont :

- X_1 : Concentration du phénol ($C_{\text{phénol}}$) ;
- X_2 : Masse du CAP (m_{ca}) ;
- X_3 : Diamètre des billes (d).

Les niveaux de chaque facteur sont résumés dans le tableau III-4

Tableau III-4 : Facteurs et domaine d'étude

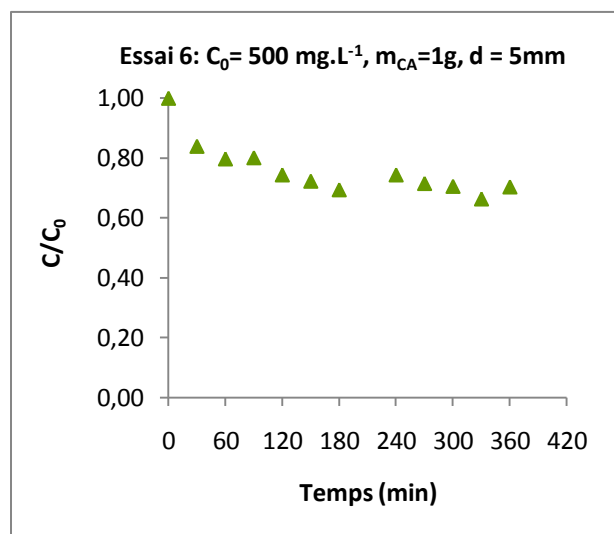
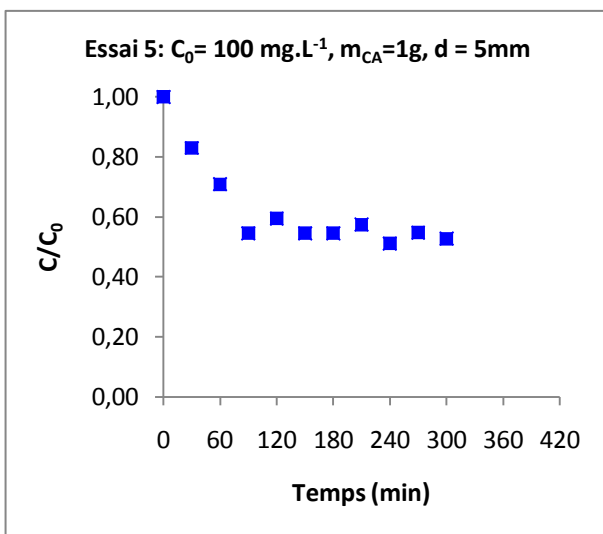
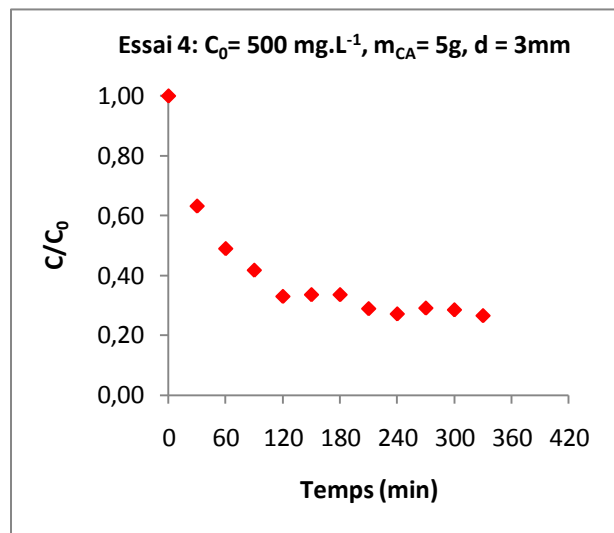
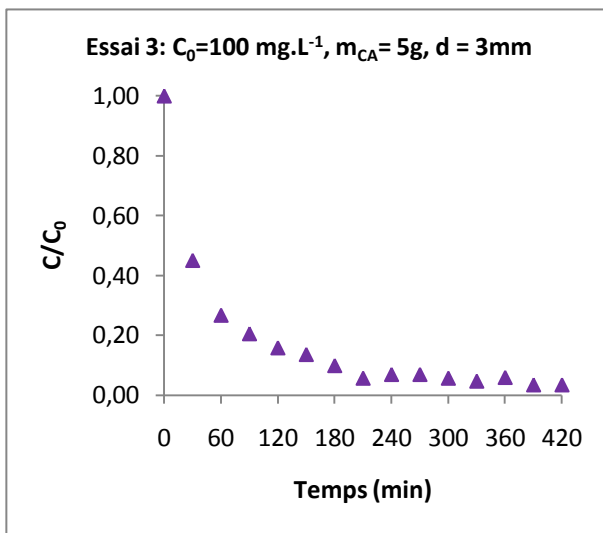
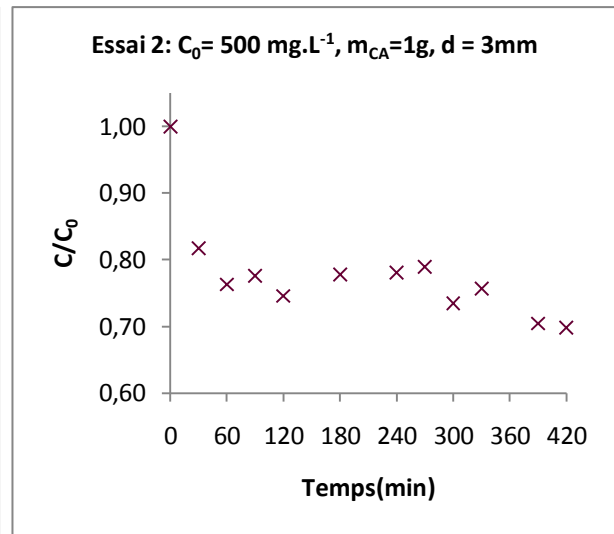
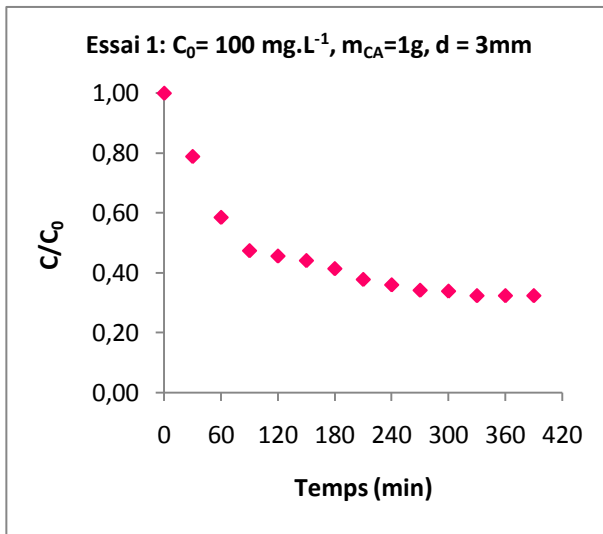
<i>Facteurs</i>	<i>Niveau bas (-)</i>	<i>Niveau (+)</i>
X ₁ (mg.L ⁻¹)	100	500
X ₂ (g)	1	5
X ₃ (mm)	3	5

Des essais au centre ont été réalisés car nous sommes en présence d'un plan saturé [31].

Tableau III-5 : Essais planifiés par le plan factoriel complet 2³

Essai n°	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			q (mg.g ⁻¹)
	C _{phénol} (mg.L ⁻¹)	m _{ca} (g)	d (mm)	X ₁	X ₂	X ₃	
1	100	1	3	-1	-1	-1	36,65
2	500	1	3	+1	-1	-1	69,29
3	100	5	3	-1	+1	-1	9,72
4	500	5	3	+1	+1	-1	37,98
5	100	1	5	-1	-1	+1	25,17
6	500	1	5	+1	-1	+1	77,26
7	100	5	5	-1	+1	+1	9,22
8	500	5	5	+1	+1	+1	35,09
9	300	3	4	0	0	0	34,89
10	300	3	4	0	0	0	39,38
11	300	3	4	0	0	0	34,89

La figure III-14 représente les cinétiques des essais effectués.



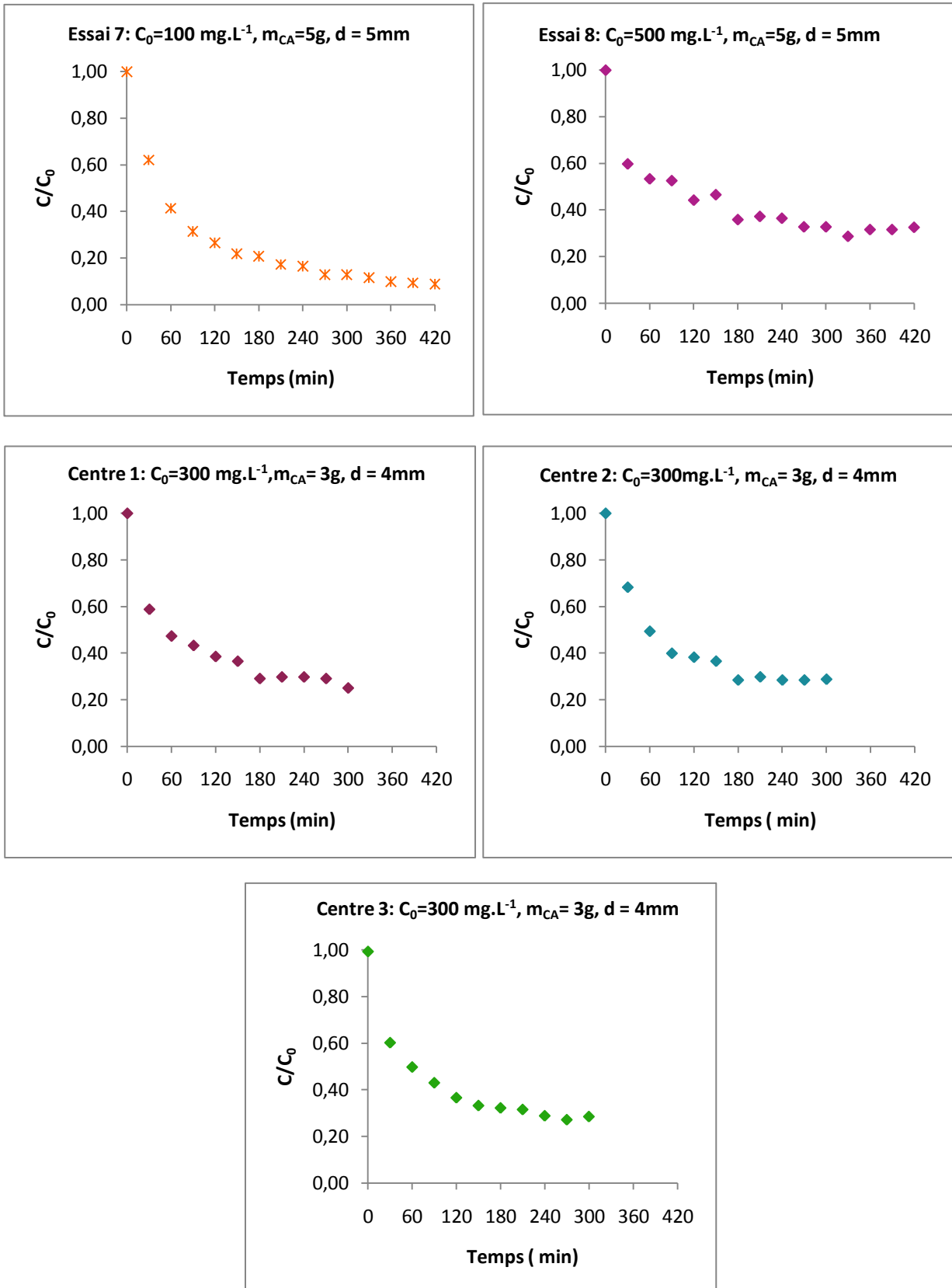


Figure III.14: Essais du plan factoriel complet 2^3

- **Analyse statistique**
 - **Modélisation mathématique**

L'estimation des coefficients est faite comme suit :

$$a_0 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{11} y_i = 37,2309 \quad [\text{III-9}]$$

$$a_1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} y_i = 17,3575 \quad [\text{III-10}]$$

$$a_2 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} y_i = -14,545 \quad [\text{III-11}]$$

$$a_3 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{3i} y_i = -0,8625 \quad [\text{III-12}]$$

$$a_{12} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} y_i = -3,825 \quad [\text{III-13}]$$

$$a_{13} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{3i} y_i = -2,1325 \quad [\text{III-14}]$$

$$a_{23} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} X_{3i} y_i = 0,015 \quad [\text{III-15}]$$

$$a_{123} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} X_{3i} y_i = -2.73 \quad [\text{III-16}]$$

Ces résultats nous permettent d'écrire le modèle en unités codées donnant la quantité adsorbée en fonction des niveaux des trois facteurs.

$$y \text{ (quantité adsorbée)} = 37,23 + 17,357X_1 + 14,545X_2 - 0.862X_3 - 3,825X_1X_2 + 2,132X_1X_3 + 0,015 X_2X_3 - 2,73X_1X_2X_3$$

a. Coefficient de détermination R^2

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad [\text{III-17}]$$

Le reproche fait au coefficient de détermination R^2 est qu'il peut approcher la valeur 1, interprété comme un ajustement parfait.

b. Coefficient de détermination ajusté

$$R^2 = 1 - \frac{(n-1)(1-R^2)}{n-p} \quad [\text{III-18}]$$

Le R^2 ajusté tient compte du nombre de paramètres du modèle.

- Analyse statistique

Les tests statistiques sont des outils d'aide à la décision. Un test statistique compare toujours deux hypothèses. La première est appelée hypothèse nulle, notée H_0 . La seconde est appelée hypothèse alternative et notée, H_1 . A l'issue du test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes :

- acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1
- rejet de H_0 et acceptation de H_1 .

a. Test des coefficients

$$H_0 : a_i = 0$$

$$H_1 : a_i \neq 0$$

Pour réaliser ce test au seuil α (nous avons opté pour une valeur de $\alpha = 0,05$), il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur critique d'un Student à $n - p$ degrés de liberté.

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.

Le t de Student de chaque effet est calculé comme suit :

$$t_i = \frac{a_i}{\sigma_{a_i}} \quad \text{[III-19]}$$

$$\sigma_{a_0} = \sqrt{\frac{\text{carré moyen des résidus}}{11}} \quad \text{[III-20]}$$

$$\sigma_{a_i} = \sqrt{\frac{\text{carré moyen des résidus}}{8}} \quad \text{[III-21]}$$

σ : écart type

Un effet sera donc significatif au risque de 5% si son t_i (en valeur absolue) est supérieur à 3,182.

Le tableau III-6 nous informe sur la signification des coefficients du modèle obtenu.

Tableau III-6: Importance des coefficients du modèle

Coefficient	valeur	Écart-type	t de Student	p-value
a₀	37,2309	0,704534	52,84	<,0001*
a₁	17,3575	0,826139	21,01	0,0002*
a₂	-14,545	0,826139	-17,61	0,0004*
a₃	-0,8625	0,826139	-1,04	0,3732
a₁₂	-3,825	0,826139	-4,63	0,0190*
a₁₃	2,1325	0,826139	2,58	0,0817
a₂₃	0,015	0,826139	0,02	0,9867
a₁₂₃	-2,73	0,826139	-3,30	0,0456*

La comparaison du t_i de chaque coefficient estimé à t_{crit} permet d'éliminer trois coefficients non-significatifs: a_3 , a_{13} et a_{23} .

Le nouveau modèle est :

$$y \text{ (quantité adsorbée)} = 37,23 + 17,357X_1 + 14,545X_2 - 3,825X_1X_2 - 2,73X_1X_2X_3$$

Effectuons une nouvelle analyse avec un modèle linéaire ne contenant que les coefficients significatifs (tableau III-7)

Tableau III-7: Importance des coefficients du modèle après ajustement

Coefficient	valeur	Écart-type	t de Student	p-value
a₀	37,2309	0,943186	39,47	<,0001*
a₁	17,3575	1,105984	15,69	<,0001*
a₂	-14,545	1,105984	-13,15	<,0001*
a₁₂	-3,825	1,105984	-3,46	0,0135*
a₁₂₃	-2,73	1,105984	-2,47	0,0486*

c. Test de Fisher

L'analyse de la variance permet d'évaluer l'importance d'un coefficient, si ce dernier est significatif ou non. C'est l'outil privilégié pour ce genre d'étude (tableau III-8).

Tableau III-8: 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	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

Le tableau III-8 nous permet d'aboutir aux résultats résumés dans le tableau III-9 :

n : le nombre d'expérience;

p : le nombre de coefficients;

y_i : quantité adsorbée mesurée;

\hat{y}_i : quantité adsorbée calculée;

\bar{y} : quantité adsorbée moyenne.

Tableau III-9: Analyse de la variance par JMP®

Source de variations	Degré de liberté	Somme des carrés (variation)	Carré moyen	Fisher
Modèle corrigé de la moyenne	4	4321,7204	1069,85	109,3286
Résidus	6	58,7136	9,79	Prob F=<,0001*
Total	10	4338,1005		

La valeur $F = 109,3286$ est comparée à celle déduite de la table de Fisher-Snedecor $F(6,4)$ qui est égale à 4,53. $F > F_{\alpha}$, et $\text{prob } F < 0,05$, l'hypothèse H_0 est rejetée, les variations des réponses mesurées sont donc dues aux variations des facteurs ; ce qui permet de valider le modèle.

Le coefficient de détermination R^2 ainsi que R^2 ajusté étant égale à 0,986 et 0,977, respectivement, nous pouvons déduire que le modèle mathématique est donc satisfaisant et peut être accepté.

La figure III.18 représente les valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs des réponses calculées

- **Effet d'interactions**

Le profil des interactions (figure III.19) montre l'effet de chaque facteur pour le niveau haut et bas d'un autre facteur.

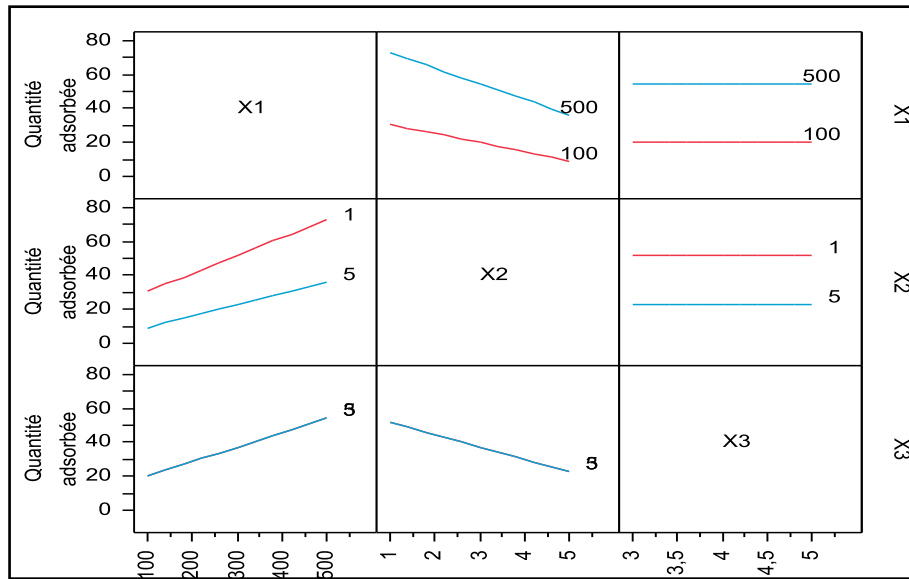


Figure III.15: Profil d'interaction

Les droites rouges et bleues (figure III.19), représentent les niveaux hauts et les niveaux bas des paramètres respectivement.

Le diagramme d'interaction confirme les résultats quant aux interactions qui ne sont pas négligeables.

L'effet de la concentration en phénol est plus élevé quand la masse de CA diminue.

Il n'y a pas d'interaction entre la taille des billes et la masse de CA. Il en est de même pour l'effet de la masse de CA pour le niveau haut et le niveau bas de la taille des billes.

5.2 Optimisation et fonction désirabilité

La fonction désirabilité (D) permet d'optimiser la réponse. Elle est définie par :

$$D = \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{i \min} \\ \left| \frac{y_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} \right|, & y_{i \min} < y_i < y_{i \max} \\ 1, & y_i \geq y_{i \max} \end{cases} \quad \text{[III-22]}$$

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.

Elle permet de trouver les conditions opératoires optimales (figure III-20).

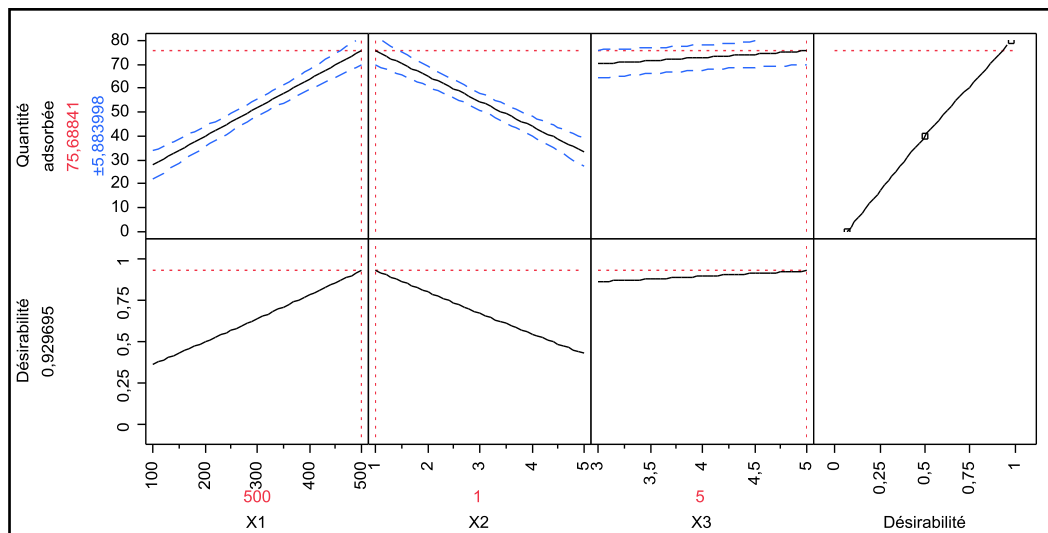


Figure III.16: Profilur de prévision

La quantité adsorbée maximale est de $75,68 \pm 5,88 \text{ mg.g}^{-1}$. Cette valeur correspond à une désirabilité $D = 0,92$ et est obtenue avec les conditions opératoires suivantes :

- Une concentration en phénol de 500 mg.L^{-1} ;
- Une masse de charbon actif de 1g ;
- Un diamètre des billes de 5mm.

Les valeurs de la quantité adsorbée calculée aux sommets du domaine d'étude, sont représentées sur la figure III-21.

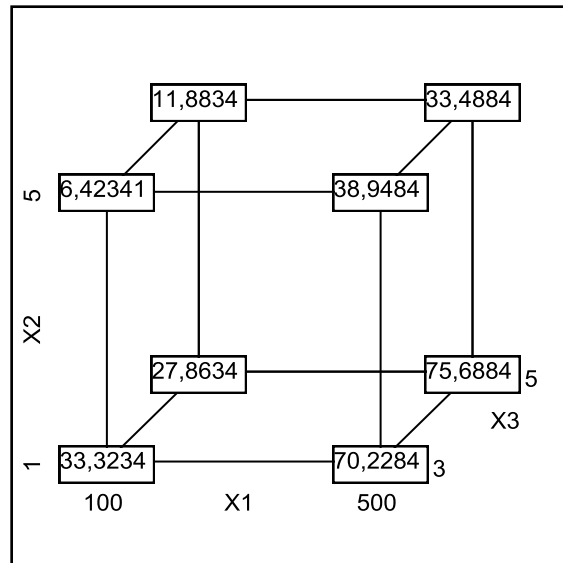


Figure III.17: Valeur de la quantité adsorbée aux sommets du domaine d'étude

- **Expression du modèle en unités réelles**

L'expression du modèle mathématique après ajustement et en unités réelles devient :

$$y = 37,230 + 17,3575 \left(\frac{X_1 - 300}{200} \right) - 14,545 \left(\frac{X_2 - 3}{2} \right) - 3,825 \left(\frac{X_1 - 300}{200} \right) \left(\frac{X_2 - 3}{2} \right) - 2,73 \left(\frac{X_1 - 300}{200} \right) \left(\frac{X_2 - 3}{2} \right) (X_3 - 4)$$

CONCLUSION GÉNÉRALE

A green arrow graphic pointing to the right, containing the text 'CONCLUSION GÉNÉRALE' in white. The arrow has a white outline and a thin green line extending from its tip.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la réalisation d'un matériau innovant qui permet l'élimination des composants phénoliques dans les effluents, par adsorption.

Nous avons mis au point le protocole de préparation des billes d'alginate contenant des particules de charbon actif en poudre, ce dernier étant un composé très utilisé pour l'adsorption des composés organiques. L'alginate étant issue de ressources renouvelables permet de diminuer le coût et de réduire l'impact sur l'environnement.

La préparation des billes a été réalisée en utilisant la méthode par extrusion, décrite dans la littérature. Nous avons fait varier la quantité de charbon actif ainsi que la taille des billes afin de contrôler au mieux leur formulation et d'optimiser les conditions opératoires du procédé.

Les propriétés d'adsorption à l'équilibre des billes ont été analysées en construisant les isothermes d'adsorption du phénol. La modélisation de ces isothermes a permis de déduire le mécanisme d'adsorption prépondérant qui est l'adsorption physique.

Nous avons, par la suite, modélisé nos résultats à l'aide d'un plan d'expériences, ce dernier étant un outil indispensable pour l'obtention de la qualité. Ainsi le modèle obtenu est comme suit :

$$y = 37,230 + 17,3575 \left(\frac{X_1 - 300}{200} \right) - 14,545 \left(\frac{X_2 - 3}{2} \right) - 3,825 \left(\frac{X_1 - 300}{200} \right) \left(\frac{X_2 - 3}{2} \right) \\ - 2,73 \left(\frac{X_1 - 300}{200} \right) \left(\frac{X_2 - 3}{2} \right) (X_3 - 4)$$

Le plan d'expériences nous a permis d'optimiser notre procédé en déduisant les conditions opératoires optimales :

- Une concentration en phénol de 500 mg.L⁻¹ ;
- Une masse de charbon actif de 1g ;
- Un diamètre des billes de 5mm.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : J.C Boeglin, 2007, Pollution industrielle de l'eau: caractérisation, classification, mesure. Technique de l'ingénieur.
- [2] : C. Ayrat, 2009, Thèse de doctorat, élimination de polluants aromatiques, INP, Toulouse, France.
- [3] : Inspections des installations classées, Traitements des rejets, France. En ligne 2010 <http://installationsclassees.ecologie.gouv.fr/5-Traitements-des-rejets.html>.
- [4] : A, Montiel, 2007, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, p. 287, France.
- [5] : V. Rocher, 2008, Thèse de doctorat: synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants, Université Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale Chimie-Physique de Paris Centre, France.
- [6] : A. Pichard, 2005, Phénol.INERIS - fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-Drc-01-25590-01DR021. N°2.
- [7] : Fiche toxicologique, Phénol, INRS, 2008, FT 15.
- [8] : Liste des substances d'intérêt prioritaire, 1999, rapport d'évaluation pour le phénol, loi canadienne sur la protection de l'environnement, p.5.
- [9] : J. M. Stellman, C. Dufresne, 2005, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Genève : Organisation internationale du travail, vol. 4.
- [10]: F. Amrouche, 2008, Biodégradation du phénol par immobilisation de bactéries : Mémoire de magister, Ecole national polytechnique d'Alger, Algérie.
- [11] : Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire N°26, 2006.
- [12] C. T. Chiou, 2002, Partition and adsorption of organic contaminants in environmental system, John Wiley & Sons, INC.
- [13] : L. M. Sun, F. Meunier, 2003, Adsorption: aspects théoriques: Techniques de l'ingénieur.

- [14]: C. M. Creanga, 2007, Thèse de doctorat: procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), INP, Toulouse, école doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés. Spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement.
- [15]: F. R. Spellman, E. N. E. Whiting, 2005, Environmental engineer's mathematics handbook, CRC Press LLC, pp 183-185.
- [16]: G. McKay, 1996, Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, CRC press, INC, p. 60.
- [17]: M. Harry, F. Rodríguez-Reinoso, 2006, Activated carbon, Elsevier Ltd.
- [18]: F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, 1998, Textural and chemical characterization of microporous carbons, vol. 76-77, pp 271-294.
- [19]: <http://www.lecarbone.com/sommaire.php3>.
- [20]: C.E. Chitour, 1992, Physico-chimie des phénomènes de surfaces, vol.2, OPU.
- [21]: T. Santhi, S. Manomani, T. Smitha, 2010, Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the annona squamosa seed by adsorption, Chemical Engineering Research 14, pp 11-18.
- [22]: P. Kumar, P. Senthil, K. Kirthika, 2009, Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder, Journal of engineering science and technology, vol. 4, pp. 351-363.
- [23]: Y. Jodra, F. Mijangos, 2003, Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels, Separation Science and Technology, pp 1851-1867.
- [24]: C. Ouwerx, C, 1998, Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations, Polymer Gels AND Networks, Vol. 6, pp 393-408.
- [25]: Y. B. Lin, B. Fugesti, N. Terui, S. Tanaka, 2005, Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon, Journal of hazardous materials, pp. 237-241.
- [26]: J. Goupy, Plans d'expériences, 1997, techniques de l'ingénieur, PE 230.
- [27]: P. Schimmerling, J. C. Sisson, A. Zaïdi, 1998, Pratique des plans d'expériences, Technique & Documentation.
- [28]: W. Tinsson, 2010, Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, Springer.

- [29] : G. Sado, M. C. Sado, 2000, Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR.
- [30] : R. Linder, 2005, Les plans d'expériences : un outil indispensable à l'expérimentateur, presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France.
- [31] : J. Goupy, L. Creighton, 2006, Introduction aux plans d'expériences, Dunod.
- [32]: N. Hamaidi-Maouche, S. Bourouina-Bacha, F. Oughlis-Hammache, 2009, Design of experiments for the modeling of the phenol adsorption Process. 2009. Vol. 54.2874–2880, 10.
- [33]: G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, 2002, Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate, Advances in Environmental Research, pp. 191-198.
- [34]: J. Rodier, 2005, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interpretation des resultants, Dunod, 8ème edition, Paris, France.
- [35] : L. Nouri, et al., 2007, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, Journal of hazardous materials 149, pp. 115-125.
- [36]: G. Fundeanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaud, 1999, Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles, Biomaterials, Vol. 20, pp 1427-1435.
- [37]: P. Roger, 2004, Probabilités, statistiques et processus stochastiques, s.1, PEARSON Education, pp. 116-153, Paris, France.
- [38]: T. Y. Kim, 2008, Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead, Journal of industrial and engineering chemistry, pp. 714-719.
- [39] : O. Hamdaouia, E. Naffrechoux, 2007, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I, Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Journal of Hazardous Materials, pp 381–394.
- [40] : J. M. Mathieu, 2002, Phénol, Acétone, α -Méthylstyrène, Techniques de l'ingénieur, J 6490.

ANNEXES





Annexes

Annexe N°1

Le phénol est un alcool aromatique avec une odeur douceâtre. À l'état pur, c'est un solide à température ambiante, mais il reste le plus souvent liquide en solutions. Ses caractéristiques physiques et chimiques sont (INRS, 2008):

Synonymes : hydroxybenzène, acide carbolique

Formule chimique : C_6H_5OH

Numéro CAS: 108-95-2

Numéro UN: 1671

Numéro CE: 604-001-00-2

Numéro EINECS: 203-632-7

Code NFPA: 3-2-0 [1]

Masse moléculaire: 94

Point d'ébullition: 182°C

Point de fusion 41°C

Masse spécifique à 50°C: 1050 kg.m³

Densité des vapeurs (air = 1): 3,24

Coefficient de dilatation thermique volumique à 50°C : 0,00088 mL/g °K

Pression de vapeur: à 20°C: 0,2 mbar

à 58°C: 5 mbar

à 69°C: 10 mbar

Point d'éclair 79°C

Limites d'explosion dans l'air 1,3 – 9,5 vol %

Température d'auto inflammation dans l'air sous 1atm : 715 °C

Le phénol est facilement soluble dans la plupart des solvants organiques comme les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les acides et les hydrocarbures halogénés.

Solutions aqueuses de phénol (INRS, 2008) :

- Le phénol est partiellement soluble dans l'eau jusqu'à une température de 68°C. Au-delà de cette température, il est entièrement soluble dans l'eau.
- La présence d'eau augmente également le point d'éclair. Pour des solutions aqueuses de phénol contenant de 1 à 4% d'eau, le point d'éclair se situe aux alentours des 81°C,

alors que l'on peut considérer qu'il se situe au-dessus des 100°C pour des concentrations supérieures à 4,5 %.

Annexe N°2

Pour le dosage du phénol on utilise les réactifs suivant :

1. solution tampon pour 1L :

34 g NH ₄ Cl (MERCK)	}	Bien mélanger dans un peu d'eau distillée jusqu'à ce que les sels fondent puis ajouter 10 mL de NH ₃ (MERCK) pour avoir un pH = 9,5 et ajuster au trait de jauge
200 g tartre double		

2. solution de 4-amino-antipyrine

20 g 4-amino-antipyrine (ALDRICH) dans 1L.

3. solution de Ferricyanure de potassium

20 g Ferricyanure de potassium (PROLABO) dans 1L.

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

Annexe N°3

Courbe d'étalonnage du phénol

On dispose d'une solution étalon de phénol à 1 g.L⁻¹. Diluer 200 fois cette solution, soit 5 mL dans une fiole jaugée de 1000 mL.

- diluer 100 fois cette solution, soit 1,0 mL en fiole jaugée de 100 mL;
- compléter à 100 mL avec de l'eau distillée;
- placer en bécher et ajouter 5 mL de 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.

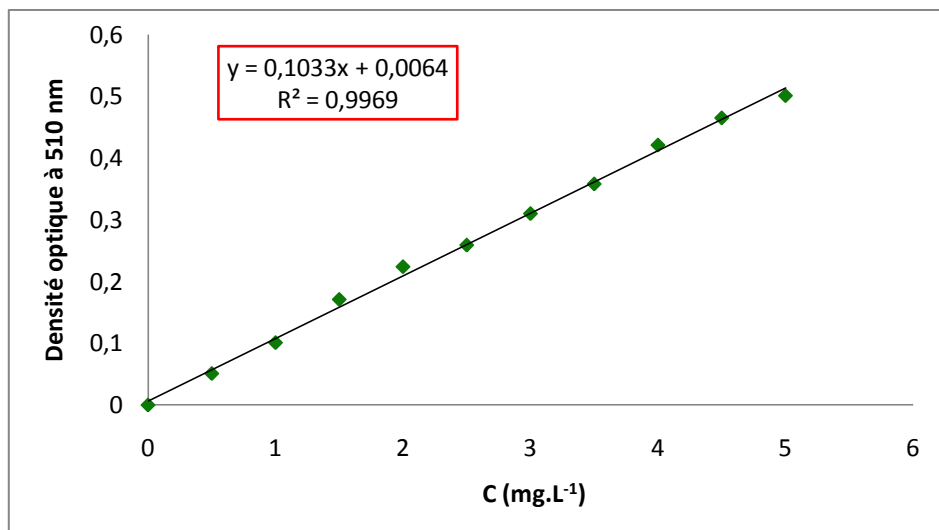


Figure 3.1 : Droite d'étalonnage : Absorbance = f (Concentration en phénol)

$C = DO \cdot 100 / \text{Pente de la courbe d'étalonnage} \cdot V_{\text{prélevé}}$, Pente = 0,1033 L.mg⁻¹.

$$C = \frac{DO}{V_{\text{prélevé}} \cdot 0,1033} \cdot 100$$

Annexe N°4

Tableau 4.1 : Caractéristiques du CAP F400

Caractéristiques	F400
Origine	huile bitumeuse
Activation	haute température sous O ₂
Surfaces spécifiques (m ² .g ⁻¹)	1050 – 1200
Indice d'Iode (mg.g ⁻¹)	1050
Fonction de surface acide (mEq.g ⁻¹)	0,23
Structure poreuse	micro

Annexe N°5 : Valeur tabulées du critère de STUDET [P, ν]

$\alpha=1-P$	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.001
P	0.5	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999
ν										
1	0.000	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.706	31.82	63.657	318.3
2	0.000	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33
3	0.000	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22
4	0.000	0.271	0.560	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.000	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.305	4.032	5.893
6	0.000	0.265	0.553	0.900	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.000	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.000	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.000	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	0.000	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.000	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.000	0.259	0.539	0.873	1.365	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930
13	0.000	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.013	3.852
14	0.000	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.000	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.000	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17	0.000	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18	0.000	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611
19	0.000	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.000	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21	0.000	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527
22	0.000	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23	0.000	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485
24	0.000	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25	0.000	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
26	0.000	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27	0.000	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28	0.000	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29	0.000	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30	0.000	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
40	0.000	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
60	0.000	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.232
80	0.000	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195
100	0.000	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174
200	0.000	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131
∞	0.000	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090

Annexes N°6 : Valeurs tabulées du critère de Fisher $F [n-P, P-1]$

<i>(n - p) degrés de liberté</i>	<i>(p-1) degrés de liberté</i>												
	Pr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.25	5.83	7.50	8.20	8.58	8.82	8.98	9.10	9.19	9.26	9.32	9.36	9.41
	0.10	39.9	49.5	53.6	55.8	57.2	58.2	58.9	59.4	59.9	60.2	60.5	60.7
	0.05	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244
2	0.25	2.57	3.00	3.15	3.23	3.28	3.31	3.34	3.35	3.37	3.38	3.39	3.39
	0.10	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.40	9.41
	0.05	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
	0.01	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
3	0.25	2.02	2.28	2.36	2.39	2.41	2.42	2.43	2.44	2.44	2.44	2.45	2.45
	0.10	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.22	5.22
	0.05	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74
	0.01	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1	27.1
4	0.25	1.81	2.00	2.05	2.06	2.07	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
	0.10	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.91	3.90
	0.05	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91
	0.01	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.4
5	0.25	1.69	1.85	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
	0.10	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.28	3.27
	0.05	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.71	4.68
	0.01	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.96	9.89
6	0.25	1.62	1.76	1.78	1.79	1.79	1.78	1.78	1.78	1.77	1.77	1.77	1.77
	0.10	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94	2.92	2.90
	0.05	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00
	0.01	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.79	7.72
7	0.25	1.57	1.70	1.72	1.72	1.71	1.71	1.70	1.70	1.69	1.69	1.69	1.68
	0.10	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.68	2.67
	0.05	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57
	0.01	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.54	6.47
8	0.25	1.54	1.66	1.67	1.66	1.66	1.65	1.64	1.64	1.63	1.63	1.63	1.62
	0.10	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.52	2.50
	0.05	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28
	0.01	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.73	5.67
9	0.25	1.51	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.60	1.60	1.59	1.59	1.58	1.58
	0.10	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.40	2.38
	0.05	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07
	0.01	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.18	5.11

ملخص

خصّ هذا العمل دراسة امتزاز الفينول على كريات من ألجينات الكالسيوم المحتواة لمسحوق الفحم المنشط. طبقت عدّة نماذج إيزوترمية كنموذج لونغموير (Langmuir) و فرندليش (Freundlich) وتمكين (Temkin). بيّنت النتائج أنّ النماذج المطبّقة تتّبع بشكل مثالي النظام المدروس. سمحت الطريقة التي تعتمد على المخطط التجريبي بتصميم نموذج خطي يشرح بشكل مبسّط وفَعَال النتائج التجريبية. **الكلمات المفتاحية:** امتزاز فينول ، ألجينات الكالسيوم، الفحم المنشط المثبت، مخطط تجريبي.

Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude de l'adsorption du phénol sur des billes d'alginate contenant du charbon actif en poudre.

Divers modèles d'isothermes à savoir le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été appliqués. Les résultats montrent que ces modèles ajustent parfaitement le système étudié.

Une démarche basée sur l'utilisation des plans d'expériences permet d'établir une régression linéaire qui explique d'une façon simple et efficace les résultats expérimentaux.

Mots clés : Adsorption du phénol, Alginate de calcium, Charbon actif immobilisé, Plan d'expériences.

Abstract

This work has been devoted to the study of phenol adsorption onto alginate-activated carbon beads.

The different isotherm models were used, namely Langmuir, Freundlich and Temkin models. The results show that these models fit perfectly the system that was studied.

A study based on the use of experimental designs allows the establishment of a linear regression which explains in a simple and effective way the experimental results.

Keywords: Phenol adsorption, Calcium alginate, Immobilized activated carbon, Experimental designs.