

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**École Nationale Polytechnique**



**Département de Génie de l'Environnement**

**Thèse de doctorat en sciences**

en Génie de l'Environnement

**Traitement de la pollution organique sur des adsorbants magnétisés**

M<sup>elle</sup> Bahia BAAZIZ

Sous la direction de Mrs.

Hakim LOUNICI      Professeur à UAMOB

Madani DROUCHE    Professeur à ENP

Présentée et soutenue publiquement le 03/07/2017

**Compositions du jury :**

Président	M. Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
Directeur	M. Hakim LOUNICI	Professeur	UAMOB BUIRA
Co- directeur	M. Madani DROUCHE	Professeur	ENP
Examineur	M. Abdelmalek CHERGUI	Professeur	ENP
Examineur	M. Ali AOUABED	Professeur	USD Blida
Examinatrice	Mme. Zeineb SALEM	Professeur	USTHB
Examinatrice	Mme. Hassiba ZEMMOURI	MCA	USTHB



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**École Nationale Polytechnique**



**Département de Génie de l'Environnement**

**Thèse de doctorat en sciences**

en Génie de l'Environnement

**Traitement de la pollution organique sur des adsorbants magnétisés**

M<sup>elle</sup> Bahia BAAZIZ

Sous la direction de Mrs.

Hakim LOUNICI      Professeur à UAMOB

Madani DROUCHE    Professeur à ENP

Présentée et soutenue publiquement le 03/07/2017

**Compositions du jury :**

Président	M. Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
Directeur	M. Hakim LOUNICI	Professeur	UAMOB BUIRA
Co- directeur	M. Madani DROUCHE	Professeur	ENP
Examineur	M. Abdelmalek CHERGUI	Professeur	ENP
Examineur	M. Ali AOUABED	Professeur	USD Blida
Examinatrice	Mme. Zeineb SALEM	Professeur	USTHB
Examinatrice	Mme. Hassiba ZEMMOURI	MCA	USTHB

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du département de Génie de l'Environnement à l'Unité de recherche en Ingénierie et Environnement (**URIE**) de l'École Nationale Polytechnique et je tiens à remercier Monsieur **Hakim LOUNICI**, mon directeur de thèse, de m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces sept années et qui m'a donné la possibilité de réaliser ce travail dans les meilleures conditions scientifiques.

Je tiens à dire un grand merci à Monsieur Madani DROUICH, Co-encadrant de thèse, pour toute l'aide qu'il a pu me consacrer et pour son encouragement durant cette thèse.

Je tiens à remercier Messieurs ; Toudert Ahmed ZAID, Abdelmalek CHERGUI et Ali AOUABED qui m'ont fait l'honneur d'être examinateurs de ce travail.

Je tiens également à remercier MESDAMES ; Salem Zeineb et Hassiba ZEMMOURI qui m'ont fait l'honneur à la contribution et l'examen de cette étude.

J'aimerais remercier aussi l'ensemble de l'équipe de (**URIE**), pour leur disponibilité, leur aide technique, leur amabilité et surtout pour leur bonne humeur. Un immense Merci pour mes collègues, de m'avoir initié à la modélisation ainsi que d'effectuer plusieurs plans théoriques.

Il est très difficile de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma thèse. Ces personnes, sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grandes pour eux.

Je voudrais remercier Dieu pour m'avoir guidé et pour m'avoir donné la force de lutter contre les obstacles.

Cette thèse apporte la fierté méritée de mes parents, de mon oncle Nasser BETTEHAR qui m'a toujours épaulé dans les moments difficiles, mes deux sœurs et mon petit neveu (Amir).



B.BAAZIZ



## المخلص

نهتم في هذا البحث على كيفية الحصول على الفحم المنشط الممغنط وهذا بمزجه بعدة أملاح وأكسيد الحديد التي تجعله ممغنطاً بفعل المجال المغناطيسي الخارجي أو بدونه. إن الهدف من تطوير مثل هذه البحوث العلمية على هذا النوع من الفحم والذي يعتبر من بين أهم المواد المازة المصنعة والمستعملة لأجل إزالة المواد غير المرغوب فيها فإنه على سبيل المثال يؤدي إلى جذب وإعادة تفعيلته بعد إستعماله في تصفية المياه. و تحدد الدراسة التطبيقية أيضاً على ظروف التركيبية المثلى و تمييزها ثم مقارنتها بالدراسة النظرية التي أجريت على المتغيرات مثل تحليل المكونات الأساسية (ACP) و النماذج الرياضية والتصميم التجريبي (Plan d'expérience) و (Plackett-Burman) طرق الكشف والملاحظة مثل MEB ، IR و DRX تؤكد على وجود في هيكل الكربون أكسيد الحديد الذي بدوره يسمح له بتمييزه بالخاصية المغناطيسية. مقياس سرعة جاذبية هذا الفحم المنشط الممغنط اتجاه المغناطيس وصل الى 100%. وفي الأخير تم دراسة سعة الامتزاز للفحم المنشط والفحم المنشط الممغنط وتم تقييم الفاعلية وسعة الامتزاز على اساس دراسة بعض عوامل التلوث مثل تركيز أزرق المثل في الوسط المائي. إن النتائج المحصل عليها مشجعة وهناك تطبيقات أخرى قيد الدراسة.

**كلمات البحث:** الفحم المنشط الممغنط، التركيبية، المغناطيس، الدراسة النظرية، إعادة تفعيل، تصفية المياه، لامتنزاز، التصميم التجريبي، ACP

## Abstract

The development of magnetic activated carbon should be able to ensure their recovery after use by an external magnet. The preparations of adsorbents are obtained using physical and chemical activation processes by carbonization of olive residues. The study also determined the optimal operating conditions. These adsorbents are mixed with ferric salts and oxides that make them magnetizable. A correlation between the variables was carried out using Principal Component Analysis (PCA). However, mathematical models were revealed by experimental design (factorial and central composite design). In addition, the influence of ferritisation forming ferrofluid by magnetite ( $Fe_3O_4$ ) was tested using 2 levels screening (Plackett-Burman) designs. Structural characterization by SEM, IR and XRD confirm the presence of iron oxides "magnetite" in the carbon structure. Consequently, they make them ferromagnetic adsorbents. The magnetization tests were checked using an external magnet. Magnetic recovery assays on solid phase achieved 100%. Adsorption capacities measurements on different magnetic adsorbents were calculated. The Langmuir and the pseudo-second order equations were found to fit the equilibrium data perfectly with high coefficients of determination ( $R^2$ ) better than any other isotherm and kinetic models for all prepared adsorbents. These results show affinities between the adsorbent and the organic molecule tested.

**Keywords:** *activated carbon, magnet, hematite, adsorption, magnetization, synthesis, characterization, experimental design, PCA.*

## Résumé

La mise au point de charbon actif à propriétés magnétiques a permis d'envisager leur récupération après utilisation par l'action de champ magnétique. L'élaboration de tels adsorbants résulte d'une activation physique et chimique appropriée obtenue par une carbonisation ménagée des grignons d'olive (ainsi de déterminer les conditions opératoires optimales). Ces adsorbants sont imprégnés avec les sels et les oxydes ferriques qui les rendent aimantables. Une corrélation entre les variables a été réalisée par l'Analyse en Composante Principale (ACP). Par contre, des modèles mathématiques ont été révélés par des plans d'expériences (plan factoriel et plan central composite). Des études complémentaires ont mis en évidence l'influence à la ferritisation des adsorbants en formant des ferrofluides par la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) en utilisant le plan de Plackett-Burman. La caractérisation structurale par l'observation au MEB, IR et DRX ont permis d'établir la présence au sein de la structure carbonée d'oxydes de fer qui se sont révélés être de la

magnétite, celle-ci permet de rendre ces adsorbants ferromagnétiques. Les capacités de ces adsorbants à l'aimantation ont été vérifiées à l'aide d'un aimant dur. Des essais de récupération magnétique en phase solide ont permis d'établir des taux de 100%. Des mesures de capacités d'adsorption sur différents adsorbants magnétiques ont été calculées. Les résultats de cinétique ont indiqué que l'équation de pseudo second ordre a fourni une meilleure corrélation pour les données d'adsorption et le modèle de Langmuir, est celui, qui reproduit le mieux les données expérimentales pour tous les adsorbants. Ces résultats montrent des affinités entre les adsorbants et la molécule organique testée.

**Mots-clés:** *charbon actif, aimant, hématite, adsorption, magnetisation, synthèse, caractérisation, plan d'expérience, ACP.*

# TABLE DES MATIERES

Page

## Table des matières

Liste des Tableaux  
List des Figures  
Liste des Abréviations

Introduction générale	19
<b>Chapitre 1 : Bibliographie</b>	
1.1. Généralité sur la matière première	23
1.1.1. Grignons d'olives	23
1.1.1.1. Composition physique et chimique	23
1.1.1.2. Valorisation des grignons d'olives	23
1.2. Généralité sur les charbons	23
1.2.1. Charbon	23
1.2.1.1. Fabrication du charbon	23
1.2.2. Charbon actif	24
1.2.2.1. Fabrication du charbon actif	24
1.2.2.1.1. <i>Activation physique</i>	24
1.2.2.1.2. <i>Activation chimique</i>	25
1.2.2.1.3. <i>Degré d'activation</i>	25
1.2.2.2. Utilisation des charbons actifs selon leurs formes	25
1.2.2.3. Caractéristiques du charbon actif	27
1.2.2.3.1. <i>Propriétés physiques</i>	27
1.2.2.3.1.1. <i>Structure texture</i>	27
1.2.2.3.1.2. <i>Structure poreuse</i>	27
1.2.2.3.2. <i>Propriétés chimiques</i>	28
1.2.2.4. Différentes formes du charbon actif	29
1.2.2.4.1. <i>Charbon actif en poudre (CAP)</i>	29
1.2.2.4.2. <i>Charbon actif en grains (CAG)</i>	29
1.2.2.5. Régénération et recyclage du charbon actif	30
1.2.2.5.1. <i>Régénération thermique</i>	31
1.2.2.5.2. <i>Régénération biologique</i>	31
1.2.2.5.3. <i>Régénération chimique</i>	31
1.2.2.5.4. <i>Régénération divers</i>	31
1.2.2.6. Séparation et domaine d'utilisation	31
1.2.2.7. Analyse des charbons (qualité et performances)	32
1.3. Généralité sur le magnétisme	32
1.3.1. Magnétisme	32
1.3.2. Aimantation	32
1.3.3. Induction	33
1.3.4. Champ magnétique	33
1.3.5. Aimant	33
1.3.6. Substance magnétique	34
1.3.6.1. Fer	34
1.3.6.2. Ferrites	34
1.3.6.3. Structure magnétique des oxydes de fer (magnétite et maghémite)	34
1.3.7. Ferrofluides (FF)	34
1.3.7.1. Ferrofluide surfacté	35

1.3.7.2. Ferrofluide ionique	35
1.3.8. Types et les effets magnétiques d'un composé	35
1.3.8.1. Magnétiques non ordonnés	36
1.3.8.2. Magnétiques ordonnés	36
1.3.9. Classification et la propriété des types de magnétisme	36
1.3.9.1. Ferromagnétiques	37
1.3.10. Mesure de magnétisme	38
1.3.10.1. Grandeur des champs magnétiques	38
1.3.11. Structuration en domaines des matériaux magnétiques	38
1.3.12. Influence de la réduction de la taille des particules sur les propriétés magnétiques	40
1.3.13. Propriétés magnétiques des nanoparticules de la magnétite et la maghémite	41
1.2.13.1. Stabilité chimique de la magnétite	41
1.2.13.2. Stabilité thermique de la magnétite	41
1.3.14. Séparation magnétique	41
1.3.14.1. Historique de la séparation magnétique	42
1.3.14.2. Intérêt de la séparation magnétique	42
1.3.14.3. Principe de la séparation magnétique	43
1.3.14.4. Processus de la séparation magnétique	43
1.3.14.5. Domaines d'utilisation de la séparation magnétique	43
1.4. Plan d'expérience	44
1.4.1. Objectif du plan d'expérience	44
1.4.2. Logiciel pour l'étude statistique et les plans d'expériences	45
1.4.3. Types de plans d'expériences	45
1.4.3.1. Plans factoriels complets	45
1.4.3.2. Plans d'expériences optimisées	46
1.4.4. Vocabulaire de base des plans d'expériences	46
1.4.4.1. Facteurs	46
1.4.4.1.1. Facteurs contrôlables	46
1.4.4.1.1. Facteurs non contrôlables	46
1.4.4.1.1. Facteurs d'entrée	46
1.4.4.2. Réponses	46
1.4.4.3. Coordonnées centrées réduites	47
1.4.4.4. Notion d'espace expérimental (domaine d'étude)	47
1.4.5. Effets des facteurs	48
1.4.6. Interactions	48
1.4.7. Fonction Désirabilité	48
1.4.8. Corrélations	49
1.4.9. Plans d'expériences utilisés à deux niveaux	50
1.4.9.1. Plan factoriels complet	50
1.4.9.2. Plan fractionnaire orthogonal	51
1.4.9.3. Plan de surface de réponse	51
1.4.9.4. Plan central composite (Box-Wilson)	52
1.4.9.5. Plan de Plackett et Burmann	52
1.4.9.5.1. Principe de construction d'un plan de Plackett et Burman	53
1.4.10. Statistique descriptive multidimensionnelle	54
1.4.10.1. Type Statistique descriptive multidimensionnelle	54
1.4.11. Analyse en composantes principales ACP	55
1.4.11.1. Objectifs ACP	55
1.4.11.2. Principes ACP	55
1.4.11.3. Analyse des données	55
1.4.11.4. Inertie ou information	56
1.4.11.5. Composante principale	57
1.4.11.6. Détermination des nouvelles composantes	57

1.4.11.7. Centrage ou réduction des données pour la réalisation d'une ACP	57
1.4.11.8. Interprétation d'un cercle de corrélations	58
1.5. Adsorption	59
1.5.1. Définition	59
1.5.2. Origine du phénomène	59
1.5.3. Nature du phénomène	60
1.5.4. Types d'adsorption	60
1.5.4.1. Adsorption en batch	60
1.5.4.2. Adsorption en continu	60
1.5.5. Facteurs influençant l'adsorption	62
1.5.5.1. Nature de l'adsorbant	62
1.5.5.1.1. <i>Surface spécifique</i>	62
1.5.5.1.2. <i>Porosité</i>	62
1.5.5.2. Nature de l'adsorbat	62
1.5.5.2.1. <i>Concentration</i>	62
1.5.5.2.2. <i>Masse moléculaire</i>	62
1.5.5.2.3. <i>Polarité</i>	62
1.5.5.3. Facteurs physiques	63
1.5.5.3.1. <i>Température</i>	63
1.5.5.3.2. <i>pH</i>	63
1.5.5.4. Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange	63
1.5.6. Mécanisme de l'adsorption	63
1.5.7. Paramètres influant efficacité des adsorbants	64
1.5.7.1. Capacité d'adsorption	64
1.5.7.2. Cinétique d'adsorption	64
1.5.7.3. Modèles Cinétiques	65
1.5.7.3.1. <i>Modèles basés sur l'énergie des liaisons</i>	65
1.5.7.3.2. <i>Modèles basés sur la composition des milieux</i>	65
1.5.7.3.3. <i>Modèles basés sur la diffusion moléculaire</i>	65
1.5.8. Équilibre de l'adsorption	67
1.5.9. Classification des isothermes d'adsorption	67
1.5.10. Modélisation des isothermes d'adsorption	68
1.5.10.1. Modèle de FREUNDLICH (1926)	68
1.5.10.2. Modèle de LANGMUIR (1918)	69
1.5.10.3. Modèle de TEMKIN (1938)	69
1.5.10.4. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)	69
1.5.10.5. Modèle de Frumkin	70
1.5.10.6. Modèle d'adsorption de Harkins-Jura	70
1.5.10.7. Modèle de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) (1938)	70
1.5.11. Choix du colorant Bleu de méthylène (BM)	72

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1. Préparation des produits	75
2.1.1. Préparation de déchets végétaux (grignons d'olives)	75
2.1.2. Préparation de charbon	75
2.1.3. Préparation de charbon actif	75
2.1.3.1. Mode d'activation	75
2.1.3.1.1. <i>Activation physique par la vapeur d'eau</i>	75
2.1.3.1.2. <i>Activation chimique par l'acide ortho-phosphorique</i>	75
2.1.3.1.2.1. <i>Choix de l'agent d'imprégnation</i>	75
2.1.3.1.2.2. <i>Taux d'imprégnation</i>	75
2.1.3.1.2.3. <i>Degré ou le taux d'activation « Burn-off »</i>	76

2.1.3.1.2.4. <i>Calcul des rendements</i>	76
2.1.4. Préparation du charbon actif à propriétés magnétiques	77
2.1.4.1. Aimantation d'un charbon physiquement activé par l'oxyde de fer (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	77
2.1.4.2. Aimantation d'un charbon chimiquement activé par la magnétite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	77
2.2. Technique d'analyse	79
2.2.1. Propriétés physico-chimiques	79
2.2.1.1. Humidité	79
2.2.1.2. Cendres	79
2.2.1.3. Porosité	80
2.2.1.4. Densité réelle	80
2.2.1.5. Densité apparente	80
2.2.1.6. Volume poreux total VPT	80
2.2.1.7. <i>pH de la solution</i>	81
2.2.1.8. <i>Conductivité</i>	81
2.2.1.9. Granulométrie	81
2.2.2. Dosage des indices d'adsorption	81
2.2.2.1. Indice d'iode	81
2.2.2.2. Indice de phénol	82
2.2.3. Dosage des ions	82
2.2.3.1. Dosage des sulfates (méthode turbidimétrique)	82
2.2.3.2. Dosage des chlorures selon la méthode de Mohr	82
2.2.3.3. Capacité d'adsorption du phénol (mg/g)	82
2.2.3.4. Capacité d'échange de cation (CEC)	82
2.2.3.4.1. <i>Dosages de Boehm</i>	83
2.2.4. Test ou essais d'adsorption «capacité d'adsorption»	83
2.2.4.1. Capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène BM (mg/g)	83
2.2.5. Procédés expérimental dans les cinétiques d'adsorptions	83
2.2.6. Analyse de caractérisation	84
2.2.6.1. Grandeur et domaine spectral	84
2.2.6.2. Spectroscopie Infrarouge	85
2.2.6.3. Spectroscopie Électronique à Balayage (MEB)	85
2.2.6.4. Diffraction des Rayons X	85
2.2.6.5. Spectrophotométrie Ultraviolet Visible (UV-Vis.)	86
2.2.7. Application du champ magnétique	87
2.2.7.1. Champ magnétique uniforme d'un solénoïde	87
2.2.7.2. Champ magnétique non uniforme d'un aimant dure	89
2.2.7.2.1. <i>Mesures magnétique</i>	89
2.2.7.2.2. <i>Test de magnétisation</i>	89
2.3. Modélisation et optimisation du charbon et charbon actif	90
2.3.1. Choix du plan d'expériences	90
2.3.2. Choix du logiciel	90
2.3.3. Plan factoriel complet	92
2.3.4. Plan de surface de réponse	92
2.3.5. Facteurs et les réponses	92
2.3.5.1. Facteurs	92
2.3.5.2. Réponses	92
2.3.6. Plan de Plackett et Burman (Matrice d'Hadamard)	93
2.3.6.1. Objectif de l'étude	93
2.3.6.1.1. <i>Facteurs</i>	93
2.3.6.1.2. <i>Réponses</i>	93

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

3.1. Introduction	96
3.2. Influence de la granulométrie des grignons d'olives	96
3.3. Influence du taux de remplissage	96
3.4. Calcination	97
3.4.1. Loi du CHI DEUX ( $\chi_n^2$ ) ou chi-deux à n degrés de liberté	98
3.5. Activation par la vapeur d'eau	98
3.6. Aimantation du charbon actif	98
3.7. Interprétation des résultats	98
3.8. Interprétation des résultats sur l'effet de la magnétisation	100
3.9. Approche statistique par l'analyse en composant principales (ACP)	105
3.10. Interprétation des résultats d'analyse de la caractérisation	107
3.10.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	107
3.10.2. Études de la Microscopie à Balayage Électronique (MEB)	109
3.11. Résumé et conclusion	111

### Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

4.1. Introduction	113
4.2. Fabrication des adsorbants	113
4.2.1. Fabrication du charbon	113
4.2.1.1. Effet de la température de la calcination	113
4.2.2. Fabrication du charbon actif	114
4.2.2.1. Effet de taux d'adjuvant (ou le rapport l'imprégnation R)	114
4.2.2.2. Effet du temps d'activation	114
4.2.3. Fabrication de charbon actif à propriétés ferromagnétiques	116
4.2.3.1. Effet de la distance d'attraction (d) et le temps de stockage ( $t_s$ ) sur la magnétisation	116
4.3. Caractéristiques des adsorbants	116
4.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants	116
4.3.2. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques	117
4.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	117
4.3.2.2. Études de la Microscopie à Balayage Électronique (MEB)	122
4.4. Modélisation et optimisation des adsorbants	123
4.4.1. Modélisation de charbon (Char.)	123
4.4.1.1. Interprétations des résultats (Vérification des hypothèses du modèle linéaire)	124
4.4.1.1.1. Courbes de régressions	124
4.4.1.1.2. Analyse de la variance (ANOVA)	125
4.4.1.1.3. Test de s student (diagramme de Pareto)	125
4.4.1.1.4. Diagramme des résidus (Normalité et homoscedasticité des résidus)	126
4.4.1.1.5. Effets des facteurs	126
4.4.1.1.6. Corrélacion entre réponses et facteurs	128
4.4.1.1.7. Profils des valeurs prévues et la Fonction désirabilité	129
4.4.2. Modélisation de charbon actif	130
4.4.2.1. Interprétation des résultats	130
4.4.2.1.1. Courbes de régressions	130
4.4.2.1.2. Analyse de la variance (ANOVA ou ANalysis Of VAriance)	130
4.4.2.1.3. Test de s student (diagramme de Pareto)	131

4.4.2.1.4. <i>Effet des interactions</i>	135
4.4.2.1.5. <i>Effet de l'imprégnation</i>	138
4.4.2.1.6. <i>Corrélation entre les réponses et les facteurs du charbon actif</i>	138
4.4.2.1.7. <i>Optimisation de la fonction Désirabilité pour le charbon actif</i>	138
4.4.3. Analyse en Composantes Principale (ACP)	142
4.5. Ferrofluides	144
4.5.1. Modélisation des adsorbants à propriétés ferromagnétiques	144
4.5.1.1. Objective d'étude	144
4.5.2. Interprétations des résultats du Ferrite/Charbon Actif	145
4.5.2.1. Analyse graphique du modèle	145
4.5.2.1.1. <i>Courbe de régression</i>	145
4.5.2.1.2. <i>Diagramme des résidus</i>	146
4.5.2.1.3. <i>Analyse de la variance (ANOVA)</i>	146
4.5.2.1.4. <i>Effet moyens des facteurs</i>	146
4.5.2.1.5. <i>Diagramme de Pareto</i>	148
4.5.2.1.6. <i>Diagramme de Pareto cumulée</i>	148
4.5.2.1.7. <i>Équations de prévision</i>	149
4.5.2.1.8. <i>Corrélation entre les réponses et les facteurs</i>	150
4.5.2.1.9. <i>Désirabilité fonction</i>	150
4.6. Conclusion	152

## **Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques**

5.1. Capacité d'adsorption sur les adsorbants et les adsorbants magnétiques	154
5.1.1. Effet de la magnétisation sur les adsorbants magnétiques	154
5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	155
5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	163
5.4. Effet de la magnétisation dans un liquide	171
5.5. Caractérisation par UV-Visible des adsorbants dans des solutions de BM	171
Conclusion générale	173
Bibliographie	175
Annexe	190



## LISTE DES TABLEAUX

Page

### Chapitre 1 : Bibliographie

<b>Tableau 1.1:</b> Utilisation des charbons actifs selon leurs formes	26
<b>Tableau 1.2:</b> Classification et caractéristiques des pores	28
<b>Tableau 1.3:</b> Formules développées des quatre groupes de fonctions et leurs fonctions de surface	29
<b>Tableau 1.4:</b> Avantage et inconvénients du charbon actif en grains et en poudre	30
<b>Tableau 1.5:</b> Nombre d'électrons célibataires, moments magnétiques observés et calculés par unité de formule, exprimés en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ )	34
<b>Tableau 1.6:</b> Classification des matériaux magnétiques en fonction de l'orientation des moments magnétiques individuels en présence d'un champ magnétique	37
<b>Tableau 1.7:</b> Susceptibilités magnétiques maximales $\chi_M$ de quelques corps ferri et ferromagnétiques.	37
<b>Tableau 1.8:</b> Ligne génératrice d'un plan de Plackett et Burman	53
<b>Tableau 1.9:</b> Matrice d'expériences pour 7 facteurs et 8 expériences à deux niveaux	54
<b>Tableau 1.10:</b> Aspect générale des plans et approche statistique réalisée	58
<b>Tableau 1.11:</b> Comparatif entre la physisorption et la chimisorption	61
<b>Tableau 1.12:</b> Modèles cinétiques de la réaction d'adsorption	66
<b>Tableau 1.13:</b> Formes linéaires des isothermes de Freundlich, Langmuir, Temkin et Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)	71
<b>Tableau 1.14:</b> Caractéristiques du colorant bleu de méthylène BM	73

### Chapitre 2 : Matériel et méthodes

<b>Tableau 2.1:</b> Caractéristique de la bobine commerciale (a) et artisanal (b) utilisée dans l'induction magnétique	88
<b>Tableau 2.2:</b> Forme et la direction du champ magnétique au milieu (relativement uniforme) de chaque aimant et leur application sur une solution contenant un charbon actif aimanté	91
<b>Tableau 2.3:</b> Domaine d'étude pour les facteurs et les réponses en unités codées et en unités normales	92
<b>Tableau 2.4:</b> Domaine d'étude pour les facteurs effectués à deux niveaux	92
<b>Tableau 2.5:</b> Domaine d'étude pour les facteurs effectués à deux niveaux en unités codées et en unités normales	93
<b>Tableau 2.6:</b> Domaine d'étude pour les réponses avec leurs unités	94
<b>Tableau 2.7:</b> Matrice ou plan d'expériences de l'étude d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques (Fer.C.Actif) (en unité codée)	94

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

<b>Tableau 3.1:</b> Comparaison de deux valeurs par la loi de $\chi_n^2$ , [ $\chi_7^2=0,5150132$ , $n=7$ , $p=0,999390$ ]	98
<b>Tableau 3.2:</b> Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs et charbons actifs à propriétés magnétiques	99
<b>Tableau 3.3:</b> Valeurs de taux de séparation magnétique (TSM) en fonction des variables en présence et en absence de la chaux	102

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

<b>Tableau 4.1:</b> Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants et des adsorbants magnétiques fabriqués	118
<b>Tableau 4.2:</b> Comparaisons entre les valeurs codées et réelles accompagnée de la fonction Désirabilité	130
<b>Tableau 4.3:</b> Analyse de la variance (ANOVA) des réponses $Y_{Rf}$ , $Y_{Burn-off}$ et $Y_{I_2}$ des charbons	134
<b>Tableau 4.4:</b> Effet du rapport d'imprégnation R par l'acide ortho-phosphorique d'un charbon actif (C.Actif) préparé à $T_{cal.} = 450^{\circ}C$ , $t_{cal.} = 30min$ et $T_{chauf.} = 100^{\circ}C$	138
<b>Tableau 4.5:</b> Comparaisons entre les valeurs codées et courantes accompagnée de la fonction Désirabilité	141
<b>Tableau 4.6:</b> Condition optimales des facteurs par la fonction Désirabilité	151

## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques

<b>Tableau 5.1:</b> Valeurs des paramètres du pseudo premier et second ordre sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants	158
<b>Tableau 5.2:</b> Valeurs des paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de trois étapes sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène	158
<b>Tableau 5.3:</b> Valeurs des paramètres de l'équation d'Elovich sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène	158
<b>Tableau 5.4:</b> Valeurs des paramètres du pseudo premier et second ordre sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant Ferrite/CA	162
<b>Tableau 5.5 :</b> Valeurs des paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de trois étapes sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène	162
<b>Tableau 5.6:</b> Valeurs des paramètres de l'équation d'Elovich sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène	162
<b>Tableau 5.7:</b> Constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin des adsorbants	170

## LISTE DES FIGURES

Chapitre 1 : Bibliographie	page
<b>Fig.1.1:</b> Représentation de la structure chimique du charbon actif	27
<b>Fig.1.2:</b> Vue schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée	28
<b>Fig.1.3:</b> Diagramme général pour l'analyse des charbons	32
<b>Fig.1.4:</b> Représentation des particules magnétiques revêtues dans un ferrofluide	35
<b>Fig.1.5:</b> Grandeur des champs magnétiques	38
<b>Fig.1.6:</b> Représentation schématique de l'évolution des domaines avec un champ magnétique externe croissant	39
<b>Fig.1.7:</b> Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (H) Ms est l'aimantation à saturation, Br est l'aimantation rémanente et Hc est le champ coercitif	39
<b>Fig.1.8:</b> Effets de l'amplitude du champ sur le diagramme B-H d'un alliage fer-nickel	40
<b>Fig.1.9:</b> Tri sélectif par les nanoparticules magnétiques	43
<b>Fig.1.10:</b> Relation entre les facteurs et les réponses d'un système donné	46
<b>Fig.1.11:</b> Domaine d'étude pour 2 facteurs (a) en forme carré (en unités codées) et (b) en cube pour trois facteurs	47
<b>Fig.1.12:</b> Type d'interaction entre deux facteurs	48
<b>Fig.1.13:</b> Forme de la fonction Désirabilité : $\alpha$ La réponse est satisfaisante ; $\beta$ La réponse ne convient pas ; $\gamma$ La réponse est plus ou moins satisfaisante ; $\varphi$ La réponse passe de médiocre à satisfaisante	48
<b>Fig.1.14:</b> Interprétation de la valeur du coefficient de corrélation r (extraite de Dagnelie (1986))	50
<b>Fig.1.15:</b> Passage du plan factoriel au plan composite	52
<b>Fig.1.16:</b> Classifications automatiques de la statistique multivariée (ACP), (AFC), (ACM) et l'Analyse mixte de Hill et Smith)	55
<b>Fig.1.17:</b> Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : Diffusion externe (1); diffusion interne (dans les pores) (2); diffusion en surface (3)	64
<b>Fig.1.18:</b> Classification des isothermes d'adsorption	68
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	
<b>Fig.2.1:</b> Schéma récapitulatif de la préparation de charbon physiquement activé à propriétés magnétiques	78
<b>Fig.2.2:</b> Schéma récapitulatif de la préparation des deux charbons actifs à propriétés magnétiques	79
<b>Fig.2.3:</b> Spectre électromagnétique	84
<b>Fig.2.4:</b> Transitions électroniques	86
<b>Fig.2.5:</b> Spectre d'absorbance d'une molécule	87
<b>Fig.2.6:</b> Bobine solénoïde commercial (a) et bobine solénoïde artisanal (b)	88
<b>Fig.2.7:</b> Courbe d'étalonnage des deux bobines (a) bobine artisanale (V=11,3volt) (b) bobine commerciale (V=1,9 volt)	89
<b>Fig.2.8:</b> Équivalence entre (a) une bobine parcourue par un courant (b) un aimant permanent	90

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

<b>Fig.3.1:</b> Granulométrie des grignons d'olive brutes et lavés	98
<b>Fig.3.2:</b> Rendement massique $R_f(\%)$ en fonction du temps de carbonisation à différentes températures	97
<b>Fig.3.3:</b> Évolution du taux de séparation magnétique TSM(%) en fonction de la distance d'attraction par trois aimants durs envers CAPM <sup>5</sup>	105
<b>Fig.3.4:</b> Histogramme des facteurs influençant le taux de séparation magnétique TSM(%) (a) en présence et (b) en absence de la chaux	105
<b>Fig.3.5:</b> Cercle de corrélation entre variables : inertie (F1=85,75% et F2=10,23%)	106
<b>Fig.3.6:</b> Cercle de corrélation entre variables : inertie (F1=60,16% et F2=23,39%)	106
<b>Fig.3.7:</b> Spectres FTIR des trois adsorbants C, CA <sup>5</sup> et CAPM <sup>5</sup> effectués sous des conditions opératoires optimales dans le domaine 3500-500cm <sup>-1</sup>	108
<b>Fig.3.8:</b> Spectres FTIR des trois adsorbants C, CA <sup>5</sup> et CAPM <sup>5</sup> effectués sous des conditions opératoires optimales dans le domaine 1750-500cm <sup>-1</sup>	109
<b>Fig.3.9:</b> Images de la microscopie à balayage électronique (MEB) (10µm) des trois adsorbants C, CA <sup>5</sup> et CAPM <sup>5</sup> effectués sous des conditions opératoires optimales	110

### Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

<b>Fig.4.1:</b> Rendement massique $R_f(\%)$ et indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$ à différentes températures et temps de calcination	113
<b>Fig.4.2:</b> Effet du rapport d'imprégnation (R) sur $R_f(\%)$ , Burn-off(%), $I_{I_2}(\text{mg/g})$ et porosité (%) sur le charbon actif calciné à $T_{\text{cal.}}=450^\circ\text{C}$ , $t_{\text{cal.}}=30\text{min}$ , $T_{\text{chauf.}}=100^\circ\text{C}$ , $t_{\text{chauf.}}=1\text{h}$	115
<b>Fig.4.3:</b> Effet de temps d'activation sur l'indice d'iode et la porosité pour le charbon actif calciné à $T_{\text{cal.}}=450^\circ\text{C}$ , $t_{\text{cal.}}=30\text{min}$ , $T_{\text{chauf.}}=100^\circ\text{C}$	115
<b>Fig.4.4:</b> Évolution du taux de séparation magnétique TSM(%) en fonction de la distance d'attraction par trois aimants durs envers CAPF <sup>2,5</sup>	116
<b>Fig.4.5:</b> Spectroscopie IR pour les trois adsorbants dans le domaine 3600-400cm <sup>-1</sup>	119
<b>Fig.4.6:</b> Spectroscopie IR pour les trois adsorbants dans le domaine 1600-400cm <sup>-1</sup>	121
<b>Fig.4.7:</b> Images de la microscopie à balayage électronique (MEB) (20µm) des adsorbants effectués sous des conditions opératoires optimales	122
<b>Fig.4.8:</b> Valeurs observées et prévues pour le charbon (calciné à $T=450^\circ\text{C}$ , $t=30\text{min}$ ) (a) Rendement massique $R_f(\%)$ (b) indice d'adsorption d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	124
<b>Fig.4.9:</b> Points expérimentaux du rendement massique $R_f(\%)$ et indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	125
<b>Fig.4.10:</b> Diagramme de Pareto des réponses par un plan factoriel complet (a) Rendement massique $R_f(\%)$ (b) indice d'adsorption d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	125
<b>Fig.4.11:</b> Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues des deux réponses (a) Rendement massique $R_f(\%)$ (b) indice d'adsorption d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	126
<b>Fig.4.12:</b> Effet des coefficients température $X_1$ et temps $X_2$ sur les deux réponses	127
<b>Fig.4.13:</b> Représentation en fonction de $X_1$ et $X_2$ des réponses $R_f$ et $I_{I_2}$ (a) en cube (b) en isoréponses (plan horizontale)	128
<b>Fig.4.14:</b> Corrélation sous forme graphique entre les réponses et les deux facteurs du charbon	128
<b>Fig.4.15:</b> Profils des valeurs prévues pour les deux réponses (a) $R_f$ et (a') $I_{I_2}$ (b) Profils des valeurs prévues accompagné de la fonction Désirabilité	129

<b>Fig.4.16:</b> Valeurs observées et prévues pour le charbon actif (a) Rendement massique $R_f(\%)$ (b) Burn-off(%) (c) Indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	133
<b>Fig.4.17:</b> Diagramme de Pareto des réponses pour le charbon actif (a) Rendement massique $R_f(\%)$ et Burn-off(%) (b) indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	133
<b>Fig.4.18:</b> Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues (a) Rendement massique $R_f(\%)$ (b) Burn-off(%) (c) indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	133
<b>Fig.4.19:</b> Diagramme en cubes exprimant les points expérimentaux des trois réponses à 2 facteurs	135
<b>Fig.4.20:</b> Profil des interactions sur les réponses $Y_{R_f}$ , $Y_{\text{Burn-off}}$ et $Y_{I_{I_2}}$	136
<b>Fig.4.21:</b> Représentation en isoréponses pour les deux réponses (plan horizontale) $R_f$ et Burn-off en fonction de $X_1$ et $X_2$	137
<b>Fig.4.22:</b> Représentation en isoréponses pour $I_{I_2}$ (a) en fonction de $X_1$ et $X_2$ et (b) en fonction de $X_2$ et $X_3$	137
<b>Fig.4.23:</b> Corrélation sous forme graphique entre les réponses et les 3 facteurs du charbon actif	139
<b>Fig.4.24:</b> Optimisation des conditions de la fabrication du charbon actif pour les trois réponses par la fonction Désirabilité	140
<b>Fig.4.25:</b> Représentation de la courbe de la désirabilité avec les courbes isoréponses du charbon actif (a) en fonction de $X_1X_2$ , (b) en fonction de $X_1X_3$ et (c) en fonction de $X_2X_3$	141
<b>Fig.4.26:</b> Cercle des corrélations entre variables: inertie ( $F_1=81,37\%$ et $F_2= 17,08\%$ )	142
<b>Fig.4.27:</b> Cercle des corrélations entre variables: inertie ( $F_1=46,81\%$ et $F_2= 36,92\%$ )	143
<b>Fig.4.28:</b> Cercle des corrélations entre variables: inertie ( $F_1=88,75\%$ et $F_2= 8,85\%$ )	144
<b>Fig.4.29:</b> Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour des réponses (a) Taux de séparation magnétique TSM (%) et (b) Indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$ du Fer.C.Actif	145
<b>Fig.4.30:</b> Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues des réponses pour des réponses (a) Taux de séparation magnétique TSM (%) et (b) Indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$ du Fer.C.Actif	146
<b>Fig.4.31:</b> Effets des estimations des facteurs sur la réponse taux de séparation magnétique TSM (%) du Fer.C.Actif	147
<b>Fig.4.32:</b> Effets des estimations des facteurs sur la réponse Indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$ du Fer.C.Actif	148
<b>Fig.4.33:</b> Diagramme de Pareto des réponses du Fer.C.Actif, (a) Taux de séparation magnétique TSM(%) et (b) Indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	149
<b>Fig.4.34:</b> Diagramme de Pareto cumulé des réponses du Fer.C.Actif, (a) Taux de séparation magnétique TSM(%) et (b) Indice d'iode $I_{I_2}(\text{mg/g})$	149
<b>Fig.4.35:</b> Corrélation sous forme graphique entre les réponses et les facteurs du Ferrite/charbon actif	150
<b>Fig.4.36:</b> Optimisation des conditions de la synthèse du charbon Fer.C.Actif par la fonction Désirabilité	151

## **Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques**

<b>Fig.5.1:</b> Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants: $CA^5$ , $CAPM^5$ , $CA^{20}$ et $CAPM^{20}$ ( $[BM]_0=5\text{mg/L}$ ; $T^\circ=25^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{adsorbant}}=20\text{mg}$ )	154
<b>Fig.5.2:</b> Effet de l'aimantation sur la cinétique d'adsorption (a) Rendement d'élimination $R(\%)$ (b) capacité d'adsorption $Q(t)$ de bleu de méthylène sur les adsorbants $CA^5$ , $CAPM^5$ , $CA^{2,5}$ , $CAPF^{2,5}$ et $CAPMB^{2,5}$ ( $[BM]_0=5\text{mg/L}$ ; $T^\circ=25^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{adsorbant}}=20\text{mg}$ )	155

<b>Fig.5.3:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-premier-ordre du bleu de méthylène sur les adsorbants CA <sup>5</sup> , CAPM <sup>5</sup> , CA <sup>2,5</sup> , CAPF <sup>2,5</sup> et CAPFB <sup>2,5</sup> ([BM] <sub>0</sub> =mg/L; T°=25°C; m <sub>adsorbant</sub> =20mg)	156
<b>Fig.5.4:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième-ordre du bleu de méthylène sur les adsorbants CA <sup>5</sup> , CAPM <sup>5</sup> , CA <sup>2,5</sup> , CAPF <sup>2,5</sup> et CAPFB <sup>2,5</sup> ([BM] <sub>0</sub> =5mg/L; T°=25°C; m <sub>adsorbant</sub> =20mg)	156
<b>Fig.5.5:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire du bleu de méthylène sur les adsorbants CA <sup>5</sup> , CAPM <sup>5</sup> , CA <sup>2,5</sup> , CAPF <sup>2,5</sup> et CAPFB <sup>2,5</sup> ([BM] <sub>0</sub> =5mg/L; T°=25°C; m <sub>adsorbant</sub> =20mg)	157
<b>Fig.5.6:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption par l'équation d'Elovich du bleu de méthylène sur les adsorbants CA <sup>5</sup> , CAPM <sup>5</sup> , CA <sup>2,5</sup> , CAPF <sup>2,5</sup> et CAPFB <sup>2,5</sup> ([BM] <sub>0</sub> =5mg/L; T°=25°C; m <sub>adsorbant</sub> =20mg)	157
<b>Fig.5.7:</b> Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique du Fer.C.Actif	159
<b>Fig.5.8:</b> Capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique du Fer.C.Actif	160
<b>Fig.5.9:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-premier-ordre du bleu de méthylène sur Fer.C.Actif T°=25°C ; m <sub>adsorbant</sub> = 20mg)	160
<b>Fig.5.10:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo-second-ordre du bleu de méthylène sur Fer.C.Actif; T°=25°C ; m <sub>adsorbant</sub> = 20mg)	160
<b>Fig.5.11:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intraparticulaire du bleu de méthylène sur et Fer.C.Actif; T°=25°C ; m <sub>adsorbant</sub> = 20mg)	161
<b>Fig.5.12:</b> Modélisation de cinétique d'adsorption par l'équation d'Elovich du bleu de méthylène sur Fer.C.Actif (T°=25°C ; m <sub>adsorbant</sub> = 20mg)	161
<b>Fig.5.13:</b> Isotherme expérimentales d'adsorption de BM pour tous les adsorbants préparés	164
<b>Fig.5.14:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM simulée par le modèle de Langmuir 2	165
<b>Fig.5.15:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM simulée par le modèle de Freundlich	166
<b>Fig.5.16:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM simulée par le modèle de Temkin	167
<b>Fig.5.17:</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption pour le BM simulée par Ferrit/CA	168
<b>Fig.5.18:</b> Application d'un aimant dur sur un l'adsorbant magnétique en solution	171
<b>Fig.5.19:</b> Spectre UV-visibles des adsorbants et des adsorbants magnétiques dans une solution du bleu de méthylène ; C=60mg/L; cuve=1cm	172

## LISTE DES ABREVIATIONS

- Q(t)** : Quantité de soluté adsorbée au temps  $t$  en (mg/g ou mol/g)  
**Q<sub>eq</sub>** : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en (mg/g ou mol/g)  
**Q<sub>0</sub>** : Quantité initiale de soluté en (mg/g ou mol/g)  
**t** : Temps de réaction d'adsorption à l'équilibre en minute  
**k<sub>1</sub>** et **k<sub>2</sub>** : Constantes cinétique du pseudo premier et deuxième ordre en g.mg<sup>-1</sup>.min (ou g.mol<sup>-1</sup>.min)  
**t<sub>1/2</sub>** : Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second  
**r<sub>o</sub>** : Diamètre des grains de l'adsorbant en cm  
**D** : Coefficient de diffusion intra-particule (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).  
**C** : Constante  
**k<sub>a</sub>** : Constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.  
**F** : Fraction partielle à l'équilibre avec  $F = \frac{Q(t)}{Q_e}$   
**k<sub>fd</sub>** : Constante de vitesse. Elle est obtenue en traçant  $-\ln(1-F)$  en fonction de  $t$ , si la courbe est une droite le processus d'adsorption est contrôlée par diffusion dans le film liquide.  
**α** : Taux d'adsorption initiale en (mg/g min) ;  $t_0 = \frac{1}{\alpha \times \beta}$  en minute  
**β** : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)  
**K<sub>fr</sub>** et **n** : Constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbat déduites expérimentalement à une température donnée.  
**Q<sub>e</sub>** : Capacité d'adsorption à l'équilibre, exprimée en (mg/g);  
**C<sub>e</sub>** : Quantité résiduelle en adsorbat (soluté) au temps d'équilibre, en (mg/l ou mol/l);  
**X** : Quantité du soluté adsorbé en (mg) ou (mol);  
**m** : Masse de l'adsorbant en (g);  
**Q<sub>max</sub>** : Capacité ultime d'adsorption en (mg/g);  
**k<sub>1</sub>** : Indique l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.  
**b** et **A** : Constantes de l'isotherme de Temkin;  
**R** : Constante des gaz parfaits (8.314 K J/mol);  
**T** : Température absolue (Kelvin).  
**C<sub>s</sub>** : Concentration du soluté à l'état de saturation (mg/l);  
**A'** : Constante dépendante du couple : adsorbant- adsorbat.  
**Q<sub>DR</sub>** : Quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbé dans les micropores du charbon ; en (mg/l ou mol/l);  
**B** : Constante liée à l'énergie d'adsorption  
**ε** : Potentiel de Polanyi.  
**E** : Énergie libre moyenne de l'adsorption  
**θ** : Occupation fractionnaire où  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) est la moyenne de surface fractionnelle  
**Q<sub>m</sub>** : Capacité théorique de saturation de monocouche en mg/g et qui est déterminée par l'équation d'isotherme de D-R.

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Définition</b>
$T_{cal.}$	°C	Température de calcination
$t_{cal.}$	min	Temps de calcination
$T_{chauf.}$	°C	Température d'activation ou température de chauffe
$t_{chauf.}$	min	Temps d'activation ou temps de chauffe
$V_{chauf.}$	°C/min	Vitesse d'activation ou vitesse de chauffe
R	/	Taux ou rapport d'imprégnation (la masse des grignons sur la masse d'acide)
$R_{t/p}$	/	Rapport (la masse du traceur magnétique sur la masse du précurseur (ou carboné))
$C_{HCl}$	M	Concentration de l'acide chlorhydrique
$t_i$	min	Temps d'imprégnation ou d'induction (h)
$t_s$	min	Temps de stockage
D	cm	Distance d'attraction qui sépare l'aimant et l'adsorbant magnétique
$R_f$	%	Rendement massique de la carbonisation
Burn-off	%	Rendement massique de l'activation physique ou chimique
$I_{I_2}$	mg/g	Indice d'iode
$\epsilon$	%	Porosité
$I_{ph}$	mg/g	Indice de phénol
CEC	meq g <sup>-1</sup>	Capacité d'Échange de Cation
BM		Bleu de Méthylène
$B_{champ}$	mT	Champ magnétique
$M_{char.}$	g	Masse de charbon
$m_{surf.}$	g	Masse de surfactant
$R_{[HCl/Fer]}$	/	Rapport (acide / fer)
$t_{agit.}$	min	Temps d'agitation
$t_{ultra-son}$	min	Temps d'ultra-son
$t_{séj.}$	min/jours	Temps de séjour
TSM	%	Taux de séparation magnétique

### Nomenclature des adsorbants

#### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

<b>Symbole</b>	<b>Nom de charbon</b>	<b>Nature de charbon</b>	<b>Condition opératoire</b>
C	/	Carbonat	$T_{cal.} = 500^\circ\text{C}$ , $t_{cal.} = 10\text{min}$
CA <sup>5</sup> /CA <sup>20</sup>	/	Charbon physiquement activé	$T_{cal.} = 500^\circ\text{C}$ , $t_{cal.} = 30\text{min}$ , $T_{activ.} = 800^\circ\text{C}$ , $t_{activ.} = 1\text{h}$ , $V_{activ.} = 5^\circ\text{C/min}$ (20 min/°C)
CAPM <sup>5</sup> /CAPM <sup>20</sup>	/	Charbon physiquement activé à propriétés magnétiques (sans induction)	$C_{HCl} = 12\text{N}$ , Rapport $R_{t/p} = 1,125\text{mmol/g}$ , $B = 6\text{mT}$ , $t_i = 48\text{h}$ (2jours)
CAPM <sup>5</sup> B	/	Charbon physiquement activé à propriétés magnétiques sous induction magnétique	$C_{HCl} = 12\text{N}$ , Rapport $R_{t/p} = 1,125\text{mmol/g}$ , $B = 6\text{mT}$ , $t_i = 48\text{h}$ (2jours)

#### Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

<b>Symbole</b>	<b>Nom de charbon</b>	<b>Nature de charbon</b>	<b>Condition opératoire</b>
C	Char.	Charbon	$T_{cal.} = 450^\circ\text{C}$ , $t_{cal.} = 30\text{min}$
CA	C.Actif	Charbon chimiquement activé	$T_{cal.} = 450^\circ\text{C}$ , $t_{cal.} = 30\text{min}$ , $T_{chauf.} = 100^\circ\text{C}$ , $t_{chauf.} = 1\text{h}$
CA <sup>2,5</sup>	Charbon actif	Charbon chimiquement activé et optimisé	$T_{cal.} = 450^\circ\text{C}$ , $t_{cal.} = 30\text{min}$ , $R = 2,5$ , $T_{chauf.} = 100^\circ\text{C}$ , $t_{chauf.} = 3\text{h}$
CAPF <sup>2,5</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Charbon actif	Charbon chimiquement activé, optimisé et magnétisé	$m_{adsorbant} = 5\text{g}$ , $V_{HCl} = 20\text{ml}$ à (50%), $Fe^{+3}/Fe^{+2} = 2$ , $t_{agit.} = 30\text{min}$ , $t_{ultra-son} = 30\text{min}$ (60%), $t_i = 2\text{h}$ (2mT), $t_{vieillessement} = 7\text{jours}$
C.Actif	Charbon actif	Charbon chimiquement activé et optimisé	$T_{cal.} = 450^\circ\text{C}$ , $t_{cal.} = 30\text{min}$ , $R = 2,5$ , $t_{vieillessement} = 48\text{h}$ , $T_{chauf.} = 100^\circ\text{C}$ , $t_{chauf.} = 3\text{h}$
Fer.C.Actif	Ferrite/Charbon actif	Charbon chimiquement activé et magnétisé	Voir tableau 2.7 (page 94)
Ferrite/CA	Ferrite/Charbon actif	Charbon chimiquement activé, optimisé et magnétisé	$B_{champ} = 12\text{mT}$ , $M_{char.} = 1\text{g}$ , $M_{surf.} = 0,9\text{g}$ , $R_{[HCl/Fe]} = 100\%$ , $t_{agit.} = 60\text{min}$ , $t_{ultra-son} = 45\text{min}$ , $t_{séj.} = 1\text{ jour}$



## Introduction générale

Ce travail a été réalisé au département de Génie de l'Environnement à l'Unité de Recherche en Ingénierie et Environnement (URIE) de l'École Nationale Polytechnique d'Alger. Ce projet de thèse de doctorat présente d'une façon explicite et originale : « **Traitement de la pollution organique sur des adsorbants magnétisés** »

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous forme activée (par voie chimique et/ou physique). Ce dernier est considéré comme un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Le charbon actif comporte ainsi une structure carbonée inerte, dotée de micropores. Ces principales applications sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en général, la décontamination des eaux potables et résiduaires ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc. Ils sont particulièrement recherchés pour des applications en pharmacie et en catalyse, où ils sont utilisés comme supports de métaux précieux.

Lorsque le charbon actif devient saturé de produits adsorbés après utilisation, ses pores sont remplis, et il faut donc le récupérer ou le remplacer, soit le régénérer ou le traiter pour le réutiliser. Les granulés, pouvant être régénérés par des filtres, des billes également. Par contre, en forme de poudre, ils sont récupérés par filtration ou décantation.

Les processus de régénération sont très onéreux comme le traitement thermique, le rétrolavage ou à la vapeur. De plus, l'adsorbant régénéré, même s'il est encore actif, a toujours, perdu une partie plus ou moins importante de ses capacités d'adsorption. Sous cet angle, il est extrêmement intéressant de disposer d'un adsorbant à propriétés magnétiques permanentes et ce en le ferritisant grâce à des traceurs magnétiques afin de faciliter le processus de régénération de l'adsorbant.

Des travaux russes utilisent le sel de fer qui, pendant le traitement thermique (c.-à-d. qui suit directement l'étape d'imprégnation), se transforme en cristaux métalliques. Cependant, ces cristaux ne sont pas véritablement intégrés dans les pores de la structure carbonée (NGUYEN T. D., *et al.*, 2011). D'autres travaux de recherche consistent à ferritiser un charbon actif par ajout de la magnétite ou encore sous forme des ferrofluides (CHATTERJEE J., *et al.*, 2003; CHIA C.H., *et al.*, 2006; DRBOHLAVOVA J., *et al.*, 2009).

L'abrégé américain insère des cristaux d'hydroxydes de Fe(III) afin d'avoir un composé formé de particules magnétiques encapsulées avec du charbon actif adhérent. Ces particules sont simplement disposées en surface du charbon actif et aucunement intégrées dans les pores de la matière carbonée et ce afin d'obtenir une parfaite intégration des cristaux d'oxydes métalliques dans la structure du charbon actif, tout en restant économique pour un rendement raisonnablement élevé. L'incrustation des cristaux d'oxydes métalliques dans le squelette de la structure carbonée garantit la pérennité des propriétés magnétiques de ce charbon actif, et permet de faciliter considérablement sa récupération dans son milieu d'utilisation par une simple application d'un champ magnétique externe adéquat. Les japonais, par contre, traitent le

## Introduction générale

charbon actif à propriété ferromagnétique par un processus de séparation magnétique mettant en jeu des billes d'acier et du charbon actif en poudre magnétique.

Les ferrofluides sont également basés sur l'élaboration et la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer ou de dispersion de nanoparticules magnétiques considérées comme des matériaux intelligents du fait de leur capacité à répondre à la sollicitation d'un champ magnétique: cette réponse est liée aux interactions au sein du fluide entre les nanoparticules et les molécules du solvant l'entourant. Ces interactions sont suffisamment importantes pour transmettre le comportement magnétique des particules à l'ensemble de la solution. La stabilité des ferrofluides conditionne leur utilisation. Elle dépend principalement de la capacité des forces de répulsion entre les nanoparticules à contrebalancer les forces d'attraction telles que les forces de Van der Waals ou les interactions dipolaires magnétiques (ELAISSARI A., 2009, GUBIN S. P., *et al.*, 2005).

L'application du magnétisme n'est qu'à ses premiers balbutiements, en effet, ces dernières années, est apparu la magnétisation des adsorbants à l'échelle laboratoire, le but y est de récupérer ces adsorbants après usage par voie magnétique afin de pouvoir les régénérer et ainsi de réduire le coût (DOBRETSOV V. B., *et al.*, 1969; WANG X., *et al.*, 2011). Cette technique permet de remplacer les techniques lourdes comme la centrifugation, la sédimentation, et la filtration, par une simple séparation de phase en appliquant un champ magnétique grâce à un électroaimant ou d'un aimant permanent (PODE V., *et al.*, 2007).

L'idée d'employer des techniques magnétiques de séparation en sciences n'est pas nouvelle, mais elle a connu une reprise d'intérêt particulièrement pendant les deux dernières décennies, surtout dans le domaine médical ou les perspectives d'emploi de médicaments cible se trouvent très intéressantes (SAFARIK I., *et al.*, 2003), les polymères (CHATTERJEE J., *et al.*, 2003; EVANS B. A., *et al.*, 2012; WILSON K. S., *et al.*, 2002), et aussi, dans le domaine du traitement des eaux (AMBASHTA R. D., *et al.*, 2010, OLIVEIRA L. C. A., *et al.*, 2004; QINGFENG L., *et al.*, 2008).

Depuis une vingtaine d'années, les statistiques ont évolué dans différentes directions, parmi lesquelles ; l'analyse de données et les plans d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée l'analyse de données, ainsi que de regrouper l'ensemble des méthodes permettant de collecter, de résumer, de présenter et d'étudier des données de façon à en tirer le maximum d'information. Le succès de cette méthodologie est en partie lié aux besoins de compétitivité des entreprises mais aussi, à une envie de changer la manière de faire des expérimentations.

Le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend également du problème posé ; les plans de criblage permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle, les plans d'optimisation ou les plans à surface de réponse permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système. Par contre l'application de la méthode d'analyse multidimensionnelles de données ACP donne une parfaite corrélation entre les variables indépendantes et les réponses.

Dans ce contexte ce manuscrit se subdivise en cinq grandes parties et a pour but de montrer comment se déroule la transition d'un adsorbant à un adsorbant magnétique :

## Introduction générale

Le **1<sup>er</sup> chapitre** de cette thèse présente une étude bibliographique relative aux adsorbants et aux adsorbants magnétiques, au phénomène d'activation, à la magnétisation, à l'adsorption en phase aqueuse et aux applications des plans d'expériences et l'analyse en composantes principales (ACP).

Dans le **2<sup>ème</sup> chapitre**, une description du matériel et les méthodes de synthèse et d'analyse sont mises en œuvre afin de caractériser les différents phénomènes.

La mise au point des adsorbants (charbon actif par voie physique) à propriétés magnétiques, obtenue, par une carbonisation ménagée de matière végétale, avec intercalation de sel et d'oxydes de fer métallique, et ce en les transformant en adsorbants magnétiques sera l'objet du **3<sup>ème</sup> chapitre**. Ceci, a pour but d'envisager leur récupération après utilisation par l'action d'un champ magnétique externe imposé. Une corrélation entre les facteurs influençant le taux de séparation magnétique a été établie par l'analyse en composantes principales (ACP).

Le **4<sup>ème</sup> chapitre** portera sur la synthèse, l'optimisation et la modélisation des adsorbants, par voie chimique avec l'imprégnation à l'acide phosphorique, à propriétés ferromagnétiques en utilisant de la magnétite  $Fe_3O_4$  afin de produire un ferrofluide ainsi que de rechercher les conditions optimales de la fabrication. Une méthodologie d'analyse basée sur les modèles mathématiques pour chacune des réponses (taux de séparation magnétique TSM(%) et l'indice d'iode  $I_{I_2}$ (mg/g) a été conçue. Une caractérisation texturale notamment physico-chimique de la matière incrustée dans la structure carbonée a été effectuée par les différentes méthodes spectroscopiques d'analyse (UV-Vis, IR et MEB) et ce afin d'établir les transformations de la nature chimique de la surface d'un adsorbant magnétique.

L'étude de l'adsorption du colorant « Bleu de Méthylène » (BM) sur les adsorbants magnétiques et non magnétiques fait l'objet du **5<sup>ème</sup> chapitre**. Une étude cinétique et des isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme la concentration du colorant (BM) ont été effectués en comparant les performances des différents adsorbants pour différentes conditions opératoires.

# **Chapitre 1**

## **Bibliographie**

## **1.1. Généralité sur la matière première**

### **1.1.1. Grignons d'olive**

Les grignons d'olive sont généralement utilisés pour fabriquer du charbon et/ou charbon actif. Les résidus d'olives ou les grignons d'olive sont classés dans la classe de lignocellulosique sous-produits oléicoles et ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche et ce afin de contribuer à la rentabilité du secteur oléicole et pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement. Les grignons d'olive possèdent toutes les caractéristiques propices pour qu'ils deviennent, en subissant au préalable des traitements chimiques et thermiques, un matériau adsorbant utilisable dans divers domaines en raison de sa structure physique, de sa richesse en constituants carbonés et des propriétés tant polaires qu'apolaires des molécules qui le composent (BENRACHEDI K., *et al.*, 2001).

#### **1.1.1.1. Composition physique et chimique**

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute. Les pulpes, du fait de la séparation totale du noyau avant pression, ont la valeur la plus faible en cellulose brute (NEFZAOUI A., 1983).

#### **1.1.1.2. Valorisation des grignons d'olive**

Comme les grignons d'olive possèdent un pouvoir calorifique élevé (3000kcal/kg), son utilisation comme combustible est l'application la plus courante dans la plus part des pays à vocation oléicole. Ils sont notamment utilisés pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage (AZIRI S., 2012). Enfin, les grignons d'olive, sous leurs différentes formes sont utilisés traditionnellement dans la plupart des pays producteurs pour l'alimentation des animaux (NEFZAOUI A., 1983).

## **1.2. Généralités sur les charbons**

### **1.2.1. Charbon**

Les charbons peuvent être préparés à partir d'un grand nombre de matières premières d'origine animale, végétale ou minérale, riches en matières carbonées. Ils sont issus de lignite, houille, anthracite, tourbe, bois, noix de coco, ou encore de divers résidus carbonés tels que le marc de café, les noyaux d'olives, de dattes, d'abricot, de cerises (POLLARD S., *et al.*, 1992). Le charbon est issu par une simple calcination ou pyrolyse de la matière première et souvent utilisé pour l'adsorption de nombreuses matières organiques et minérales (ELOUEAR Z. *et al.*, 2008 ; MARTINEZ-GARCIA G., *et al.*, 2006).

#### **1.2.1.1. Fabrication du charbon**

Un matériau, riche en carbone est soumis à une calcination (carbonisation) qui fournit un résidu solide appelé carbonisat ou carbonat. La calcination consiste à décomposer thermiquement les matières volatiles, à des températures comprises entre 300 et 600 °C. Il y a expulsion de CO, de CO<sub>2</sub>, d'acides organiques, d'alcools et autres produits volatils, ce qui permet d'obtenir un carbone ou charbon presque pur, contenant cependant des goudrons et des cendres et ayant une surface spécifique de l'ordre de 5 m<sup>2</sup>/g (CHITOUR C E., 1992; HORBEZ D., 1993).

## Chapitre 1 : Bibliographie

La température finale de calcination détermine la perte de masse (BYRNE C. E., *et al.*, 1997), ainsi que l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

- ✓ Température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant.
- ✓ Température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
- ✓ Volume du produit présent une microporosité maximale à une température fixe (BYRNE C. E., *et al.*, 1997; FERNANDEZ E., *et al.*, 2001).

### 1.2.2. Charbon actif

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé mais qui est toujours d'actualité. Il fut utilisé dans l'Égypte antique pour l'adsorption des mauvaises odeurs dans les procédés de momification, mais ce n'est qu'en début du XX<sup>ème</sup> siècle, que Von Ostreyko, développa industriellement sa fabrication et son utilisation (VON OESTREKO R., 1901).

#### 1.2.2.1. Fabrication du charbon actif

C'est l'étape clé de la fabrication du charbon actif appelée activation ; elle permet de développer le système poreux et donc d'augmenter la surface spécifique. La carbonisation fournit un résidu solide appelé carbonisat. Sa structure poreuse est rudimentaire. Grâce au processus d'activation ; le carbonisat devient un "charbon actif".

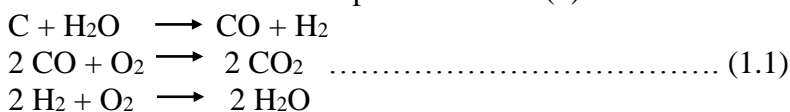
Il y a deux méthodes principales : l'activation physique et l'activation chimique. Elles sont faites dans le but de modifier la composition superficielle de la matière carbonée.

La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pure ou des acides minéraux pour éliminer les cendres. Ensuite à lieu des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement. Leurs caractéristiques et performances sont déterminées ou vérifiées par des tests en laboratoire.

##### 1.2.2.1.1. Activation physique

L'activation physique comporte deux étapes distinctes : une carbonisation, suivie d'une activation en présence d'un oxydant de type vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> sous courant d'azote N<sub>2</sub>, ou une combinaison des deux (CHITOUR C.E., 1992; MEKARZIA A., 2000). Sous l'effet conjugué du gaz et de la température, la matrice carbonée va être complètement criblée (réaction I) et l'adsorbant résultant possédera une grande surface spécifique avec une multitude de pores de différents diamètres (AHMADPOUR A., *et al.*, 1996). Généralement, les charbons actifs produits par cette activation présentent une structure poreuse fine. Cette technique produit des charbons actifs de haute pureté avec une légère prédominance de la "mésoporosité". L'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant en créant et surtout de libérer les pores du matériau notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. En revanche, le rendement massique est aux alentours de 10 à 15 % (AHMADPOUR A., *et al.*, 1996).

Le carbone est consommé par la réaction (1) :



## Chapitre 1 : Bibliographie

La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisat reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées.

### ***1.2.2.1.2. Activation chimique***

L'activation dite chimique, consiste en une attaque chimique d'un précurseur carboné par des agents activants ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $HCl$ ,  $KOH$ ,  $K_2S$ ,  $ZnCl_2$ ...), et chauffé à des températures élevées suivie d'une carbonisation à une température moins élevée que pour l'activation physique (500-600°C). On obtient, en une seule étape, un produit ayant de bonnes qualités adsorbantes. Cette activation développe une macroporosité (c.-à-d. donne un charbon à pores plus larges). Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée.

Les agents activants sont ajoutés en grande quantité, puis l'excès est éliminé par lavage (MEKARZIA A., 2000); vont attaquer la matière carbonée, promouvoir des liaisons, rigidifier la matrice carbonée, empêcher la contraction du volume lors de la carbonisation et favoriser le développement des pores dans la structure. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. La technique de fabrication étant moins brutale et moins dévolatilisée, le rendement massique global est de 40% qui est supérieur à celle de l'activation physique (AHMADPOUR A., *et al.*, 1996).

Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores (une structure poreuse ouverte) idéale pour l'adsorption de grosses molécules. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 400 à 2000 m<sup>2</sup>/g (SLASLI M. A., 2002) et même 4000 m<sup>2</sup>/g à l'échelle laboratoire (LOUNICI H., *et al.*, 2004), leurs distributions de microporosité sont variées et peuvent être adaptées à différents usages.





### ***1.1.3.1.3. Degré d'activation***

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation habituellement appelé «**Burn-off**».

### **1.2.2.2. Utilisation des charbons actifs selon leurs formes**

Utilisation des charbons actifs selon leurs formes sont regroupées dans le **Tableau 1.1**. Sachant qu'il existe trois formes principales de charbon actif, en grain, en poudre et en tissu.

**Tableau 1.1:** Différentes formes du charbon actif

Grain /Granulé (CAG)	Poudre (CAP)	Extrudé	Tissu
<p>ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 à 5mm. Il est utilisé pour des applications :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- en phase liquide et gazeuse.</li> <li>- Lixiviats DCO,</li> <li>- élimination de la couleur et du goût, assainissement de sol, l'eau potable, l'eau de processus, déchloration, déozone, purification d'aliments, de produits chimiques, de boissons ...etc.</li> </ul>	<p>pulvérisé avec une taille de moins de 0,18mm. Ce charbon est principalement employé :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.</li> <li>- Amélioration du biofloc,</li> <li>- incinération (dioxines, mercure),</li> <li>- catalyseurs,</li> <li>- purification des aliments, produits chimiques.</li> </ul>	<p>de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8 à 5mm. Le charbon actif extrudé est principalement utilisé :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.</li> <li>- purification de l'air,</li> <li>- élimination des COV, BTEX, halogènes, solvants, désodorisation, air-conditionné, masques à gaz,</li> <li>- récupération de solvants,</li> <li>- filtres à cigarettes (goudron, phénols),</li> <li>- stockage de fruits (contrôle niveau CO<sub>2</sub>),</li> <li>- élimination huiles de gaz, nettoyage du gaz de processus (N<sub>2</sub>, élimination de CO dans le H<sub>2</sub>, alcool de CO<sub>2</sub>, sulfure organique de CH<sub>4</sub> ...etc).</li> </ul>	<p>Le tissu de charbon actif- Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres, aucune odeur particulière, bonne perméabilité. Ce produit est appliqué au masque anti gaz et anti poussière, à l'habillement, aux chaussures et aux chapeaux, aux industries et aux produits vivants etc. de décoration de soins de santé</p>
			

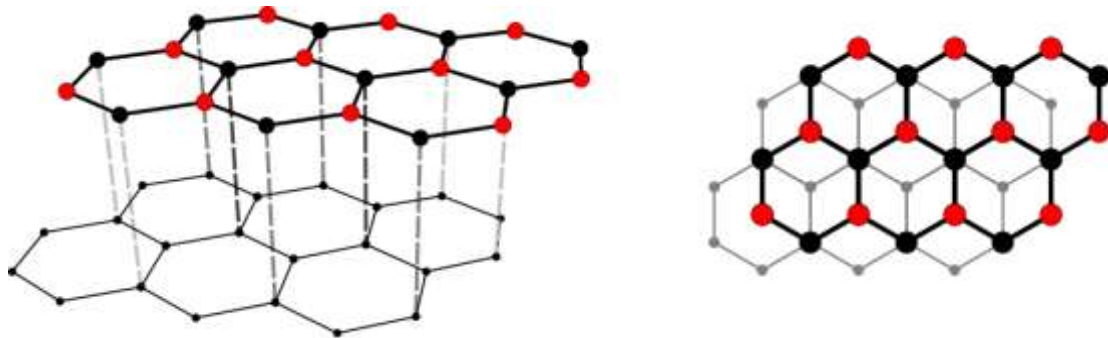


### 1.2.2.3. Caractéristiques du charbon actif

#### 1.2.2.3.1. Propriétés physiques

##### 1.2.2.3.1.1. Structure-texture

La structure interne du charbon activé est constituée d'un assemblage aléatoire de "cristallites" de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon. Cette structure est un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, liés par des forces de Van Der Waals (HATEM R., 2007). La **Figure 1.1** donne la représentation schématique de la structure chimique (ROCHER V., 2008; STOECKLI F., 1990).

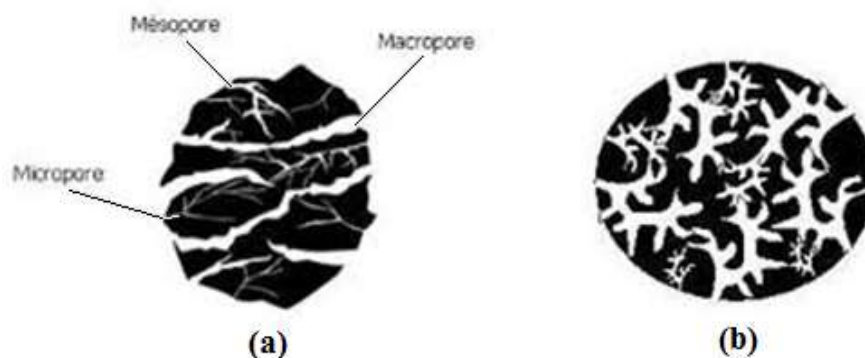


**Fig.1.1:** Représentation de la structure chimique du charbon actif

##### 1.2.2.3.1.2. Structure poreuse

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois grandes classes de pores : les macropores de diamètre supérieur à 50nm, les mésopores de diamètres compris entre 10 et 50 nm et les micropores de diamètre inférieur à 10 nm. L'ensemble de ces caractéristiques confère au charbon actif un pouvoir d'adsorption élevé vis-à-vis d'un très grand nombre de substances chimiques, avec une préférence pour les substances les moins polaires et les poids moléculaires les plus élevés. L'activation physique ou chimique sont parmi les techniques de contrôle de la porosité. À noter que les propriétés adsorbantes des charbons actifs dépendent du type et du degré de la porosité qui est mesuré par l'adsorption de molécules de tailles différentes : l'iode d'un diamètre de 10Å permet de mesurer la microporosité, le bleu de méthylène (15Å) la mésoporosité et la mélasse (30Å) la macroporosité.

La classification des pores du charbon actif proposée par Dubinin, et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leurs tailles (KHITOUS M., 2011). Trois catégories de pores ont été définies (DUBININ M., *et al.*, 1979). Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption : les **micropores**, les **mésopores** et les **macropores** (**Fig.1.2**).



**Fig.1.2:** Vue schématique d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée (a) vue verticale (b) vue horizontale

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface (95%) et du volume offerts à l'adsorption (**Tab.1.2**). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores, et ils n'ont aucun rôle dans l'adsorption (**DUBININ M., et al., 1979**):

**Tableau 1.2:** Classification et caractéristiques des pores

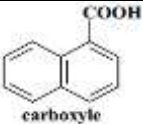
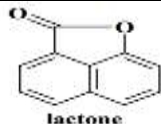
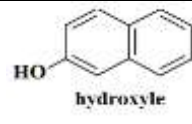
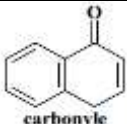
	Rayon en nm	Volume en ml/g	Surface massique en m <sup>2</sup> /g
<b>Macropores</b>	> 50	0,2-0,8	0,5-2
<b>Mésopores</b>	10 - 50 <	0,02-0,1	25-75
<b>Micropores</b>	< 10	0,15-0,5	95% surface totale

#### 1.2.2.3.2. Propriétés chimiques

Dans la structure du charbon actif constituée de feuillets polyaromatiques, et surtout aux arêtes des cristaux, on trouve habituellement des hétéroatomes principalement de l'oxygène (de l'ordre de 99%) mais aussi du calcium, du silicium, du magnésium, du soufre (**GAÏD K., et al., 1982**). La plupart des auteurs s'accordent à dire que la surface du charbon actif comporte différentes combinaisons C, H, O et principalement des radicaux carboxyliques -COOH, hydroxyle -OH, lactone et carbonyle (**BOEHM H. P. 1966**), c'est-à-dire des fonctions libérant du CO ou du CO<sub>2</sub> (**PURI B. R. 1966**).

**BOEHM** définit quatre groupes. Le **Tableau 1.3** regroupe les formules développées des quatre groupes de fonctions de surface proposés par **BOEHM** et leurs fonctions de surface.

**Tableau 1.3:** Formules développées des quatre groupes de fonctions et leurs fonctions de surface

Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV
fonctions acides relativement faibles (acides carboxyliques), le groupe a été identifié par la possibilité de former des esters hydrolysables ou un chlorure d'acide.	constitué par les lactones (structures condensées entre un groupe hydroxyde et un groupe carboxylique).	comprend les fonctions du type phénol (ou éno) qui donnent des éthers non hydrolysables ou des dérivés du trinitrofluorobenzène.	est le groupe carbonyle. Il est mis en évidence par des réactions de condensation avec l'aniline, le butyrontrile.
<i>Fonc. Carboxyle</i>	<i>Fonc. Lactone</i>	<i>Fonc. Hydroxyle</i>	<i>Fonc. Carbonyle</i>
			

Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis et ils décroissent lors de l'oxydation (le processus d'activation) (BANSAL R. C., *et al.*, 1988; LEON Y LEON C. A., *et al.*, 1992; PURI B.R. 1966).

#### 1.2.2.4. Différentes formes du charbon actif

On distingue principalement trois types ; charbon actif en poudre, en grains et en tissu :

##### 1.2.2.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de 10 à 50µm. Sa masse volumique varie selon la fluidisation et le tassement du matériau. La fourchette des valeurs est de l'ordre de 200-600kg/m<sup>3</sup>. Il est préconisé pour lutter contre les pointes de pollution temporaires ou accidentelles, de pesticides ou de toxiques divers (AKTAS O., *et al.*, 2007). Ainsi, il peut être utilisé bien en traitement des eaux qu'en épuration des eaux résiduaires, ou en combinaison avec les traitements de clarification car il est particulièrement efficace pour éliminer les substances organiques responsables des goûts et des odeurs (DEGREMONT S. A., 1989). Après traitement, le CAP est piégé dans un flocc puis éliminé avec les boues hydroxydes, où sa concentration peut atteindre 1000-1500g/m<sup>3</sup>. Les deux taux de traitement mis en œuvre habituellement, sont compris entre 10 et 30 mg/L (MING SUN L., *et al.*, 2004).

##### 1.2.2.4.2. Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain CAG de 0,5 à 6mm de diamètre, est utilisé sous forme de lit filtrant; l'eau à traiter traverse en continu la colonne et est progressivement débarrassée des matières polluantes au fur et à mesure qu'elle rencontre des fractions de CAG de moins en moins saturées, donc de plus en plus activées (DEGREMONT S A., 1989).

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés non biodégradables sont les principaux micropolluants organiques à traiter. Par ailleurs, les travaux les plus récents

## Chapitre 1 : Bibliographie

tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des matériaux possédant des propriétés physiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants magnétiques est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de séparation magnétique.

Les CAG subissent parfois, des traitements complémentaires (agglomération et/ou imprégnation) afin de leur offrir une nouvelle propriété par exemple, une agglomération est nécessaire lorsque la matière première n'est pas suffisamment résistante pour donner directement des granulés ayant les caractéristiques désirées, donc on y rajoute un liant dans le cas de la tourbe et le charbon minéral (MARTIN G., *et al.*, 1991; ADHOUM N., *et al.*, 2004; MONSER L., *et al.*, 2002), permettent de fonctionnaliser la surface du charbon actif par des ligands pour adsorber des ions n'interagissant pas avec la surface de carbone non modifiée, par exemple les ions cuivre, zinc, cyanide ou chrome.

Les avantages et inconvénients des deux formes de charbon actif sont résumés dans le **Tableau 1.4** (DEGREMONT S A., 1989, DESJARDINS R. 1997):

**Tableau 1.4:** Avantages et inconvénients du charbon actif en grains et en poudre

Charbon actif en grains		Charbon actif en poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
-Peut être utilisé en lit fixe. -Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques. -Peut être couplé à la dégradation biologique -Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique.	-Cinétique d'adsorption lente de certains produits. -Les filtres à CAG n'éliminent pas le plomb et les autres métaux lourds et n'adoucisent pas l'eau.	-Cinétique d'adsorption très rapide où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. -Prix plus intéressant que le CAG, il est 2 à 3 fois moins cher. -Il favorise la floculation-décantation. -Possibilité de surdosage dans la pollution accidentelle.	-Sa régénération est impossible lorsqu'il est récupéré, mélangé avec les boues hydroxydes. -Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. -La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/L.

### 1.2.2.5. Régénération et recyclage du charbon actif

L'emploi du charbon actif comme adsorbant envers les molécules organiques se heurte au problème de sa régénération vu que les liaisons entre la surface et les solutés sont fortes. Différents procédés sont testés en laboratoire à savoir : la bio-régénération (AKTAS O. *et al.*, 2007), utilisation d'ultrasons (HAMDAOUI O. *et al.*, 2007) mais restent à l'état expérimental. Un charbon régénéré est mélangé à du charbon neuf à 10-20 %, procédé du "make-up" afin que ses caractéristiques soient proches de ce qu'elles étaient auparavant. Le nombre de régénérations doit être limité à moins de 5, car le processus lui fait perdre de la qualité, il devient notamment friable. Il faut veiller à ne pas utiliser un charbon saturé. Il devient alors inefficace et les substances retenues vont ensuite se dissoudre et repasser dans l'eau. Il ne faut jamais rincer du charbon actif. Actuellement, le charbon actif en poudre saturé par des polluants est principalement récupéré sous forme

## Chapitre 1 : Bibliographie

de boues et incinéré. Toutefois, pour les CAG, cette étape se fait généralement selon trois procédés : thermique, chimique et/ou biologique.

### ***1.1.2.2.5.1. Régénération thermique***

Elle consiste à porter le matériau à une température de l'ordre de 1000°C sous atmosphère inerte pour volatiliser les polluants adsorbés (MEKARZIA A., 2000). Cette température est la température limite que l'on peut atteindre avant que le charbon ne s'enflamme. Après utilisation, le charbon (en poudre) est incinéré ou placé en décharge.

### ***1.1.2.2.5.2. Régénération biologique***

Elle n'est possible que pour des charbons saturés par des molécules biodégradables et nécessite habituellement un ensemencement de colonies (FIESSINGER F., *et al.*, 1975).

### ***1.1.2.2.5.3. Régénération chimique***

Elle consiste à laver le charbon en grains, saturé avec des réactifs chimiques appropriés, en fonction de la nature des polluants adsorbés avec 5 à 15% de pertes. Elle peut consister en un simple lavage avec de l'eau, un acide, une base, un solvant organique ou un réactif d'oxydoréduction.

### ***1.1.2.2.5.4. Régénération divers***

Il existe également d'autres types de régénérations telles que celles utilisant l'Infrarouge, l'électrochimie, par effet Joule, à pression réduite ou encore à la vapeur d'eau, méthode réservée à la régénération des charbons actifs en grains par traitement à la vapeur d'eau à 900°C pour des charbons qui adsorbent les produits très volatils (LE CLOIREC P., 2003).

## **1.2.2.6. Séparation et domaine d'utilisation**

C'est l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide-solide est l'un des deux traitements (avec la biodégradation) les plus répandus dans la dépollution des eaux. En général, l'adsorption est une technique utilisée pour éliminer les matières non dégradables et réfractaires aux traitements conventionnels (RANGEL-MENDEZ J. R., *et al.*, 2009).

Les charbons chimiquement activés trouvent des débouchés surtout en agro-alimentaire avec la décoloration des sirops, du glucose, des vins... Leurs propriétés adsorbantes sont connues depuis l'antiquité. Utilisé pendant longtemps pour filtrer l'eau, il fut introduit, au XIIIe siècle, dans le procédé de purification du sucre. Au XVIIIe siècle, ils ont découvert qu'ils pouvaient aussi éliminer les odeurs des gaz et décolorer les liquides. C'est aussi à cette époque qu'une activation du charbon a été mise au point pour décupler ses capacités d'adsorption. Puis, l'histoire s'est accélérée.

Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation des composés pharmaceutiques ou des composés miniers. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi divers : la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz et enfin la catalyse (SLASLI M. A., *et al.*, 2002).

Le charbon actif est également utilisé comme support d'adsorbants spécifiques (par exemple des ligands de cations métalliques (ADHOUM N., *et al.*, 2002; MONSER L., *et al.*, 2002), ce qui augmente ses applications dans le domaine de la dépollution. Ou encore comme support d'une biomasse bactérienne qui permet de combiner ses propriétés adsorptives à celles de la dégradation biologique.

### 1.2.2.7. Analyse des charbons (qualités et performances)

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendres présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances. Le schéma suivant montre l'ensemble des analyses du charbon (Fig.1.3).

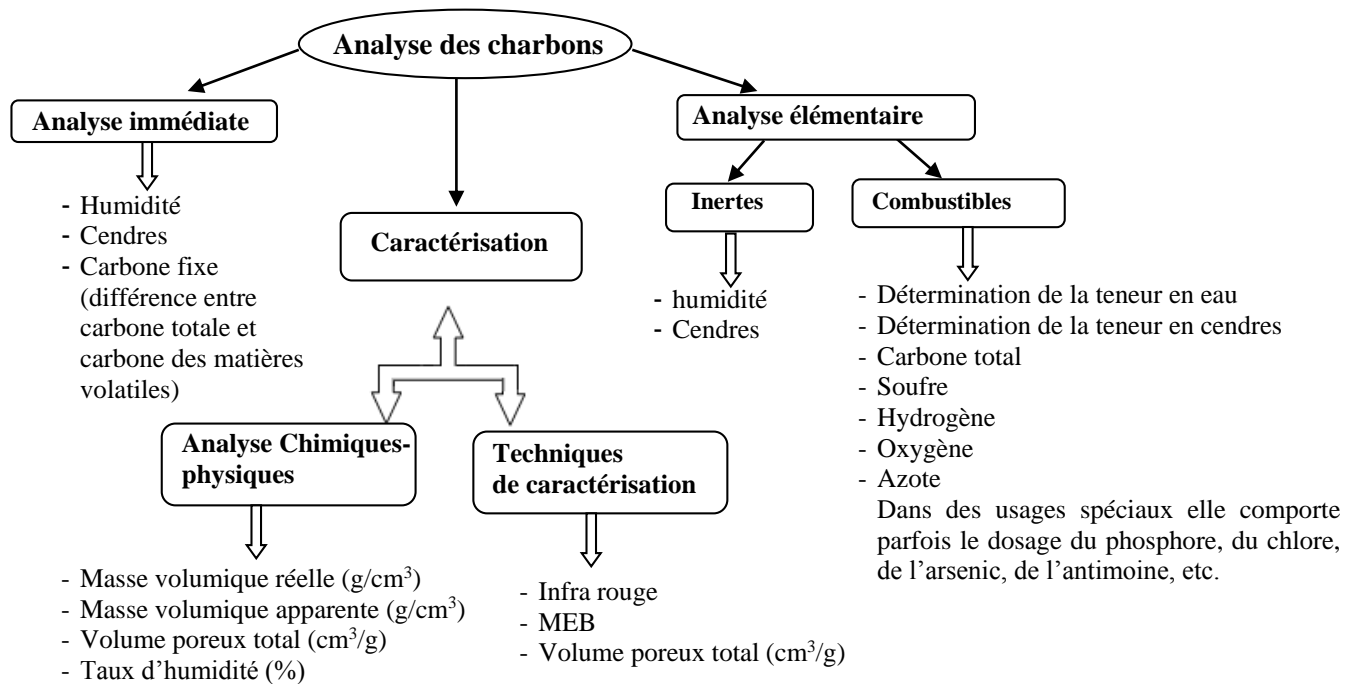


Fig.1.3: Diagramme général pour l'analyse des charbons

## 1.3. Généralité sur le magnétisme

### 1.3.1. Magnétisme

Le magnétisme est un ensemble des phénomènes physiques lié aux aimants naturels ou artificiels. Faraday a découvert en 1830 le phénomène de l'électrolyse, de l'électricité et le magnétisme en démontrant que toute substance est aimantable (c.-à-d. Possèdent des éléments magnétiques), mais le plus souvent, l'effet n'est appréciable que dans un champ magnétique intense.

### 1.3.2. Aimantation

L'aimantation connue sous l'appellation "magnétisation ou magnétisme induit" est une fonction dépendante de nombreux paramètres, comme la température et le champ magnétique.

### 1.3.3. Induction

L'induction est une transmission d'énergie électrique ou magnétique à distance au moyen d'un aimant ou d'un courant. En revanche, l'induction électromagnétique est la production d'un courant dans un conducteur lorsque celui-ci coupe des lignes de champ d'un aimant ou d'un électroaimant, ou lorsqu'il est soumis à un champ magnétique variable.

### 1.3.4. Champ magnétique

Le champ magnétique est produit par des courants électriques  $I$  et d'une direction, définie en tout point de l'espace où une force magnétique se fait sentir, et déterminée par la position et l'orientation d'aimants, d'électroaimants et le déplacement de charges électriques. Le déplacement de charges électriques induit un champ magnétique et la présence de ce champ se traduit par l'existence d'une force agissant sur les charges électriques en mouvement (dite force de Lorentz), et divers effets affectant certains matériaux (paramagnétisme, diamagnétisme ou ferromagnétisme selon les cas). Le résultat de l'alignement plus ou moins rigoureux des aimants élémentaires dans un corps solide se présente comme une aimantation  $M$  qui est le moment magnétique par unité de volume. Pour réaliser cet alignement, il sera en général nécessaire d'appliquer un champ magnétique  $H$  (DAOU T. J., 2007). La grandeur qui détermine l'interaction entre un matériau et un champ magnétique est la susceptibilité magnétique  $\chi$  (formule 1). Ces matériaux sont dits magnétisables :

$$\chi = \frac{M}{H \cdot \rho} \dots \dots \dots (1.2)$$

Le magnétisme induit ou magnétisation ou l'aimantation de l'échantillon  $M$ , dépend de la masse volumique de l'échantillon  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ) de sa susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) qui est propre à chaque matière, et de l'intensité du champ magnétique ( $H$ ) ( $\text{A/m}$ ) auquel elle est soumise.

### 1.3.5. Aimant

Les aimants sont des matériaux magnétiques durs qui gardent une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur (aimantation rémanente). Les cycles d'hystérésis sont extrêmement larges (plusieurs centaines de  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Un électroaimant se définit comme un aimant artificiel constitué d'une bobine de conducteur parcourue par un courant continu et généralement enroulée autour d'un noyau de fer doux ou en cuivre. L'aimant permanent est un objet fabriqué dans un matériau magnétique dur, dont le champ rémanent et l'excitation coercitive sont grands. Cela lui donne des propriétés particulières liées à l'existence du champ magnétique, comme celle d'exercer une force d'attraction sur le matériau ferromagnétique. Un aimant permanent est défini aussi comme un oxyde mixtes naturel de fer (*fer II et de fer III de la famille des ferrites (oxyde mixte d'un métal divalent et de fer III)*) qui attire le fer et quelques métaux: fer, cobalt ou nickel, ou de la famille des lanthanides (terres rares). Il existe aussi des aimants moléculaires comme des aimants de chimie de coordination, des aimants organométalliques et des aimants purement organiques (CHNO).

### 1.3.6. Substance magnétique

Substance magnétique a la propriété d'attirer les substances ferromagnétiques (fer, nickel et cobalt) qui est attirée par un aimant, par contre, cette forte propriété ferromagnétique est nulle dans la substance non magnétique où ne réagit pas à la présence d'un aimant

#### 1.3.6.1. Fer

Le fer est le 6<sup>e</sup> élément le plus abondant dans l'univers, mais seulement le 4<sup>e</sup> le plus abondant dans la croûte terrestre. En solution, il présente deux valences principales : le Fe<sup>2+</sup> (le fer *ferreux*) qui présente une faible couleur verte et le Fe<sup>3+</sup> (le fer *ferrique*) qui possède une couleur rouille caractéristique. La majeure partie du fer dans la croûte est combinée avec l'oxygène à l'air libre (en présence d'humidité), formant des minerais d'oxyde de fer [FeO (*oxyde ferreux*), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*oxyde ferrique/limonite/hématite*) et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*oxyde magnétique/magnétite*).

#### 1.3.6.2. Ferrites

Les ferrites sont des oxydes de forme (MO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) où M est un métal divalent (CHIA C. H., *et al.*, 2006) et dont le représentant le plus ancien est la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) du nom de la ville de Magnésie (en Asie Mineure). Il tire son nom du mont Magnetos (le grand mont), une montagne grecque particulièrement riche en ce minéral. Un minerai de fer (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a la propriété d'attirer le fer, le nickel et le cobalt. Un morceau de magnétite est un aimant naturel.

#### 1.3.6.3. Structure magnétique des oxydes de fer (magnétite et maghémite)

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques en dessous de leur température de Néel (DAOU T. J., 2007). L'intensité de l'aimantation dépend du nombre d'électrons célibataires présents par maille élémentaire (unité de formule). Le **Tableau 1.5** donne le nombre d'électrons célibataires pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que les valeurs observées et calculées du moment magnétique M (DUNLOP D. J., *et al.*, 1997; GUBIN S. P., *et al.*, 2005).

**Tableau 1.5:** Nombre d'électrons célibataires, moments magnétiques observés et calculés par unité de formule, exprimés en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ )

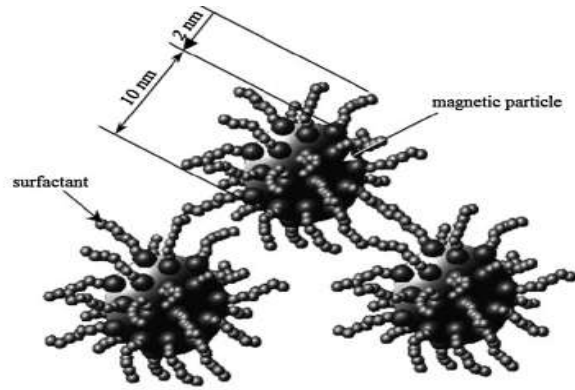
Ferrite	Nombre d'électrons célibataires	Moment observé $\mu_B$	Moment calculé (Néel) $\mu_B$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14	4,2	4
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,33	3,15- 3,17	3,33

Néel a démontré que, si tous les électrons d'une substance étaient alignés dans la même direction, le moment magnétique par unité de formule devrait être égal, en magnétons de Bohr, au nombre d'électrons célibataires, or ce n'est pas le cas.

### 1.3.7. Ferrofluides (FF)

Les fluides magnétiques peuvent être classés comme ferrofluides (FF) qui sont des suspensions colloïdales de très fines particules magnétiques (~10nm) (**Fig.1.4**). Les nanoparticules de superparamagnetic ont été intensivement étudiés en raison de leurs applications diversifiées dans les domaines techniques et biomédicaux (GUBIN S. P., *et al.*, 2005). De nouveaux matériaux magnétiques ont reçu une attention considérable surtout dans les études de matériaux composites avec différents types de champ ferromagnétique (BERGER P., *et al.* 1999; CHUN D., *et al.*, 2005; ODENBACH S. 1998; SCHERER C., *et al.*, 2005).





**Fig.1.4:** Représentation des particules magnétiques revêtues dans un ferrofluide [CHUN D., *et al.*, 2005]

Les ferrofluides sont considérés comme des matériaux intelligents du fait de leur capacité à répondre à la sollicitation d'un champ magnétique: cette réponse est liée aux interactions au sein du fluide entre les nanoparticules et les molécules du solvant l'entourant. Ces interactions sont suffisamment importantes pour transmettre le comportement magnétique des particules à l'ensemble de la solution. La stabilité des ferrofluides conditionnent leur utilisation. Elle dépend principalement de la capacité des forces de répulsion entre les nanoparticules à contrebalancer les forces d'attraction telles que les forces de Van der Waals ou les interactions dipolaires magnétiques (CHUN D., *et al.*, 2005). Les ferrofluides sont classés en deux catégories, suivant la nature chimique du solvant:

#### **1.3.7.1. Ferrofluide surfacté**

Dans un solvant non polaire (par exemple des solvants organiques ou des huiles), la stabilité des nanoparticules est assurée par des forces de répulsion stérique créées par des molécules de type tensioactif ou polymère compatibles avec le solvant et adsorbées à la surface des nanoparticules.

#### **1.3.7.2. Ferrofluide ionique**

Dans un solvant polaire tel que l'eau, la stabilité de la suspension est assurée grâce à des forces de répulsion entropiques d'origine électrostatique, la surface des nanoparticules étant chargée. La charge des nanoparticules d'oxyde de fer provient soit de l'ionisation des groupements hydroxyles de surface au contact de l'eau, soit de la fonctionnalisation par des ligands organiques ionisables.

#### **1.3.8. Types et effets magnétiques d'un composé**

Les matériaux magnétiques sont classés en deux groupes ; les matériaux magnétiques durs qui gardent leur magnétisme après une exposition à un champ magnétique fort et les matériaux magnétiques doux qui ne gardent pas ou peu de magnétisme résiduel. Les matériaux magnétiques doux sont mécaniquement utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir facilement être annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques, transformateurs), car ce phénomène d'hystérésis est responsable de pertes d'énergie.

De façon très générale, les composés solides se partagent, d'un point de vue magnétique, en deux grandes familles, les magnétiques non ordonnés (magnétisme non-coopératif) et les magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif).

### **1.3.8.1. Magnétiques non ordonnés**

Les interactions entre atomes dans le réseau cristallin sont faibles (absence d'interactions à longue distance) et donc incapables de développer un ordre magnétique. Ces matériaux ne présentent donc pas d'aimantation spontanée macroscopique. On distingue ; le **diamagnétisme**, qui est une propriété intrinsèque de la matière conduisant à une valeur négative de la susceptibilité magnétique. Le **paramagnétisme**, dû aux électrons non appariés des ions ou aux électrons libres des métaux (**ROSENSWEIG R. E., 1985**). Le mica, les composés de terres rares fer/bore (Néodim), la pyrite, la pouzzolane...etc. sont des substances paramagnétiques. Les amagnétiques sont l'aluminium...etc.

### **1.3.8.2. Magnétiques ordonnés**



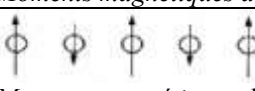
Les magnétiques ordonnés sont des substances qui présentent un arrangement magnétique spontané, c'est-à-dire que même en l'absence d'un champ extérieur, les spins électroniques et les moments magnétiques sont arrangés de façon régulière en raison de l'existence d'une interaction de nature électrostatique, l'interaction d'échange. Cet arrangement peut être parallèle (**ferromagnétisme**), antiparallèle avec compensation des moments (**antiferromagnétisme**) ou antiparallèle sans compensation des moments magnétiques (**ferrimagnétisme**) (**DAOU T. J., 2007; ROCHER V. G., 2008**).

L'ordre magnétique à longue distance disparaît au-dessus de la température d'ordre appelée température de Curie (TC) pour les composés ferromagnétiques ou température de Néel (TN) pour les composés ferrimagnétiques. L'agitation thermique est suffisante pour supprimer l'aimantation spontanée, et le composé devient paramagnétique (**DAOU T. J., 2007**).

### **1.3.9. Classification et la propriété des types de magnétisme**

Le comportement d'un matériau magnétique dépend de l'orientation que prennent les moments magnétiques individuels de ses composants en présence d'un champ magnétique extérieur. Le tableau suivant récapitule les différents types de magnétisme rencontrés (**ROSENSWEIG R. E. 1985**). Les substances ferromagnétiques et paramagnétiques deviennent magnétiques lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Le **Tableau 1.6** résume la classification des matériaux magnétiques en fonction de l'orientation des moments magnétiques individuels en présence d'un champ magnétique

**Tableau 1.6:** Classification des matériaux magnétiques en fonction de l'orientation des moments magnétiques individuels en présence d'un champ magnétique

Formation spontanée de domaines magnétiques	<b>Ferromagnétisme</b>	 Moments individuels des atomes alignés
	<b>Antiferromagnétisme</b>	 Moments magnétiques alternés d'un atome à l'autre
	<b>Ferrimagnétisme</b>	 Moments magnétiques d'intensités inégales alternés
Pas de domaines magnétiques	<b>Paramagnétisme</b>	Pas d'ordre, alignement moyen des moments dans le sens du champ magnétique
	<b>Diamagnétisme</b>	Pas d'ordre, alignement moyen des moments dans le sens opposé du champ magnétique

### 1.3.9.1. Ferromagnétiques

Quelques métaux présentent des propriétés magnétiques remarquables comme le ferromagnétique, essentiellement le fer, le cobalt et le nickel à température ambiante (WU K. H., *et al.*, 2008). Certaines terres rares (Lanthanides dans la classification périodique) sont également ferromagnétiques à basse température (BLAHA U., *et al.* 2008; CHIA C. H., *et al.* 2006).

Les propriétés de magnétisme varient lorsqu'on fait des alliages ce qui peut être mis à profit pour créer des aimants puissants où annuler le magnétisme d'un métal (le fer typiquement). Les alliages de métaux non ferromagnétiques (61%Cu, 24%Mn, 15%Al), les ferrites (magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Le **Tableau 1.7** donne des exemples de susceptibilités magnétiques de différentes matières (GILLET G. 2003).

**Tableau 1.7:** Susceptibilités magnétiques maximales  $\chi_M$  de quelques corps ferri et ferromagnétiques

Nom	formule	$\chi_M$
<b>Substances ferrimagnétiques</b>		
<b>Magnétite</b>	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>1 à 6</b>
Maghemite	$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 à 1,8
Pyrrhotine	Fe <sub>8</sub> S <sub>9</sub>	0,09 à 0,4
<b>Substances ferromagnétiques</b>		
Acier doux	Fe	53330
Acier extra-doux	Fe	15000
Acier dur	Fe avec 1% C	100
<b>Fer (suivant origine)</b>	<b>Fe</b>	<b>2,510<sup>3</sup> à 1,43 10<sup>6</sup></b>
Cobalt	Co	42
nickel	Ni	70 à 1200

Il existe des matières ferromagnétiques, paramagnétiques, diamagnétiques et non magnétiques. L'aimantation sous un champ magnétique faible prend pour les matériaux ferromagnétiques des valeurs importantes de l'ordre de 10<sup>5</sup> Ampères par mètre, cette valeur est des milliers de fois inférieure pour les paramagnétiques et diamagnétiques. Et

donc les matériaux magnétiques coopératifs, gardent leur magnétisme après une exposition à un champ magnétique fort et les matériaux magnétiques non-coopératifs ne gardent pas ou peu de magnétisme résiduel (FROELICH D., *et al.*, 2007). Placées dans un champ magnétique défini, certaines matières (matières ferromagnétiques) se magnétisent donc plus que d'autres (paramagnétiques).

### 1.3.10. Mesure de magnétisme

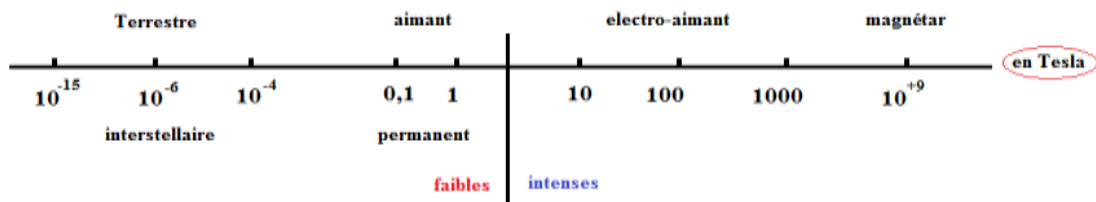
La mesure de magnétisme se fait au moyen de deux types de magnétomètres, magnétomètre à échantillon vibrant et magnétomètre à SQUID (Supra-Conducting-Quantum-Interferences-Device). Ils sont utilisés pour étudier et comparer les propriétés magnétiques de l'agent magnétisant et le charbon magnétique.

#### 1.3.10.1. Grandeur des champs magnétiques

Un champ magnétique (B) se mesure en Teslas. Le Tesla est l'unité pour la densité du flux magnétique. Le nom de cette unité a été attribué en l'honneur de Nikola TESLA. Les ordres de grandeurs des champs magnétiques sont représentés sur la **Figure 1.5**:

Avec :

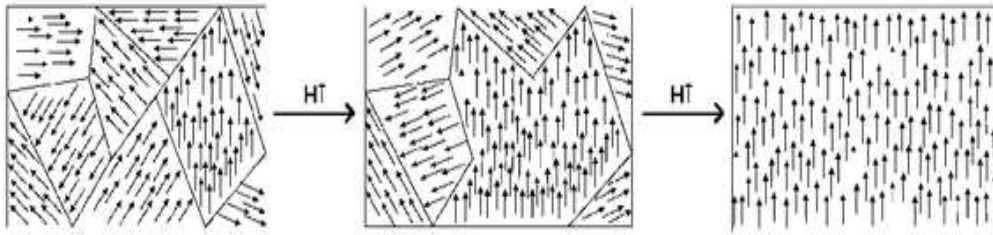
$$1 \text{ Tesla} = \frac{Vs}{m} \text{ ou } 10,000 \text{ Gauss}$$



**Fig.1.5:** Grandeur des champs magnétiques

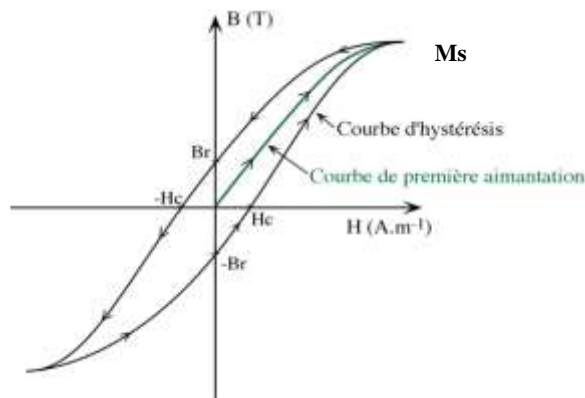
### 1.3.11. Structuration en domaines des matériaux magnétiques

Pour optimiser l'énergie magnétostatique, un matériau magnétique se divise en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois, appelées parois de Bloch. À l'intérieur de ces domaines, les moments magnétiques sont colinéaires (WU K. H., *et al.*, 2008). Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant à une extension des domaines présentant la même orientation que le champ appliqué, aux dépens des autres domaines. Des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases...) peuvent entraver le mouvement des parois et former des points d'ancrage ; un champ magnétique élevé sera alors nécessaire pour libérer les parois. Ce phénomène est à l'origine de l'aimantation rémanente et du cycle d'hystérésis observés lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué (**Figure 1.6**) (BRABERS V. A. M., 1995).



**Fig.1.6:** Représentation schématique de l'évolution des domaines avec un champ magnétique externe croissant

Lorsque l'intensité du champ appliqué est nulle (position  $B_r$ ), les particules conservent tout de même une certaine aimantation : leur aimantation rémanente  $B_r$ , c'est le paramètre qui caractérise l'aptitude du matériau à stocker une information magnétique : si cette aimantation rémanente était nulle, cela signifierait que le matériau se comporte de la même manière que l'on ait appliqué un champ ou non, c'est à dire que ce matériau n'a aucune capacité de mémoire magnétique (**Figure 1.7**). Un matériau ferromagnétique a donc forcément une aimantation rémanente non nulle (**BLAHA U., et al., 2008; MERAT R., MOREAU R. 1993**).



**Fig.1.7:** Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (H)  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $B_r$  est l'aimantation rémanente et  $H_c$  est le champ coercitif

- ✓ Si on applique un champ magnétique de sens opposé et d'intensité de plus en plus grande, on arrive (au point  $H_c$ ) à ce que les particules soient complètement désaimantées.
- ✓ Si on continue à augmenter l'intensité du champ, le matériau va finir par être totalement aimanté (position e). On a un état semblable à l'état en  $M_s$  mais c'est un champ de sens contraire qui les a orientés : les particules sont donc orientées dans un sens contraire. Si on diminue l'intensité du champ, le matériau se désaimante peu à peu mais on ne revient pas sur nos pas : à nouveau non-réversibilité.

La forme du diagramme  $B-H$  peut varier fortement d'un matériau magnétique à l'autre (**Figure 1.7**). Pour un matériau donné, elle varie en fonction des conditions d'utilisation et plus particulièrement en fonction de l'amplitude du champ magnétique. La **Figure.1.8** nous donne les effets de l'amplitude du champ sur le diagramme  $B-H$  d'un alliage fer-nickel.

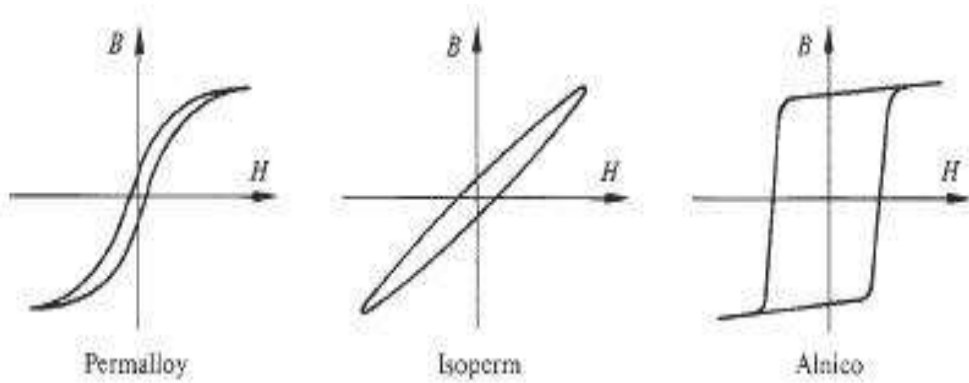


Fig. 3.70

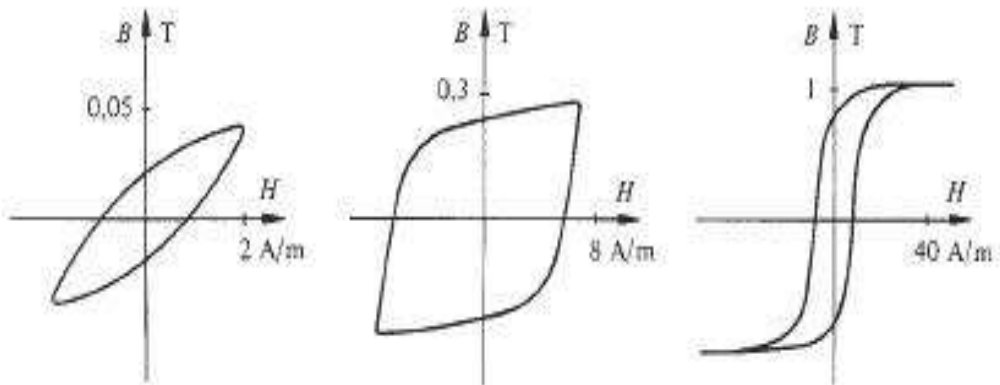


Fig.1.8: Effets de l'amplitude du champ sur le diagramme B-H d'un alliage fer-nickel

### 1.3.12. Influence de la réduction de la taille des particules sur les propriétés magnétiques

Le passage du matériau massif à des particules de taille nanométrique modifie un certain nombre de propriétés magnétiques :

Le diamètre des particules devient inférieur à la valeur critique en dessous de laquelle la création de parois devient défavorable. Les parois de Bloch séparant les domaines magnétiques disparaissent, de manière à minimiser l'énergie magnétostatique. Les particules deviennent monodomaines. Le diamètre critique peut être calculé par la formule 2 (ZIJLSTRA H., 1982; BRICE-PROFETA S., 2004). Pour la magnétite et la maghémite, la taille critique est d'environ 30nm.

$$D_{MD} = \frac{4\gamma}{\mu_0 N_{MD} M_S^2} \dots\dots\dots (1.3)$$

Où :

$N_{MD}$  est le facteur démagnétisant pour un monodomaine,  $\gamma$  représente l'énergie de la paroi,  $\mu_0$  est la perméabilité du vide ( $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}(\text{H/m})$ ), et  $M_S$  est l'aimantation à saturation (A/m).

## Chapitre 1 : Bibliographie

Les propriétés magnétiques particulières apportées par la taille nanométrique des particules permettent d'utiliser des champs et donc des courants d'induction plus faibles qu'avec des particules micrométriques. De même, les gradients de champs peuvent être moins prononcés et nécessitent moins de distance pour être effectifs (ROCHER V. G., 2008).

Le mode d'alignement du moment magnétique parallèlement au champ appliqué dépend du rapport de l'énergie d'anisotropie KV et l'énergie d'agitation thermique kT.

Où :

K est la constante d'anisotropie, qui dépend du matériau magnétique et de la forme de la particule ; k est la constante de Boltzmann et T la température thermodynamique.

### **1.3.13. Propriétés magnétiques des nanoparticules de la magnétite et la maghémite**

Les valeurs d'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite ou de maghémite synthétiques, données dans la littérature sont inférieures aux valeurs des matériaux massifs. Elles sont dans la gamme 30-68 uem.g<sup>-1</sup> pour la magnétite (92 uem.g<sup>-1</sup> pour le matériau massif) (HAN D. H., *et al.*, 1994). Les valeurs trouvées pour la maghémite nanométrique sont de 20% inférieures aux valeurs du matériau massif (74 uem.g<sup>-1</sup> pour la maghémite massive).

Dans le cas de la magnétite, sa sensibilité à l'oxydation explique en partie la faiblesse de ces valeurs et la difficulté de contrôler sa stoechiométrie, fait que la plupart des études sur ce problème ont été conduites sur la maghémite. Bien que de nombreux chercheurs se soient intéressés à cette question, les interprétations des résultats expérimentaux sont encore très discutées. L'aimantation à saturation de nanoparticules de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue avec la diminution de la taille des particules (DORMANN J. L., *et al.*, 1997; LONG G. F., *et al.*, 1989; IIZUMI M., *et al.*, 1982).

#### **1.3.13.1. Stabilité chimique de la magnétite**

Les ions Fe<sup>2+</sup> dans la magnétite sont très sensibles à l'oxydation et il a été observé que l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> diminue en présence de ligands organiques dans l'ordre suivant : perchlorate > fluorure > nitrate > chlorure > carbonate > sulfate > silicate > phosphate (HANG P. T., *et al.*, 1997).

#### **1.3.13.2. Stabilité thermique de la magnétite**

Au cours d'un traitement thermique sous aération, la magnétite se transforme tout d'abord en maghémite puis en hématite. Des études de stabilité en température sous air ont surtout été menées sur la maghémite et il est observé que la transition maghémite-hématite est décalée vers de plus hautes températures après greffage (CORNEL R M, *et al.*, 1996).

#### **1.3.14. Séparation magnétique**

Les techniques de la purification de l'eau peut être classées en six méthodes à savoir : l'adsorption, la biotechnologie, les procédés de catalyse, les procédés membranaires, le procédé de rayonnement ionisant et les procédés magnétiquement assistés (séparation magnétique) (AMBASHTA R. D., *et al.*, 2010).

L'idée d'employer des techniques magnétiques de séparation en sciences n'est pas nouvelle, mais elle a connu une reprise d'intérêt particulièrement pendant les deux dernières décennies en biotechnologies (AMBASHTA R. D., *et al.*, 2010; SAFARIK I., *et al.*, 2003). Par conséquent, séparer un mélange est rendu possible puisque la force d'attraction est proportionnelle à la susceptibilité magnétique spécifique des matières, il suffit donc d'incorporer des concentrations suffisantes d'une même substance magnétique dans l'objet à récupérer.

### **1.3.14.1. Historique de la séparation magnétique**

Les premiers procédés industriels de séparation magnétique mis au point visent des polluants ou impuretés intrinsèquement magnétiques (par exemple des minerais de fer (ALMASI G. C., *et al.*, 1973)) attirés hors de l'effluent à l'aide d'électroaimants. Un développement de cette méthode consiste à disperser des particules d'oxyde de fer dans des effluents contaminés par des métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels sont condensés les oxydes des cations à séparer. Des aimants permettent alors de retirer de l'effluent les particules magnétiques et leur coque de polluants (DELATOUR C. 1973; LORENC W. F., *et al.*, 1973). Ce procédé se révèle efficace, notamment en raison de la simplicité de l'installation et de la grande vitesse de traitement, mais ne peut être utilisé qu'avec des cations métalliques capables de précipiter sur l'oxyde de fer.

Les propriétés magnétiques d'un matériau aimantable sont utilisées pour faciliter l'agglomération après l'adsorption des particules de résines de taille micrométrique, de façon à former des agrégats lourds précipitant rapidement. La petite taille des particules de résine permet une adsorption rapide des molécules organiques en diminuant les temps de diffusion intra particulaire, tandis que la formation d'agrégats lourds augmente la vitesse de sédimentation des résines chargées en polluant. Ainsi, les propriétés magnétiques de cette résine permettent d'améliorer le rendement des procédés de séparation par gravité utilisés classiquement avec des particules de charbon actif (ROCHER V. G., 2008; WU K. H., *et al.*, 2008).

Les résines magnétiques de type MIEX (produites par condensation d'une résine polyélectrolyte autour de particules ferromagnétiques), efficaces du point de vue de l'adsorption de composés organiques, ont fait l'objet de tests à grande échelle puis ont été utilisées en situation réelle dans des stations d'épuration en remplacement des traitements chimiques traditionnels (SINGER P.C., *et al.*, 2002; SLUNJSKI M., *et al.*, 2000).

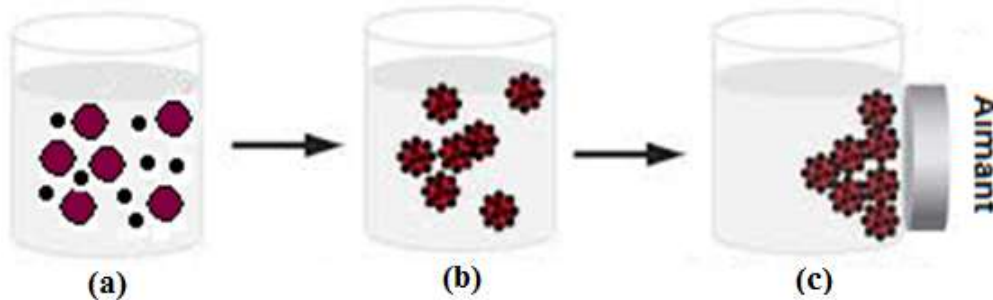
### **1.3.14.2. Intérêt de la séparation magnétique**

L'utilisation de matériaux ayant des propriétés magnétiques à des fins de traitement d'effluents fait l'objet de nombreuses études. En effet, les opérations de récupération des matériaux adsorbants et plus généralement leur manipulation sont largement facilitées. La dépollution par séparation magnétique peut pallier les inconvénients des méthodes de filtration ou de décantation qui conduisent le plus souvent à la formation de boues pour les charbons actifs en poudre CAP, et d'alléger les étapes de traitement pour les CAG (TODD P., *et al.*, 2001).



### 1.3.14.3. Principe de la séparation magnétique

Le principe de la détection magnétique est basé sur la capacité à détecter une particule ayant une susceptibilité magnétique, d'une autre particule qui est non magnétique ou de susceptibilité magnétique différente. Dans notre cas, les précurseurs carbonés ne sont pas magnétiques, il faut donc ajouter un additif afin de modifier leurs propriétés magnétiques. Pour cela, les nanoparticules magnétiques ont été ajoutées à l'échantillon comprenant l'objet à capturer (**Fig.1.9 a**), vont se comporter comme de minuscules aimants en suspension (**Fig.1.9 b**). Après incubation ou imprégnation, l'objet se fixe aux particules et celles-ci sont séparées du milieu à l'aide d'un aimant ; les objets sont ainsi purifiés (**Fig. 1.9 c**) (MILOSEVIC I., *et al.*, 2011; OLIVEIRA L. C. A., *et al.*, 2004).



**Fig.1.9:** Tri sélectif par les nanoparticules magnétiques

### 1.3.14.4. Processus de la séparation magnétique

Le procédé de séparation magnétique repose sur le fait qu'il faut appliqué une force suffisante pour déplacer l'objet aimanté. Cette force doit être contrôlée et dépend donc du magnétisme induit  $M$  et de la variation de flux magnétique  $dH/dx$  (GILLET G. 2003).

$$F = M dH/dx \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

- ✓ Si le champ est uniforme,  $dH/dx=0$ , les particules seront attirées sur les lignes de champs parallèles mais ne se déplaceront pas vers un pôle de l'aimant.
- ✓ Si les lignes de champ convergent vers un point,  $dH/dx>0$ , il y a une augmentation importante de l'intensité du champ magnétique. Dans ce cas une particule magnétique qui entre dans cette configuration de champ est attirée vers la zone de plus forte intensité magnétique c'est-à-dire la pointe de l'extrémité d'un aimant (FROELICH D., *et al.*, 2007).

### 1.3.14.5. Domaines d'utilisation de la séparation magnétique

En médecine, certaines méthodes d'imagerie, telles que la tomодensitométrie (TDM), utilisent des produits de contraste superparamagnétique à base d'oxyde de fer (comme l'AMI-25), qui améliorent la détection de lésions ou des métastases qui apparaissent en hypersignal relatif (WEISSLEDER R., *et al.*, 1989; MIGNON F., *et al.*, 2010). En échographie, d'autres développements en cours utilisent des molécules paramagnétiques d'oxyde de fer qui permettent la détection des plus petits ganglions (LEMAITRE L., *et al.*, 2010).

Dans le domaine de la biologie *in vitro*, les particules magnétiques sont utilisées principalement comme moyen :

## Chapitre 1 : Bibliographie

- ✓ *de séparation* : comme dans le cas du diagnostic génique ou moléculaire où l'objectif principal est d'extraire, d'un milieu complexe, des acides nucléiques, soit de façon générique (ELAISSARI A., *et al.*, 2001), soit spécifique (ELAISSARI A., 2004);
- ✓ *de transport* : comme dans le cas du tri cellulaire où l'utilisation de particules magnétiques sensibilisées par des anticorps spécifiques aux cellules recherchées (UGELSTAD J., *et al.*, 1993);
- ✓ *de concentration* de la biomolécule recherchée dans l'échantillon biologique analysé (HEEBØLL-NIELSEN A., 2002).
  
- ✓ *dans le diagnostic biomédical* : (ELAISSARI A., 2004; TARTAJ P., *et al.*, 2003):
  - **diagnostic sérologique** qui consiste à doser l'antigène ou un anticorps *via* la réaction immunologique (MEZA M., *et al.*, 1997);
  - **détection de bactéries** *via* l'utilisation de particules magnétiques spécifiques aux protéines membranaires de la bactérie recherchée (MITCHELL B. A., *et al.*, 1994).
  
- ✓ *En clinique* : l'utilisation de particules magnétiques biodégradables dont l'innocuité pour l'homme est prouvée, permet également, d'utiliser cette technique pour réaliser des thérapies *ex vivo* : des cellules isolées à partir de sang ou de tissu d'un patient pourraient ainsi être triées, traitées *in vitro* et réinjectées à ce patient. Cette stratégie est prometteuse dans le cadre de l'immunothérapie du cancer.
  
- ✓ *Dans le génie de l'environnement*, la mise au point d'adsorbants ayant pour base des nanoparticules magnétiques a permis le développement de procédés utilisant leur caractère superparamagnétique (ROCHER V. G., 2008). En particulier, la grande susceptibilité magnétique à champ magnétique extérieur faible permet de manipuler les objets avec des gradients de champ plus faibles qu'avec des objets ferromagnétiques. Cette propriété physique ouvre alors la voie à une miniaturisation des procédés utilisant les nanoparticules, ou encore à l'utilisation de procédés plus simples nécessitant moins d'énergie pour fonctionner.

Séparer un mélange de polymères est aussi possible puisque la force d'attraction est proportionnelle à la susceptibilité magnétique spécifique des matières, il suffit donc d'incorporer des concentrations différentes d'une même substance magnétique dans chaque type de polymères.

### **1.4. Plan d'expérience**

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche ou des études industrielles (GOUPY J. 2005). Ils sont applicables à de nombreuses disciplines à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt «Y», et des variables (facteurs) «X<sub>i</sub>». Ce lien est lié par une fonction du type  $Y=f(X_i)$  aboutissent à un maximum de renseignement avec un minimum d'expériences (LUNDSTEDT T., *et al.*, 1998; TSAO H. S. J., *et al.*, 2008). La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de la modélisation mathématique des grandeurs étudiées (GOUPY J, CREIGHTON L. 2006).

#### **1.4.1. Objectif du plan d'expérience**

Les plans d'expériences ont essentiellement deux objectifs (TRIBOULET P., 2008): dans un système avec une variable de sortie et plusieurs variables d'entrée, et de quantifier les

## Chapitre 1 : Bibliographie

effets des variables d'entrée sur la variable de sortie en un nombre minimal d'expériences. Et ce afin de :

- ✓ Sélectionner les variables/facteurs qui ont un effet significatif. Quantifier ces effets et éventuellement classer les facteurs en fonction de leurs effets
- ✓ Déterminer la combinaison optimale des facteurs d'entrées qui permet d'optimiser la variable de sortie toujours en un nombre minimal d'expérience

### **1.4.2. Logiciel pour l'étude statistique et les plans d'expériences**

L'outil informatique est nécessaire à la réalisation rapide et précise d'une étude statistique menée à l'aide d'un plan d'expérience (plan classique, plan optimaux, etc.), de réaliser tous les calculs fastidieux (recherche des estimateurs, tests d'hypothèses, etc.) et d'obtenir tous les types de sortie conviviales existant (diagrammes de Pareto, représentations graphique des surface de réponses, etc.). Donc, ces logiciels possèdent des bibliothèques de plans classiques et aussi de les construire afin de calculer et estimer des coefficients. Les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (ANOVA) ainsi d'estimer des modèles mathématiques des réponses dans tout le domaine d'étude, et déterminer la zone d'intérêt (courbes d'isoreponses et surface de réponse. Parmi les principaux logiciels de plans d'expérience on cite : JMP, Minitab, Statistica, Statgraphic, Unscrambler, Pirouette, Modde.... Ces logiciels utilisent les modèles même si ceux-ci ne sont pas valides, c'est donc à l'expérimentateur de s'assurer de la validité des modèles.

### **1.4.3. Types de plans d'expériences**

Afin de subvenir aux besoins que peut rencontrer (expérimentateur pour mener son étude). Différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

#### **1.4.3.1. Plans factoriels complets**

- 1- Plans complets  $2^k$  (1 degré)
  - Plans fractionnaires  $2^{k-q}$  (1 degré)
  - Plan de Rechtschaffner (1 degré)
- 2- Plackett-Burman (1 degré)
  - Plans  $3k-p$  et Box-Behnken (2 degré)
- 3- Plan supersaturés
- 4- Plans hybrides  $2^k 3^l$  (2 degré)
  - Central composite (Box-Wilson)
- 5- Plan de Koshal (1 degré)
- 6- Plans en blocs
  - Carrés latins, carrés gréco-latins, les plans de Youden, les plans à niveaux mixtes (1 degré à 3niveaux)
- 7- Tables (Arrangements) de Taguchi (1 degré)
  - Plans pour mélanges (mixture)
- 8- Plans avec contraintes sur facteurs
  - Plans optimaux algorithmiques
- 9- Plans booléens et les plans pour simulations numériques

#### ***Blocs incomplets équilibrés***

- 1- Parcelles divisées (Split Plot)

#### ***Facteurs emboîtés (nested)***

### 1.4.3.2. Plans d'expériences optimisés

- 1- Plan de Plackett et Burmann (Matrices de Hadamard) (1 degré)
- 2- Réseaux de Doehlert (2 degré)
- 3- Box-Behnken (2 degré)
- 4- Plans hybrides  $2^k3^l$  et plan de Mozzo (2 degré)
- 5- Plan de Rechtschaffner (2 degré)
- 6- Plans de D-optimaux
- 7- Plans non conventionnels
- 8- Matrice de Hoke
- 9- Autre matrices

### 1.4.4. Vocabulaire de base des plans d'expériences

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs (SADO G., SADO M. C. 2000; TINSSON W., 2010; TRIBOULET P., 2008;).

#### 1.4.4.1. Facteurs

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont des facteurs d'entrée parfois appelés variables indépendantes. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable. Parmi les facteurs on distinguera :

##### 1.4.4.1.1. Facteurs contrôlables

Qui dépendent directement du choix du chercheur (pression, température, matériau ...)

##### 1.4.4.1.2. Facteurs non contrôlables

Qui varient indépendamment du choix du chercheur (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)

##### 1.4.4.1.3. Facteurs d'entrée

Dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)

#### 1.4.4.2. Réponses

La réponse parfois appelée variable dépendante est une grandeur mesurée à chaque essai dont elle est analysée en fonction des variations des facteurs. Le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci (**Fig.1.10**). Cette grandeur est le plus souvent mesurable, mais elle peut également être qualitative.

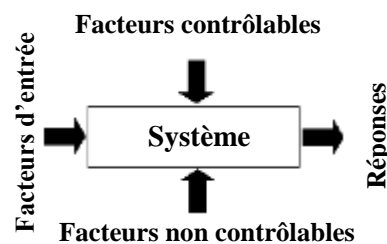


Fig.1.10: Relation entre les facteurs et les réponses d'un système donné

**1.4.4.3. Coordonnées centrées réduites**

Lorsque les plages de variation de facteurs sont différentes (entre elle), il est alors nécessaire d'opérer une normalisation des valeurs prises par les facteurs. La notation de **Yates** va alors être utilisée pour définir les niveaux des facteurs, c'est-à-dire que l'on va attribuer la valeur (-1) au niveau bas du facteur et la valeur (+1) au niveau haut. L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quelque soient les domaines d'étude retenues et quels que soient les facteurs.

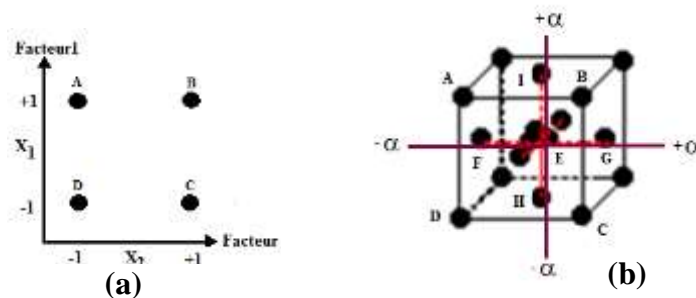
Le passage des variables d'origine en unités normales (courante), notées A, aux variables centrées réduites en unités codées, notées X, est donné par la formule (3) (où  $\bar{A}$  est la valeur du centre de domaine du facteur en unités courantes c.-à-d. la valeur moyenne). Le pas est défini par la variation entre la valeur centrale en unités courantes et la valeur de l'extrémité du domaine du facteur en unité courante (KIASSOS E., *et al.*, 2009; LIU R. S., *et al.*, 2010; RUOTOLO L. A. M., 2005; YAHIAOUI I. *et al.*, 2010).

$$X = \frac{A - \bar{A}}{pas} \dots\dots\dots (1.5)$$

**1.4.4.4. Notion d'espace expérimental (domaine d'étude)**

Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs. À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur un plan ou surface de réponse. Pour deux facteurs, le domaine d'étude est un carré en unités codées (Fig.1.11.a). Par contre pour trois facteurs est un cube (Fig.1.11.b).

Les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude lorsque le modèle postulé est du premier degré. Ces représentations géométriques sont commodes et très parlantes mais dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois, elles ne peuvent plus être employées.



**Fig.1.11:** Domaine d'étude pour 2 facteurs  
 (a) en forme carré (en unités codées) (b) en cube pour trois facteurs

L'un des types de plans du second degré est le plan composite. Un plan composite est constitué de trois parties :

1. Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux (ABCD).
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude (E)
3. Des points axiaux (points expérimentaux) sont situés sur les axes de chacun des facteurs (FGHI). Ces 4 derniers points forment un plan en étoile.

### 1.4.5. Effets des facteurs

L'effet d'un facteur est défini comme la variation dans les produits de réaction par une variation du niveau du facteur. Ceci est souvent appelé un effet principal car il renvoie à des facteurs primaires de l'intérêt dans l'expérience. La valeur du coefficient de détermination  $R^2$  est une mesure de la variabilité des réponses qui pourrait être expliquée par les facteurs expérimentaux. Plus les valeurs de  $R^2$  et  $R^2$  ajustée se rapprochent de l'unité plus le modèle est adéquat aux données expérimentales et par conséquent, la différence est minimale entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle (VENUGOPALAN R., et al., 2006).

### 1.4.6. Interactions

On parle d'interaction entre deux facteurs d'entrée A1 et A2 quand l'effet du facteur A1 sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur A2 (Fig.1.12). En détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c.-à-d. une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats (WADAME B., 2006).

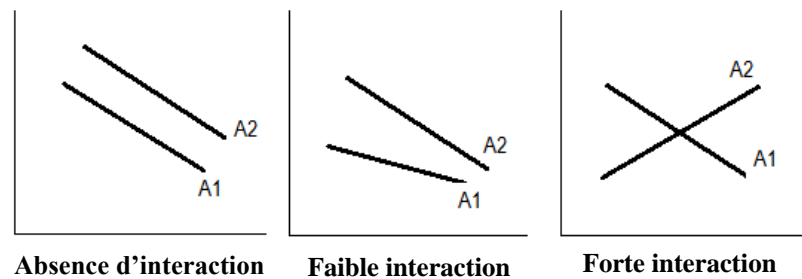


Fig.1.12: Type d'interaction entre deux facteurs

### 1.4.7. Fonction Désirabilité

La fonction Désirabilité est très utile quand il faut trouver le meilleur compromis entre plusieurs réponses. Cette fonction a été proposée par Harrington, puis par Derringer et Suich. Elle varie de 0 à 1. La valeur 1 correspond à une satisfaction maximale (Fig.1.13), la valeur 0, à un refus complet. Il s'agit d'une solution parmi bien d'autres que l'on obtiendra en modifiant légèrement les niveaux des facteurs et en s'assurant que la fonction désirabilité reste toujours égale à 1 (GOUPY J. 2005).

La forme de la fonction qui permet de passer de 0 à 1 peut prendre toutes les allures possibles (WANG J., et al., 2009). Certains logiciels proposent un grand choix de telles fonctions dont certaines peuvent être compliquées pour s'adapter aux impératifs de l'étude (Fig.1.13).

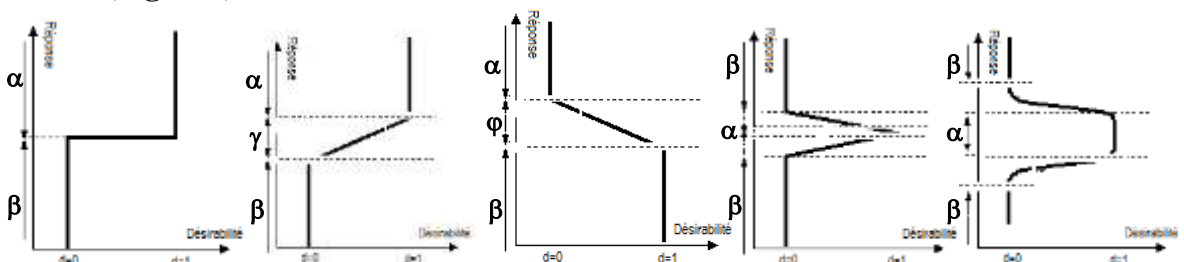


Fig.1.13: Forme de la fonction Désirabilité :  $\alpha$  La réponse est satisfaisante ;  $\beta$  La réponse ne convient pas ;  $\gamma$  La réponse est plus ou moins satisfaisante ;  $\phi$  La réponse passe de médiocre à satisfaisante

### 1.4.8. Corrélations

La corrélation est une statistique qui caractérise l'existence ou l'absence d'une relation entre deux variables X et Y. Le coefficient de corrélation  $r$  est une mesure de l'intensité du lien linéaire unissant les variables X et Y (**PEARSON B.**). Ce coefficient de corrélation de Bravais-Pearson, habituellement désigné par  $r_{xy}$ , est défini comme suit :

$$r = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} \dots\dots\dots (1.6)$$

Tel que :

$S_{xy}$ : est la covariance

$S_x$  et  $S_y$  sont les écarts-types des distributions marginales en X et en Y

Puisque les écarts-types  $S_x$  et  $S_y$  sont des nombres positifs, le coefficient de corrélation  $r$  a nécessairement le même signe que la covariance  $S_{xy}$ . Le signe de  $r$  peut donc s'interpréter de la même manière que celui de  $S_{xy}$ :

- ✓ s'il existe une association linéaire et positive entre les valeurs observées pour X et celles observées pour Y, la covariance et le coefficient de corrélation sont tous deux positifs ;
- ✓ s'il existe une association linéaire et négative entre les valeurs observées pour X et celles observées pour Y, la covariance et le coefficient de corrélation sont tous deux négatifs ;
- ✓ s'il n'existe pas d'association entre les valeurs observées pour X et celles observées pour Y, la covariance et le coefficient de corrélation ont tous deux des valeurs proches de zéro.

En se référant à l'extrait de *Dagnelie*, estimations et interprétations des valeurs de  $r$  sont indiquées sur la **Figure. 1.14**:

- ✓ Les nuages de points représentés dans la colonne du milieu correspondent au cas où l'écart-type des  $X_i$  est égal à celui des  $Y_i$  ( $S_x=S_y$ ): la dispersion des nuages dans la direction horizontale est similaire à leur dispersion dans la direction verticale; les nuages de points s'inscrivent tous dans des carrés.
- ✓ Pour les nuages de points représentés dans la colonne de gauche, l'écart-type des  $X_i$  est supérieur à celui des  $Y_i$  ( $S_x>S_y$ ): la dispersion des nuages dans la direction horizontale est dès lors plus grande que dans la direction verticale; les nuages apparaissent plus étirés dans la direction horizontale que dans la direction verticale.

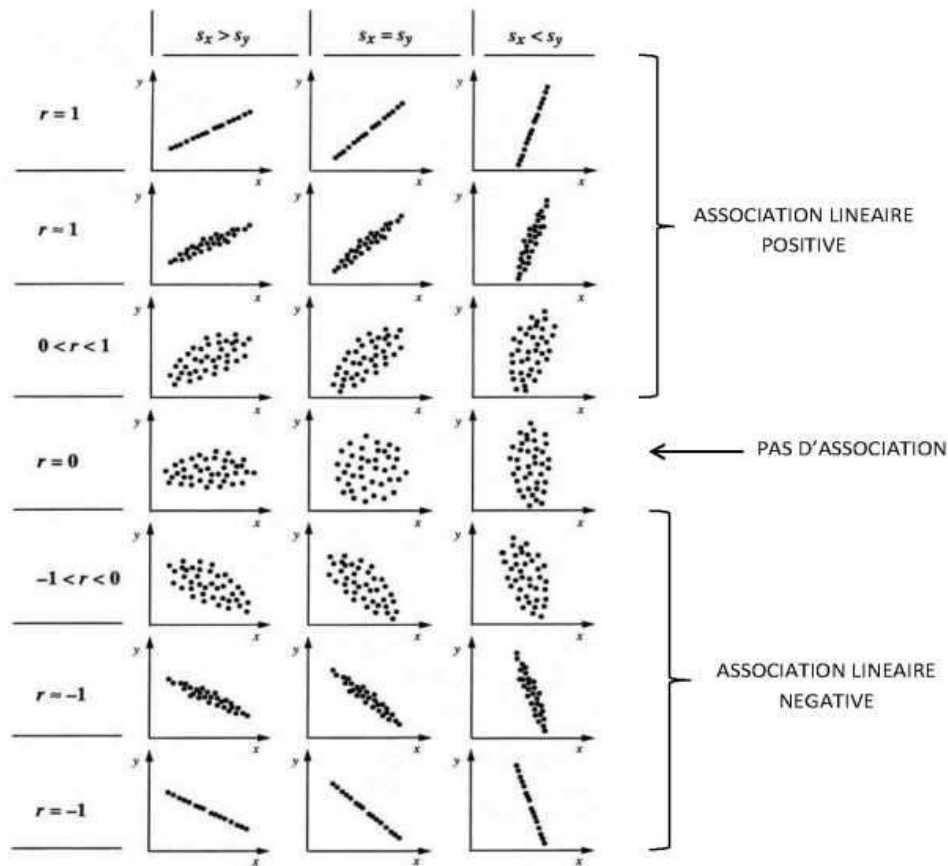


Fig. 1.14. Interprétation de la valeur du coefficient de corrélation  $r$  (extraite de Dagnelie (1986))

- ✓ Pour les nuages de points de la colonne de droite, l'écart-type des  $X_i$  est inférieur à celui des  $Y_i$  ( $S_x < S_y$ ): la dispersion des nuages dans la direction verticale est dès lors plus grande que dans la direction horizontale; les nuages apparaissent plus étirés dans la direction verticale que dans la direction horizontale.  
En l'absence d'association entre les deux variables étudiées, le nuage de points ne montre aucune structure particulière et le coefficient de corrélation prend une valeur pratiquement nulle.

Plus les points du nuage se concentrent autour d'une droite ascendante, plus forte est l'association linéaire positive existant entre les deux variables et plus proche de 1 est la valeur de  $r$ . Lorsque les points du nuage se positionnent tous parfaitement le long d'une droite ascendante, le coefficient de corrélation est exactement égal à 1.

À l'inverse, plus les points du graphique se concentrent autour d'une droite descendante, plus marquée est l'association linéaire négative entre les deux variables et plus  $r$  se rapproche de sa valeur minimale -1. Celle-ci est atteinte lorsque tous les points du nuage se trouvent sur une droite de pente négative.

### 1.4.9. Plans d'expériences utilisés à deux niveaux

#### 1.4.9.1. Plan factoriels complet

Ce sont les plus simples sur le plan technique ; ils se prêtent donc bien à l'introduction d'éléments méthodologiques ; facile à utiliser. Leur principale objective est de rechercher



## Chapitre 1 : Bibliographie

les facteurs influençant. Ces plans sont nécessaires pour aborder les plans fractionnaires. Ce plan possède un nombre de niveau limité à deux pour chaque facteur (X) avec un plan  $2^X$ . Les points de contrôle (les valeurs moyennes) ne doivent jamais être inclus dans les calculs des coefficients des modèles du premier degré (BERTRAND F., 2012).

Le modèle mathématique générale s'écrit :  $Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k$  (1.7)

Le modèle mathématique sans interaction est alors :  $Y = a_0 + \sum a_i X_i$  .....(1.8)

Avec ;

Y: réponse ou grandeur d'intérêt

$a_0$ : coefficient constant du modèle (moyenne des réponses mesurées ou réponse au centre du domaine d'étude)

$a_i$ : effet du facteur i

$a_{ij}$ : effet de l'interaction entre les facteurs i et j

$a_{ijk}$ : effet de l'interaction entre les facteurs i, j et k

### 1.4.9.2. Plan fractionnaire orthogonal

Le plan à 7 facteurs à 2 modalités, le plan factoriel complet comprendra  $2^7=128$  expériences à réaliser. L'intérêt du plan factoriel complet est, bien sûr, de permettre d'estimer avec la même incertitude tous les effets des différents facteurs, et aussi de trouver directement la meilleure combinaison puisque toutes les combinaisons avec les modalités choisies sont essayées. Mais, le principal défaut réside bien sûr dans le nombre très élevé d'expériences que ce plan nécessite, défaut que l'on essaiera de contourner grâce à des plans d'expériences plus adaptés. Ce plan ne peut donc être envisagé que pour des études comportant un petit nombre de facteurs avec peu de niveaux.

Le plan fractionnaire orthogonal est une fraction judicieusement choisie du plan factoriel complet qui permet de tester un grand nombre de facteurs avec un minimum d'expériences et d'en déduire l'effet moyen de chaque facteur avec une assez bonne précision.

De manière générale, les plans orthogonaux conduisaient à faciliter le calcul des effets. La qualité de l'information restituée est donc meilleure avec le plan orthogonal, ce qui est bien une des qualités recherchées d'un plan d'expériences (BOX G., E., P., *et al.*, 1978 ; TAGUCHI G., 1986) ont d'ailleurs proposé des tables permettant de les construire.

### 1.4.9.3. Plan de surface de réponse

80% des applications courantes sont représentées par des plans dont les facteurs ont 2 niveaux et dont le modèle mathématique de la réponse était du premier degré par rapport aux niveaux de chaque facteur. L'inconvénient c'est qu'il ne soit insuffisant pour expliquer les réponses mesurées. Donc le modèle du second degré est favorisé et approuvé pour le reste de l'étude. La fonction généralisée pour ce genre de modèle est :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ii} X_i^2 + \sum a_{ij} X_i X_j \dots\dots\dots(1.9)$$

Le terme carrés du modèle des plans factoriel traduisent la courbure de la surface de réponse et permettent de découvrir des minimums et des maximums. En général, l'objectif des plans du second degré est la modélisation du phénomène (trouver les surfaces de réponse). En revanche, une simple recherche des facteurs influençant est la principale objective des plans factoriels. Pour 2 facteurs, les surfaces de réponse sont coniques qui peuvent prendre des allures différentes : paraboloides (*qui présentent soit un minimum ou un maximum*) et hyperboloides plus simplement appelées "selles de

cheval» (qui présentent un minimum dans une direction et un maximum dans une autre direction).

Lorsqu'il y a  $k \geq 3$  facteurs, la surface de réponse possède 3 dimensions, c'est donc un volume au sens normal de ce mot. Pour 4 facteurs, possède 4 dimensions on parle d'un hypervolume à 4 dimensions. L'usage a malheureusement conservé et consacré le terme "surface de réponse" pour tous les cas.

#### 1.4.9.4. Plan central composite (Box-Wilson)

Les plans composites se prêtent bien en réalisant d'abord un plan factoriel qui permet de sélectionner les facteurs influents, on vérifie la validité du modèle du premier degré, s'il est valide, on peut s'arrêter, s'il ne l'est pas, il suffit d'effectuer les expériences supplémentaires correspondant aux points en étoile c.-à-d. (points au centre plus sur les faces avec  $\alpha=1$ ). On exécute ainsi le minimum d'essais qui sont en plusieurs plan que l'on regroupe pour l'interprétation, ces plans sont appelés plans composites. Le schéma suivant montre le passage du plan factoriel au plan composite (GÓMEZ V., *et al.*, 2008).

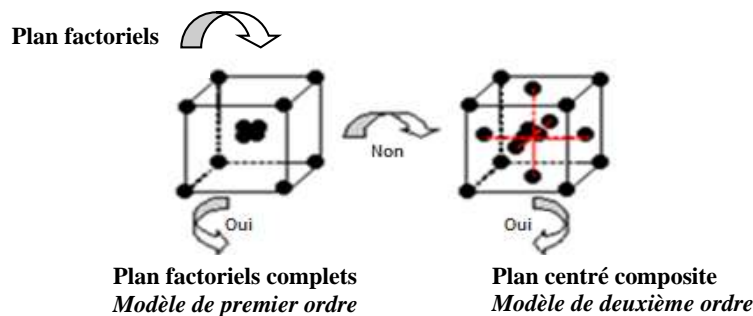


Fig.1.15: Passage du plan factoriel au plan composite

#### 1.4.9.5. Plan de Plackett et Burmann

Les matrices d'expériences de criblage les plus connues sont les matrices d'Hadamard ou matrices de Plackett et Burman pour lesquelles le nombre de simulations est proche du nombre de facteurs étudiés (BURMAN J P., PLACKETT R L., 1946). Une matrice d'Hadamard, du nom du mathématicien français Jacques Hadamard, est une matrice carrée dont les éléments  $X_{ij}$  sont (+1) ou (-1) correspondant aux deux niveaux étudiés et pour laquelle la matrice d'information  $X'X$  est telle que  $(X'X) = NIN$  avec  $X$ : la matrice du modèle,  $X'$ : la transposée de la matrice  $X$ ,  $N$ : le nombre de simulations et  $I$ : la matrice identité (AL SARRANI A. Q. M., *et al.*, 2006).

Les matrices d'Hadamard n'existent que pour  $n$  multiple de 4 c.-à-d. des matrices ayant 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 lignes. Pour  $n = 2p$ , la matrice du modèle saturé du plan  $2p$  est une matrice d'Hadamard. Pour les autres valeurs de  $n$  les matrices d'Hadamard se trouvent dans des tables. Ces matrices permettent donc des expérimentations ayant un nombre d'essais intermédiaire de celui des plans factoriels qui, eux, ont seulement  $2^k$  lignes (4, 8, 16, 32, 64, 128 etc.) avec  $k = 3, 4, 5, 6, 7$ . Les plans de Plackett et Burman sont le plus souvent saturés. Le nombre d'essais 12-20-24-28-36-40-48 sont de résolution III relativement peu utiles et généralement à déconseiller. Un tamisage de plusieurs dizaines de facteurs est donc possible dans ces cas. Le modèle mathématique est alors un modèle sans interaction analogue à celui des plans de Koshal:  $Y = a_0 + \sum a_i X_i$

## Chapitre 1 : Bibliographie

Donc un modèle pour k facteurs s'écrit :  $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + \dots + a_kX_k$

Cette matrice possède une propriété remarquable : le produit scalaire entre deux colonnes quelconques est égal à 0. Ce qui signifie que l'estimation d'un coefficient particulier ne dépend pas de la présence ou non des autres effets dans le modèle. Ainsi, les estimations des effets principaux sont les mêmes, que l'on utilise le modèle saturé ou le modèle réduit aux seuls effets principaux.

### 1.4.9.5.1. Principe de construction d'un plan de Plackett et Burman

La construction d'un plan de Plackett et Burman est basée sur la duplication de lignes ou de colonne contenant une alternance particulière de signes négatifs et positifs par simple permutation circulaire. Cette construction s'effectue en 3 étapes que nous allons expliquer ci-dessous :

#### Étape 1

Repérer la ligne génératrice (**Tableau 1.8**) pour laquelle le nombre N « d'expériences » est supérieur ou égal au nombre K (facteur). Le nombre N est parfois appelé nombre d'Hadamard.

**Tableau 1.8:** Ligne génératrice d'un plan de Plackett et Burman

Nombre de facteur K	nombre d'expériences N	Ligne de départ
$K \leq 3$	4	++-
$4 \leq K \leq 7$	8	+++---
$8 \leq K \leq 11$	12	++-++++--
$12 \leq K \leq 15$	16	++++-++++---
$16 \leq K \leq 19$	20	++-++++-++++++-
$20 \leq K \leq 23$	24	+++++-++++-++++-

#### Étape 2

Pour 7 facteur et 8 expériences (c.-à-d.  $4 \leq k \leq 7$ ) la ligne est + + + - + - -

L'étape, suivante c'est de transporter cette ligne dans la première ligne ou colonne d'une matrice de rang N-1, puis la recopier par permutation circulaire par la droite. Ensuite, permuter le dernier signe de la ligne et le reporter sur la dernière colonne de la ligne suivante.

#### Étape 3

Compléter la matrice par une ligne exclusivement remplie de signes négatifs (dernière ligne) (**Tab. 1.9**). Cette ligne représente, dans cet exemple, le réglage de référence.

**Tableau 1.9:** Matrice d'expériences pour 7 facteurs et 8 expériences à deux niveaux

N° expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
1	+	+	+	-	+	-	-
2	-1	+	+	+	-	+	-
3	-	-	+	+	+	-	+
4	+	-	-	+	+	+	-
5							
6							
7							
8	-	-	-	-	-	-	-

L'arrangement orthogonal permet d'étudier les effets moyens des 7 facteurs (K=7) à deux modalités à partir de 8 essais (N=8) au lieu des 128 expériences initiales.

#### 1.4.10. Statistique descriptive multidimensionnelle

On désigne par statistique descriptive multidimensionnelle l'ensemble des méthodes de la statistique descriptive (ou exploratoire) permettant de traiter simultanément un nombre quelconque de variables (**HOTELLING H. 1933**). Ces méthodes sont purement descriptives c.-à-d. qu'elles ne supposent, a priori, aucun modèle sous-jacent, de type probabiliste.

Les méthodes les plus classiques de la statistique descriptive multidimensionnelle sont les méthodes factorielles. Elles consistent à rechercher des facteurs en nombre restreint et résumant le mieux possible les données considérées. Elles aboutissent à des représentations graphiques des données (comme des variables) par rapport à ces facteurs, représentés comme des axes. Ces représentations graphiques sont du type nuage de points ou diagramme de dispersion, et doivent se faire en dimension réduite : le nuage initial, situé dans un espace de dimension p, sera réduit ou projeté en dimension q. Le nombre q de facteurs retenus sera compris entre 1 et p ; le plus souvent, 2 ou 3.

##### 1.4.10.1. Type Statistique descriptive multidimensionnelle

Ces variables seront de même nature : toutes quantitatives (Analyse en Composantes Principales) ou toutes qualitatives (Analyse des Correspondances). Plusieurs méthodes sont développées à savoir : Analyse en Composantes Principale (ACP), Analyse Factorielle des Correspondances (AFC), Analyse des Correspondances Multiples (ACM), Analyse Factorielle Discriminante et Analyse Canonique (méthodes factorielles plus particulières), ainsi que les méthodes non factorielles (principalement la classification) (**BACCINI A. 2010**) (**Fig.1.16**).

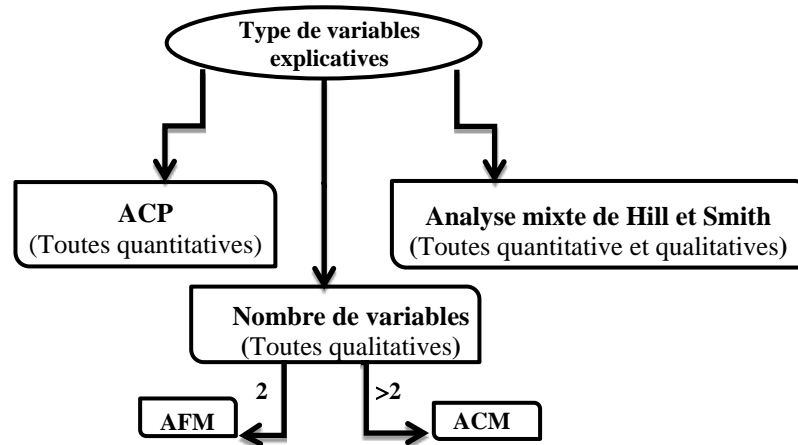


Fig.1.16: Classifications automatiques de la statistique multivariée (ACP), (AFC), (ACM) et l'Analyse mixte de Hill et Smith)

#### 1.4.11. Analyse en composantes principales (ACP)

Dans notre travail nous introduisant l'ACP, méthode centrale, indispensable pour bien comprendre le fonctionnement de toute technique factorielle.

##### 1.4.11.1. Objectifs de l'ACP (CASIN P., 1999)

- ✓ Identifier des structures au sein des facteurs échantillonnés ;
- ✓ Établir les liaisons entre variables ;
- ✓ Synthétiser sous forme graphique permettant de superposer et de relier les informations sur les individus aux variables.

##### 1.4.11.2. Principes de l'ACP (FENELON J. P., 1981)

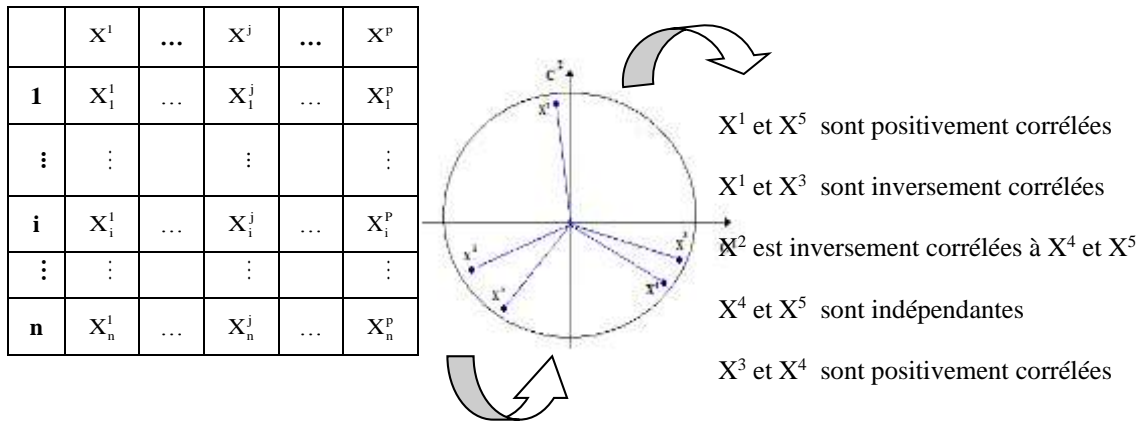
- ✓ Le principe général de l'ACP est de réduire la dimension des données initiales (qui est  $p$  si l'on considère  $p$  variables quantitatives), en remplaçant les  $p$  variables initiales par  $q$  facteurs appropriés ( $q < p$ ).
- ✓ On effectue une rotation des axes dans l'espace des facteurs afin que le premier axe soit dans le sens du plus grand allongement du nuage de point, le deuxième axe soit dans le sens du second plus grand allongement du nuage de point etc. Cette rotation revient à chercher de nouveaux axes appelés composantes principales qui sont des combinaisons linéaires des variables de départ.
- ✓ Les composantes principales qui apportent peu d'informations sur la forme sont éliminées
- ✓ La quantité d'information conservée (perdue) est quantifiée. On appelle cette information quantifiée l'**inertie**.

La technique de l'ACP permet de calculer les corrélations variables-facteurs, autrement dit les coefficients de corrélation linéaire entre chaque variable initiale et chaque facteur retenu.

##### 1.4.11.3. Analyse des données

On considère  $p$  variables quantitatives, notées  $X^1, \dots, X^j, \dots, X^p$ , observées sur  $n$  individus, notés  $1, \dots, i, \dots, n$ . L'observation de la variable  $X^j$  sur l'individu  $i$ ,  $X^j_{(i)}$ , sera plus simplement notée  $X^j_i$  ( $X^j_i = 1$  ou  $-1$ ) (BACCINI A., 2010). Les données se présentent ainsi sous le schéma d'un tableau et d'un cercle comme suit :

## Chapitre 1 : Bibliographie



Le nombre  $p$  de variables d'une ACP vaut au moins 2 ; le plus souvent,  $p$  est de l'ordre de 10. Le nombre  $n$  d'individus est au moins égal à  $p$ ; le plus souvent, il vaut plusieurs dizaines (voire plusieurs centaines).

La représentation n'est valable que si le pourcentage de variance expliquée par  $C^1$  et  $C^2$  est suffisamment grand (nuage assez aplati sur le plan). Vérifier si les proximités se maintiennent dans d'autres plans de projection  $C^1$ - $C^2$ ,  $C^2$ - $C^3$ , etc. (BACCINI A., 2010).

### 1.4.11.4. Inertie ou information

Rappelons que la dispersion d'une variable quantitative se mesure, en général, par sa variance (ou par son écart-type, racine carrée positive de la variance). Plus généralement, lorsqu'on dispose d'un nuage d'observations en plusieurs dimensions, on parle d'inertie (somme des variances des variables considérées).

- ✓ ACP n'est qu'une rotation des axes, elle ne modifie pas les distances des individus au centre de gravité. Aussi, l'inertie du nuage de points est conservée.
- ✓ L'inertie d'un axe est égale à sa variance.
- ✓ L'inertie d'un axe correspondant à une variable réduite vaut 1

Inertie d'une composante principale est souvent donnée sous forme relative en %, soit

$$i (\%) = \frac{\text{L'inertie de la CP}}{\text{L'inertie du nuage de points}} \dots\dots\dots(1.10)$$

On dit que la CP est porteuse de  $i\%$  d'information on ordonne les CP de 1 à  $p$  selon leur inertie, de la plus grande à la plus petite. Les CP portant d'information sont éliminées.

Il est souvent convenu de dire que :

- ✓ Si la part d'information  $>70\%$ , la variable est très bien représentée
- ✓ Si la part d'information est inférieure à  $70\%$ , les variables peuvent être, moyennement bien représentées (par exemple  $60\%$ ) ou médiocrement représentées (par exemple  $30\%$ ). Dans ce dernier cas, on ne pourra rien conclure sur les relations entre cette variable et les autres variables. Il sera donc nécessaire de visualiser cette variable dans un autre plan ou elle sera mieux représentée (KARAM S., 2004).

#### 1.4.11.5. Composante principale

Le principe de l'ACP consiste donc à rechercher, pour une dimension  $q$  restreinte (2 ou 3), les  $q$  facteurs maximisant l'inertie du nuage lorsqu'on le projette dans le sous-espace de dimension  $q$  engendré par ces facteurs : en passant de la dimension initiale  $p$  à la dimension réduite  $q$ , on perd, obligatoirement, de dispersion, de l'inertie. L'idée est d'en perdre le moins possible en choisissant convenablement les facteurs (BACCINI A. 2010). Ces facteurs sont appelés composantes principales « $C^n$ » ou des combinaisons linéaires des variables initiales qui s'écrivent sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} C^1 &= a_1^1 X^1 + a_1^2 X^2 + \dots + a_1^p X^p \dots\dots\dots \\ C^2 &= a_2^1 X^1 + a_2^2 X^2 + \dots + a_2^p X^p \dots\dots\dots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Tel que :

$\frac{C^1}{C^2}$  : doit contenir un maximum d'information c.-à-d. disperser le plus possible les individus. Le critère choisi est,  $\text{var}(C^1)$  maximum ; pour des raisons techniques, on doit rajouter la contrainte  $\sum_{j=1}^p (a_1^j)^2 = 1$ . En imposant, en plus, que  $C^1$  et  $C^2$  soient non corrélées (pour que l'information apportée par  $C^2$  soit complètement nouvelle par rapport à l'information contenue dans  $C^1$ ).

#### 1.4.11.6. Détermination des nouvelles composantes

La détermination des composantes principales est réalisée mathématiquement à travers la décomposition de la covariance (ACP centrée) ou de la corrélation (ACP centrée réduite) (BACCINI A. 2010).

La matrice de corrélation des variables de départ est décomposée en vecteurs et valeurs propres :

- ✓ Le vecteur représente la composante principale (CP), il est vecteur directeur de la CP.
- ✓ La valeur propre associée à un vecteur propre indique l'inertie (ou variance) de la CP.

#### 1.4.11.7. Centrage ou réduction des données pour la réalisation d'une ACP

Les ACP sont systématiquement réalisés sur des données centrées. Le centrage d'un tableau soumis à une ACP consiste à retrancher à chaque observation la moyenne de la variable correspondante. Cette étape ne modifie en rien les résultats de l'ACP, son objectif étant une maximalisation de la dispersion. En pratique on peut réaliser deux types d'ACP :

- ✓ L'ACP centrée : les variables considérées sont uniquement centrées et généralement sont les plus recommandées lorsque les variables sont homogènes, même signification, même unité de mesure, même ordre de grandeur.
- ✓ L'ACP centrée réduite : les variables considérées sont centrées et réduites en divisant chaque donnée centrée par son écart-type. Elles sont recommandées lorsque les variables sont hétérogènes.

**1.4.11.8. Interprétation d'un cercle de corrélations**

- ✓ Seules les variables dont le vecteur est proche du cercle sont bien représentées dans le plan de l'ACP. Les autres variables ne doivent pas être prises en compte.
- ✓ Les coordonnées des anciennes variables sur les nouveaux axes s'interprètent comme des coefficients de corrélation.
- ✓ Le cosinus de l'angle entre deux vecteurs s'interprète comme une valeur de corrélation entre les variables.
- ✓ L'analyse met en évidence les corrélations linéaires entre variables et des directions principales correspondent à des faisceaux de variables, analyse est dite normée si elle porte sur des variables préalablement standardisées. Cette standardisation se justifie quand les échelles des variables ne sont pas comparables (unités différentes).

Le **Tableau 1.10** donne un aperçu de l'étude théorique en récapitulant les principaux plans étudiés et effectués lors de cette thèse.

**Tableau 1.10** : Aspect général des plans et approche statistique réalisée

Logiciel		Objectif/contexte	Plan	Modèle
Expériences multifactorielles	JMP	Effets facteurs	factoriel complet ( $2^n$ ) $2k^1 3k^2 4k^3 \dots$ tous les effets	tous les effets $X_i + X_i X_j +$
		Surfaces de réponse	central-composite ( $2^n$ )	$X_i + X_i X_j + X_i^2$
	Statistica	Tamiser les facteurs	$2^{k-p}$ , Plackett-Burman	$X_i + X_i X_j$ (certaines interactions confondues)
Approche statistique	Statistica	Corrélation entre les variables	Analyse de composante principales (ACP)	—



## 1.5. Adsorption

L'adsorption est utilisée dans le domaine du traitement de l'eau afin d'éliminer les substances humiques (principaux responsables de la coloration des eaux de surface), les goûts et les odeurs, ainsi qu'un bon nombre de substances toxiques non biodégradables (MEKARZIA A., 2000). De nos jours, elle est également utilisée dans le traitement de l'air, et, à un degré moindre, le sol (JUANG R. S., *et al.*, 2000). Cependant, seuls ceux ayant une surface spécifique de plus de 300 m<sup>2</sup>/g (surface développée par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus couramment utilisés sont : charbons actifs, zéolites, gels de silice et alumines activées (MING SUN L, *et al.*, 2004) .

### 1.5.1. Définition

La fixation d'un constituant d'une solution fluide sur un milieu solide est appelée adsorption. Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (adsorbat) avec une surface (l'adsorbant) (EDELIN M F.1998). Il a été proposé pour la première fois par *Kayser en 1881*, pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide, phénomène découvert plutôt par *Fantane et Scheels vers 1777*. Le terme désorption a été proposé en 1909 par *M.C. Bain*. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption (HEMSASS S. 2008). Par contre, l'utilisation et la mise en œuvre du processus d'adsorption sont bien plus anciennes (GHERBIA A., 2009).

Le phénomène de base mis en jeu est donc un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant (CHITOUR C E. 2004). Et il aura lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et la surface du solide.

### 1.5.2. Origine du phénomène

Les molécules, ions ou atomes, formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å<sup>o</sup>), mais il est suffisant pour permettre la fixation des molécules qui se trouvent au voisinage immédiat de l'interface (CHITOUR C. E. 1981).

On distingue deux types d'adsorption ou deux types de forces attractives (forces physiques et forces chimiques) :

- ✓ *Forces physiques (forces de Van Der Waals)* : ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur une substance quelconque. L'intensité de pareilles forces peut être déterminée par la mesure des différentes chaleurs d'adsorption (FRIPAT J, CHAUSSION J., 1971).
- ✓ *Forces chimiques* : elles sont responsables des liaisons chimiques entre atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons entre le solide et le fluide. Les énergies mises en jeu sont donc plus élevées (IZQUIERDO T.M., *et al.*, 2011) .

Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer. En fait, la limite entre les deux types d'interaction n'est pas aussi précise d'autant plus que lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes, les deux modes d'adsorption peuvent coexister. Il apparaît donc que la limite supérieure de 40Kj/mol habituellement fixée pour la physisorption ne peut être considérée que comme une valeur approximative.

## Chapitre 1 : Bibliographie

Les performances d'un charbon actif peuvent être déterminées non seulement à partir de critères comme la détermination des capacités d'adsorption (incluant les isothermes), des cinétiques et des données thermodynamiques, mais aussi à partir des études de régénération désorption.

### **1.5.3. Nature du phénomène**

La force de ce phénomène, et la nature des forces d'attraction impose la distinction de deux (natures) types d'adsorption ainsi que leur classification. Le **Tableau 1.11** illustre les caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption (CARDOT C., 2010; CHITOUR C. E., 2004; DORE M., 1997; DI BENDETTO M., 1997; KAOUAH F., 2001).

### **1.5.4. Types d'adsorption**

La nature du milieu conditionné dans lequel se déroule l'adsorption influe aussi sur sa classification. En outre, on distingue deux types d'adsorption :

#### **1.5.4.1. Adsorption en batch**

Elle se déroule dans un bécher, où l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbat de concentration initiale connue. Elle est décrite essentiellement par les modèles de Langmuir, Freundlich, et Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T). Ces derniers décrivent les équilibres non linéaires entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle en solution à une température constante (MCKAY G. 2001).

#### **1.5.4.2. Adsorption en continu**

L'adsorption en continu à régime dynamique qui se déroule dans une colonne étagée où l'adsorbant est en contact avec un adsorbat de concentration connue, mais circulant en continu à travers le lit d'adsorbant (MCKAY G. 2001). Elle permet de suivre en temps réel l'évolution du traitement d'un effluent liquide ou gazeux, de travailler en continu sans arrêter le traitement, de pouvoir en jouant sur les conditions opératoires, faire varier les caractéristiques de fonctionnement du filtre, et enfin de pouvoir régénérer l'adsorbant à sa saturation, contrairement aux essais en batch, qui utilisent généralement du charbon actif en poudre, non récupérable et générant beaucoup de boues toxiques (KEBIR M., 2009).

Les relations de transfert entre phases mobile (liquide) et stationnaire (solide) décrivent cette adsorption. Le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace (SUN Y., *et al.*, 2002). Un modèle mathématique permet d'écrire les différentes étapes se déroulant lors du processus à savoir, la méthode stochastique (utilisant une analyse statique), la méthode mathématique (établissement des bilans de matière) et la méthode de la Zone de Transfert de Matière (ZTM) qui utilise le concept de l'étagage théorique et ne tient compte que de l'étape prépondérante dans le transfert (GALLEJA G., *et al.*, 1993).

**Tableau 1.11:** Comparaison entre la physisorption et la chimisorption

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b> physisorption	<b>Adsorption chimique</b> Chimisorption
<b>Liaison</b>	Forces de Van Der-Waals	Liaisons chimiques
<b>Spécificité</b>	Processus non spécifique	Processus spécifique
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Cinétique</b>	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
<b>Formation des couches</b>	Formation de monocouche ou multicouches	Formation d'une monocouche seulement
<b>Énergie d'activation</b>	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Énergie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Exothermique 1 à 10 kcal/mole	Exothermique 15 à 25 kcal/mole
<b>Température du processus</b>	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elle est plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
<b>Identité de l'adsorbat</b>	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules
<b>Energie d'interaction</b>	Elle est faible (jusqu'à 50kJ), mais elles sont supérieures aux forces reliant les molécules de l'adsorbat entre elles	Elles sont élevées (dégagement de la chaleur allant de 40 à 400kJ)
	Il n'y a pas de formation de liaison	Formation d'une liaison
	Ce type d'adsorption concerne les molécules peu ou pas polaires, au cours de laquelle l'identité chimique de l'adsorbat reste inchangée.	
	Elle est due à l'action des forces qui s'exercent entre la surface du solide et les molécules adsorbées	C'est un transfert d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide.

### 1.5.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre de l'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que la capacité d'adsorption et ce comme tous les autres phénomènes de transfert de masse. L'équilibre dépend donc de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

#### 1.5.5.1. Nature de l'adsorbant

##### 1.5.5.1.1. Surface spécifique

L'adsorption ou la capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant (EDELIN M F., 1998; RUTHVEN D. M., 1984). Cette surface peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (HAMSSAS S., 2008). La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Celui-ci est considéré comme un solide non polaire adsorbe de préférence des substances non polaires. En revanche, les solides polaires, tel que l'alumine et le silica gel adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools (EDELIN M F., 1998).

##### 1.5.5.1.2. Porosité

La distribution poreuse ou la porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (HEMSASS S., 2008).

#### 1.5.5.2. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle adsorbée ». D'après la règle de TRAUBE, à partir des solutions aqueuses, l'adsorption croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues microporeux (HEMSASS S., 2008).

##### 1.5.5.2.1. Concentration

La concentration de l'adsorbat (soluté), joue un rôle important sur l'adsorption. Pour une concentration initiale donnée, un équilibre s'établit au bout d'un certain temps entre cette concentration et la masse du soluté adsorbée par unité de surface d'adsorbant. Une grande concentration ( $>0,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) donne des capacités d'adsorption élevées. Par contre, exige une régénération *in situ* (du matériau poreux) du fait de sa saturation rapide (LE CLOIREC P., 2003).

##### 1.5.5.2.2. Masse moléculaire

Également, l'adsorption est fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (poids ou masse moléculaire), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhyde, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus au moins marqués (LE CLOIREC P., 2003). À titre d'exemple, les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que celles non ionisées. De ce fait, la présence des groupements OH réduit l'adsorption des particules qui les portent. La solubilité d'un polluant, aussi, diminue avec la masse moléculaire. Par conséquent, le soluté présente moins d'affinité pour le solvant et plus pour l'adsorbant. Enfin, les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles (EDELIN M. F., 1998).

##### 1.5.5.2.3. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon que l'un ou l'autre est le plus polaire (EDELIN M. F., 1998). L'adsorption préférentielle des

composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autre dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) (HEMSASS S., 2008, CHITOUR C. E., 2004).

### **I.5.5.3. Facteurs physiques**

#### ***I.5.5.3.1. Température***

L'adsorption est un phénomène exothermique. À pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente, l'élévation de celle-ci peut libérer l'adsorbant : désorption (EDELIN M. F., 1998). En règle générale, l'augmentation de la température abaissera non seulement le taux de saturation, mais également l'efficacité. Et par conséquence, il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption (LE CLOIREC P., 2003). Mais en pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (HEMSASS S., 2008).

#### ***I.5.5.3.2. pH***

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important.

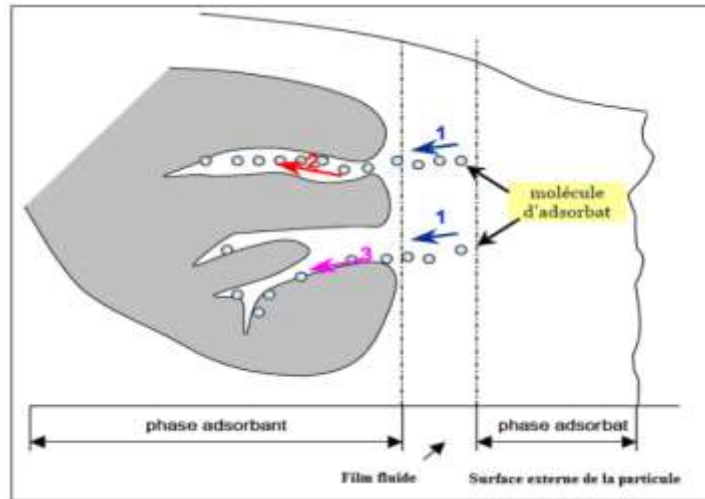
### **1.5.5.4. Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange**

La vitesse relative entre les deux phases solide et liquide (vitesse d'agitation), ainsi que le temps de contact influent d'une manière considérable sur la quantité adsorbée.

### **1.5.6. Mécanisme de l'adsorption**

L'adsorption est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence (Fig.1.17) (RICHIDI Y., 2010). Ces transferts sont des processus essentiellement diffusionnels, qui s'opèrent au sein d'un grain d'adsorbant et qui comportent les étapes suivantes (CARDOT C., 2010) :

- ✓ *Première étape (1)* : transfert des molécules par diffusion du soluté de la phase liquide aqueuse externe vers la phase aqueuse liquide liée à la particule solide.
- ✓ *Deuxième étape (2)*: transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorption.
- ✓ *Troisième étape (3)*: diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration, et fixation sur les sites particuliers qui sont appelés sites actifs (KAOUAH F., 2001).



**Fig.1.17:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain: Diffusion externe (1); diffusion interne (dans les pores) (2); diffusion en surface (3)

### 1.5.7. Paramètres influant l'efficacité des adsorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant consiste en la détermination de sa capacité d'adsorption et des paramètres liés à sa cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

#### 1.5.7.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est définie comme étant la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbants d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligrammes ou millimoles de polluant adsorbé par gramme de matériau sec (BENAMER S., 2010).

#### 1.5.7.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la variation de la quantité de polluant adsorbée sur un support solide en fonction du temps. À l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation a pour but l'identification des mécanismes contrôlant l'agitation des solutions et la vitesse de l'adsorption, ce qui permet de les considérer comme homogènes et de négliger la diffusion des espèces dans le volume de la solution (BENAMER S., 2010; ROCHER V.G. 2008). Elle est généralement gouvernée par trois étapes :

- ✓ Transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant. Par agitation, il s'agit de charbon en poudre. Par turbulence, il s'agit de charbon actif granulaire.
- ✓ Migration jusqu'au site d'adsorption (sites actifs) par diffusion intragranulaire. Cette étape est considérée la plus lente, et ne peut pas être artificiellement accélérée. Deux modèles ont été formulés de façon approfondie :
  - Pore diffusion model (PDM) de WEBER
  - Homogeneous surface diffusion (HSDM)
- ✓ Réaction d'adsorption elle-même.

### 1.5.7.3. Modèles cinétiques

#### 1.5.7.3.1. *Modèles basés sur l'énergie des liaisons*

- ✓ **Modèle à un type de sites d'adsorption** : il s'agit de la formalisation de Langmuir
- ✓ **Modèle à plusieurs sites d'adsorption** : il est destiné à tenir compte de l'hétérogénéité de surfaces à l'égard des sites d'adsorption. Le plus simple d'entre eux est basé sur deux populations de sites d'adsorption, l'une caractérisée par une adsorption instantanée et réversible, et l'autre par une adsorption plus lente

#### 1.5.7.3.2. *Modèles basés sur la composition des milieux*

- ✓ **Modèle de pseudo premier ordre**
- ✓ **Modèle de pseudo deuxième ordre**

#### 1.5.7.3.3. *Modèles basés sur la diffusion moléculaire*

- ✓ **Diffusion intra-particulaire**
- ✓ **Diffusion dans le film liquide**
- ✓ **Modèle d'Elovich**

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales : modèle de la cinétique de pseudo premier ordre, de pseudo deuxième ordre et du modèle basés sur la diffusion moléculaire (BENAMER S., 2010). Le tableau suivant regroupe tous les modèles cinétiques basés sur la composition des milieux (**Tab.1.12**).

**Tableau 1.12** : Modèles cinétiques de la réaction d'adsorption

	Modèles basés sur la composition des milieux		Modèles basés sur la diffusion moléculaire		
Modèle	pseudo-ordre 1	pseudo-ordre 2	diffusion intra-particulaire	diffusion dans le film liquide	Elovich
	<p>Considéré comme le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. En considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif.</p>	<p>Développé par HO Y.S. et McKay G. (<b>HO Y.S., et al., 1998</b>) pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle du pseudo 1 ordre pour de nombreux biosorbants. Ces chercheurs ont présenté un modèle permettant de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.</p>	<p>C'est lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau. <b>ALLEN et al., 1989</b> ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t</p>		
Équation de vitesse	$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1 \cdot (Q_{eq} - Q(t))$	$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2$	$Q(t) = k_d t^{1/2}$		
Après intégration	$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln((Q_{eq} - Q_0)) - k_1 t$	$\frac{t}{Q(t)} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}}$	$Q(t) = k_d t^{1/2} + C$	$\ln(1 - F) = -k_{fd} t$	$Q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0)$
Tracé	$\ln(Q_{eq} - Q(t))$ via t	$\frac{t}{Q(t)}$ via t	$Q(t)$ via $t^{1/2}$	$\ln(1 - F)$ via t	$Q(t)$ via $\ln t$
	-	-	$t^{1/2} = \frac{0.03 r_0^2}{D}$	-	-



### 1.5.8. Équilibre de l'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Par conséquent, les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant permettent de pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (KEBIR M., 2009). Ces équilibres sont appelés des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est représentée par une courbe, la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon et leur concentration en solution à une température donnée (DESJARDINS R., 1997). Les isothermes d'adsorption sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des polluants sur des adsorbants. Ces isothermes sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'équilibre expérimentales dans une plage étendue de concentration et température (RICHIDI Y., 2010).

### 1.5.9. Classification des isothermes d'adsorption

Les différentes isothermes d'adsorption physique ont été classées en six types (Fig.1.18). Selon ces systèmes l'adsorption se fait en monocouche ou en polycouches (Fletcher A. J., 2000).

- ✓ **Type I** : est relatif à la formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée à la surface d'un solide à micropores de diamètre inférieur à  $25\text{\AA}$  (CHITOUR C E., 1981). Les dimensions des pores sont comparables à celles des molécules adsorbées. Il est typique à l'isotherme de Langmuir (NAMANE A., 2006).
- ✓ **Type II** : il est fréquemment rencontré, il y a formation d'une polycouche après saturation de la surface d'une couche monomoléculaire. Ceci se produit pour des solides ayant une large distribution des pores, dont les dimensions sont supérieures à  $500\text{\AA}$  (SUN Y., *et al.*, 2002).
- ✓ **Type III** : est observé pour les adsorbants avec une large gamme de taille des pores. L'existence de sites énergétiques préférentiels induit la formation de polycouches dès le début de l'adsorption avant même la saturation de la première couche (DESJARDINS R., 1997; NAMANE A.; 2006).
- ✓ **Type IV** : suggère la présence de macropores comparativement à la taille des molécules à adsorber et à la formation de couches sur la surface externe ou encore sur les parois des pores (NAMANE A., 2006). Les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète (ALLEN S. J., *et al.*, 2003).
- ✓ **Type V** : c'est une adsorption dans un matériau mésoporeux, elle traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible (ALLEN S. J., *et al.*, 2003). L'isotherme de désorption est généralement superposée à l'isotherme d'adsorption. L'observation de leur courbe hystérésis traduit un effet de condensation capillaire dans les pores ouverts du matériau (SING K. S. W., *et al.*, 1985).

- ✓ **Type VI** : ou une isotherme hypothétique, ça forme est due à la formation complète de couches mono moléculaires avant la progression vers la couche suivante. Il a été proposé, par Halsey (BENRACHEDI K., *et al.*, 2001) que les isothermes proviennent de l'adsorption sur des surfaces extrêmement homogène, non poreux dont la capacité de monocouche correspond à la hauteur de la marche. Un exemple connu d'exister est l'adsorption de krypton de noir de carbone (graphité à 3000 K) à 90 K.

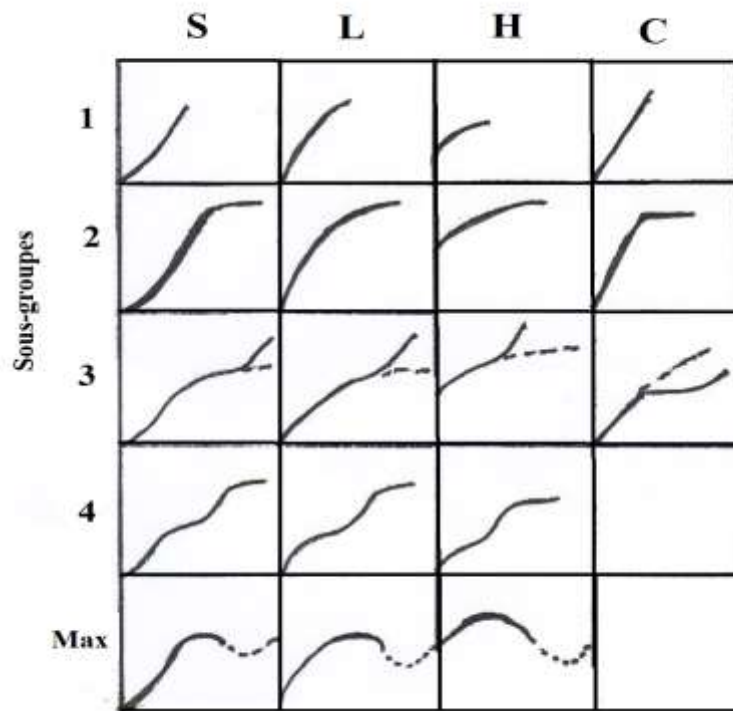


Fig.1.18: Classification des isothermes d'adsorption

### 1.5.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

#### 1.5.10.1. Modèle de FREUNDLICH (1926)

Le modèle décrit par Freundlich est peut-être le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface (KHITOUS M., 2011). L'équation (Tableau 1.13) de cette isotherme, représente une adsorption en monocouches localisées sans interactions (DESJARDINS R., 1997), et prend la forme suivante :

Certains auteurs attachent moins d'importance à ce modèle car il ne permet pas la mesure d'un maximum d'adsorption. Néanmoins, le coefficient de Freundlich  $K_{fr}$  est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée (NOROOZI B., *et al.*, 2007),  $K_{fr}$  peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents matériaux. L'ajustement des paramètres  $K_{fr}$  et  $n$  est rendu plus facile en écrivant l'équation sous forme logarithmique.

## Chapitre 1 : Bibliographie

L'équation intégrée de Freundlich est celle d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Log } K_{fr}$ . La valeur de  $n$  décrit la nature de l'adsorption (**KARTHIKEYAN T., et al., 2005**).

- ✓ Lorsque  $0,1 < n < 1$ , l'adsorption est favorable.
- ✓ Lorsque  $n \gg 1$ , l'adsorption est plus importante.
- ✓ Lorsque  $n=1$ , il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.
- ✓ Lorsque  $n=0$ , l'adsorption est irréversible.

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

### **1.5.10.2. Modèle de LANGMUIR (1918)**

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 a été utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption des gaz sur les surfaces des métaux. Cependant, ce modèle a trouvé une bonne application dans plusieurs autres procédés d'adsorption. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes (**ROCHER V. G., 2008**):

1. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
2. Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule. Par conséquent, les différentes molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant formeront une seule couche ;
3. L'affinité pour le soluté est la même pour tous les sites ;
4. L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
5. A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé ( $Q_{max}$ ) (**DESJARDINS R., 1997**).

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime ( $Q_{max}$ ) et la constante de Langmuir  $k_d = \frac{1}{k_l}$  (constante de dissociation). Il existe deux linéarisations possibles de la relation de Langmuir (**JUANG R. S., et al., 1996**). L'équation est suggérée pour des concentrations à l'équilibre relativement faibles alors que l'équation intégrée est satisfaisante essentiellement pour des échelles de concentrations élevées (**MCKAY G., 2001**).

Ce modèle permet de prévoir la saturation d'un adsorbant lorsque tous les sites susceptibles d'interagir avec les entités adsorbées sont occupés. Ce phénomène se traduit sur l'isotherme d'adsorption par un palier, c'est-à-dire une valeur constante de  $Q_e$ , dénommée capacité d'adsorption maximum  $Q_{max}$  (**BENAMER S., 2010**). Le modèle de Langmuir apparaît donc comme particulièrement adapté à l'étude d'adsorbants possédant un nombre limité de sites actifs lorsque les ions ou molécules adsorbés se montrent peu capables de se condenser en couches multiples.

### **1.5.10.3. Modèle de TEMKIN (1938)**

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique (**MAATHER F.S., et al., 2007**).

### **1.5.10.4. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)**

Les méthodes les plus habituelles pour analyser les isothermes de charbon microporeux sont la méthode  $t$  ( $t$ -plot) et la méthode de Dubinin et Radushkevich (D-R). En dérivant

## Chapitre 1 : Bibliographie

cette équation pour l'adsorption en phase liquide, la quantité adsorbée correspondant à la concentration en adsorbant est supposée obéir à une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi  $\epsilon$ . L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption. Par conséquent, l'équation de D-R peut être utilisée pour estimer non seulement la capacité maximale d'adsorption, mais également une valeur moyenne unique d'énergie libre au système d'adsorbat.

### **1.5.10.5. Modèle de Frumkin**

### **1.5.10.6. Modèle d'adsorption de Harkins-Jura**

L'isotherme d'adsorption de Harkins-Jura, qui est valable pour les systèmes gaz-solide, peut être étendue aux systèmes en solution liquide en supposant que le film adsorbé est de type condensé.

### **1.5.10.7. Modèle de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) (1938)**

En 1938, *BRUNAUER, EMMET et TELLER* développèrent la théorie de *LUNGMUIR* pour inclure son application dans le cas de l'adsorption de multiples molécules. Ce modèle admet la formation de plusieurs couches successives de molécules adsorbées et tient compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans le solvant sous la forme de  $C_s$ , concentration de saturation (**MEKARZIA A., 2000**).

Comme dans les modèles précédents, on admet que les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant et que chaque site est indépendant de ses voisins (**MEKARZIA A., 2000**). D'autre part, l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules alors que l'énergie de condensation retient les suivantes. Ce modèle a peu d'applications en phase aqueuse. Il est surtout utilisé pour l'adsorption des gaz sur un solide (**DESJARDINS R. 1997**).

Les formes linéaires des isothermes de Freundlich, Langmuir, Temkin et Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) sont regroupées dans le **Tableau 1.13**.

**Tableau 1.13 :** Formes linéaires des isothermes de Freundlich, Langmuir, Temkin et Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)

Modèle des isothermes	Équation		Équation intégrée	Tracé
Freundlich	$Q_e = K_{ft} C_e^{1/n}$	-	$\log Q_e = \log K_{ft} + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log Q_e$ vs. $\log C_e$
Langmuir	$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_{max} k_l C_e}{1 + k_l \cdot C_e}$	Langmuir 1	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} k_l C_e} + \frac{1}{Q_{max}}$	$\frac{1}{Q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
		Langmuir 2	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot k_l}$	$\frac{C_e}{Q_e}$ vs. $C_e$
		Langmuir 3	$Q_e = \frac{1}{k_l} \frac{Q_e}{C_e} + Q_{max}$	$Q_e$ vs. $\frac{Q_e}{C_e}$
		Langmuir 4	$\frac{Q_e}{C_e} = -k_l Q_e + k_l Q_{max}$	$\frac{Q_e}{C_e}$ vs. $Q_e$
		Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = k_l Q_{max} \frac{1}{C_e} - k_l$	$\frac{1}{C_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Temkin	$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \cdot \ln(AC_e)$ ou $Q_e = B \cdot \ln A C_e$	-	$Q_e = B \cdot \ln A + B \ln C_e$	$Q_e$ vs. $\ln C_e$
Dubin et Radushkevich (D-R)	$Q_e = Q_{DR} e^{(-B\varepsilon^2)}$	$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = (2B)^{-1/2}$	$\ln Q_e = \ln Q_{DR} - B\varepsilon^2$	$\ln Q_e$ vs. $\varepsilon^2$
Frumkin	$\left(\frac{\theta}{\theta-1}\right) e^{-2\alpha\theta}$	$\theta = \frac{Q_e}{Q_m}$ $\ln k = -\frac{\Delta G}{RT}$	$\ln \left[\left(\frac{\theta}{\theta-1}\right) \frac{1}{C_e}\right] = \ln k + 2\alpha \theta$	$\ln \left[\left(\frac{\theta}{\theta-1}\right) \frac{1}{C_e}\right]$ vs. $\theta$
Harkins-Jura		-	$\frac{1}{Q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	$\frac{1}{Q_e^2}$ vs. $\log C_e$
Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)	$Q_e = \frac{A' Q_{max} C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (A' - 1) \cdot (C_e / C_s)]}$	-	$\frac{C_e}{(C_s - C_e) Q_e} = \frac{1}{A' \cdot Q_{max}} + \frac{(A' - 1) \cdot C_e}{Q_{max} \cdot A' \cdot C_s}$	$\frac{1}{Q_e}$ vs. $\frac{C_e}{C_s}$

### **1.5.11. Choix du colorant Bleu de méthylène (BM)**

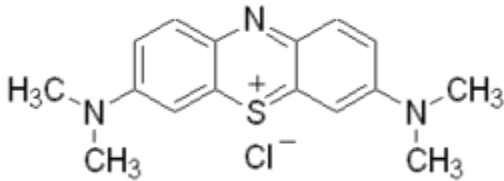
Nous avons choisi d'utiliser le bleu de méthylène, un colorant commercial vendu en pharmacie sous le nom de "*Collubleu*" comme molécule modèle afin de tester la capacité d'adsorption sur les différents adsorbants magnétiques. Il présente une structure polycyclique aromatique.

Il est utilisé dans de nombreux domaines, dans l'environnement et en adsorption, il est utilisé comme molécule modèle qui permet de calculer l'indice de bleu de méthylène, un paramètre qui quantifie la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour les molécules de taille moyenne (**Tab.1.14**) et ce afin de sonder le volume mésoporeux.

En médecine ; le BM est un bon antiseptique à faible action fongicide et bactéricide à usage interne (capsules ou pilules enrobées de gluten) et externe (solutions pour badigeonnages et bains, collyres dilués au 1/500e), prévention de maladies ; indicateur redox et comme marqueur. Il est aussi utilisé dans la désinfection des plantes (il ne tue pas le champignon mais l'empêche de se propager) et même peut colorer le décor et le gravier. Enfin, le bleu de méthylène est aussi un antidote contre l'intoxication aux nitrites et à l'ammoniac et un antistress que l'on peut par exemple utiliser lors d'introductions de nouveaux poissons.

En biologie, généralement utilisé pour étudier les cellules en milieu aqueux c'est-à-dire sur des cellules vivantes. En fait, comme tous les colorants, c'est une substance toxique mais qui, lorsqu'elle est utilisée à très faible concentration, ne modifie pas notablement la vitalité d'une cellule et n'altère pas sa structure. Ainsi, il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers (Protozoaires par exemples). Par contre il est peu utilisé en microscopie. Le **Tableau 1.14** présente toutes les caractéristiques du BM.

**Tableau 1.14:** Caractéristiques du colorant bleu de méthylène BM

Classification	c'est un colorant basique progressif (le plus important) de la classe des thiazines
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-, 3H_2O$ (CAS 7220-79-3)
Formule chimique	Chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium
Nomenclature	chlorhydrate de tétraméthylthionine) ou ; chlorhydrate de bleu de méthylène trihydraté ou ; Chlorure de tétraméthyl thionine ou ; Chlorure de méthylthioninium (son vrai nom)
Composé et charge	organique chargé positivement (colorant cationique)
Apparence	poudre cristalline d'un bleu sombre, à reflets cuivrés (bleu foncé) et fortement coloré
pKa	$\frac{n}{a}$
Masse moléculaire (gmol <sup>-1</sup> )	373,90
Taille (nm <sup>3</sup> )	1,43 × 0,1 × 0,40
Surface moléculaire A <sub>m</sub> (nm <sup>2</sup> )	1,30
Masse molaire (M <sub>BM</sub> ) (g.mol <sup>-1</sup> )	284g.mol <sup>-1</sup>
Limite de solubilité (très soluble dans l'eau)	50g/L (0,14 mol/L) dans l'eau à 20 °C 10 g/L dans l'éthanol à 20 °C
Coefficients d'extinction molaires (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	680 (4744) 660 (81368) 640 (55371)
Conservation	longtemps sous forme de poudre (cristaux) pas plus de 3 mois en solution dans un flacon ambré (fumé).
Forme développée	

# **Chapitre 2**

## **Matériel et méthodes**



## 2.1. Préparation des produits

### 2.1.1. Préparation de déchets végétaux (grignons d'olive)

Les grignons d'olive sont fournis par l'huilerie KANDI de Lakhdaria *Ex. Palestro* (wilaya de BOUIRA) située à 75km du centre de la capitale Alger dans le sud de la grande Kabylie après la récolte des olives en 2011. Les grignons d'olive sont reçus partiellement concassés (de granulométrie <5mm) et n'ont subi aucun prétraitement chimique. Les résidus d'olive ont été soigneusement lavés à l'eau chaude plusieurs fois afin d'enlever toute la boue et les débris et ce jusqu'à l'éclaircissement de l'eau puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

### 2.1.2. Préparation de charbon

La carbonisation (ou la calcination) a été réalisée dans un four à moufle. L'échantillon (10g) a été placé dans un creuset en porcelaine et fermé par son couvercle. La température et la durée de la carbonisation sont respectivement prises de 400 à 600°C et de 10 à 30 min. La température finale de la carbonisation détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Cette perte de masse nous permet de calculer le rendement massique  $R_f$  exprimé en pourcentage. Le produit obtenu est appelé « carbonat ».

### 2.1.3. Préparation de charbon actif

L'activation physique et ou chimique sont des étapes nécessaires à la préparation des charbons actifs, ce traitement est opéré dans le but de modifier la composition superficielle et améliorer son adsorbance.

#### 2.1.3.1. Mode d'activation

##### 2.1.3.1.1. Activation physique par la vapeur d'eau

Le carbonat obtenu est physiquement activé pour cela il a été placé dans un four tubulaire horizontal et chauffé à une température de 800°C et à une vitesse de chauffage constante (5 et 20°C/min) sous une vapeur d'eau (OULD-IDRISS A., *et al.*, 2011; PETROV N., *et al.*, 2008; ZABANIOTOU A., *et al.*, 2008; ZHANG B., *et al.*, 2011). Cette température est considérée comme appropriée pour ce genre d'activation.

Les échantillons ont été laissés à refroidir puis lavés avec de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre. Les échantillons sont ensuite séchés à 105°C pendant 24 heures et finalement conservés dans des bouteilles hermétiques pour des utilisations ultérieures.

##### 2.1.3.1.2. Activation chimique par l'acide ortho-phosphorique

###### 2.1.3.1.2.1. Choix de l'agent d'imprégnation

Le choix sur l'acide ortho-phosphorique est : outre sa disponibilité son utilité dans le traitement chimique du charbon en offrant certains avantages non polluants contrairement au  $ZnCl_2$ . Son élimination est très commode, il suffit d'une extraction de l'eau après carbonisation (GHARIB H., *et al.*, 2005; MALIK R., *et al.*, 2007).

###### 2.1.3.1.2.2. Taux d'imprégnation

Dans la deuxième partie de notre travail, une activation chimique par acide ortho phosphorique  $H_3PO_4$  a été réalisée en variant le rapport (acide/grignons d'olive). 5g des résidus d'olive séchés (diamètre <1nm) ont été mélangés avec  $H_3PO_4$  utilisé comme agent d'imprégnation à 60%  $H_3PO_4$  de poids qui semble être le plus approprié pour le développement d'une grande surface spécifique du charbon actif (BACCAR R., *et al.*, 2009;

BACCAR R., *et al.*, 2010; GUEYE M., *et al.*, 2011). Le taux d'imprégnation est défini par le rapport du poids de l'acide ortho-phosphorique  $H_3PO_4$ , sur le poids des résidus d'olive allant de 1 à 5 pendant un temps d'imprégnation varié entre 1-3 heures à  $100^\circ C$  (BACCAR R., *et al.*, 2010; GHARIB H., *et al.*, 2005). La calcination est effectuée dans un four à moufle à une température de  $450^\circ C$  pendant 30minutes.

L'imprégnation a été réalisée en mode batch sur un agitateur magnétique chauffant pendant 1h (jusqu'à l'évaporation de l'acide). La température a été fixée à  $100^\circ C$  contrôlé par un thermomètre. La solution a ensuite été séchée dans l'étuve à  $105^\circ C$  pendant des jours afin d'assurer une élimination de toute trace d'humidité. La carbonisation a été faite dans un four tubulaire.

Après refroidissement à température ambiante, les charbons obtenus ont été lavés avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité de pH. Les échantillons ont ensuite été séchés à  $105^\circ C$  pendant 48 heures et enfin conservés dans des bouteilles hermétiques pour des analyses ultérieures.

#### 2.1.3.1.2.3. Degré ou taux d'activation « Burn-off »

L'étape d'activation permet aux charbons actifs de posséder une porosité bien développée mais de masse inférieure à celle du carbonat (FERNANDEZ E., 2004). Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « **Burn-off** ». Le taux de Burn-off augmente avec la durée de la réaction d'activation.

#### 2.1.3 1.2.4. Calcul des rendements

Les rendements ont été calculés par les formules suivantes (FERNANDEZ E., 2004; GUEYE M., *et al.*, 2011; MALIK R., *et al.*, 2007):

##### Carbonisation

$$\text{Calcul du rendement massique de la carbonisation } R_f \Rightarrow R_f = \frac{M_{\text{carbonat}}}{M_{\text{grignons}}} \times 100 \quad \dots (2.1)$$

##### Activation physique

$$\text{Calcul du rendement massique de l'activation Burn-off} \Rightarrow \text{Burn-off} = \frac{M_{\text{charbon}}}{M_{\text{carbonat}}} \times 100 \dots (2.2)$$

##### Activation chimique

$$\text{Calcul du rendement d'analyse } R_{AC} \Rightarrow R_{CA} = \frac{M_{\text{charbon}}}{M_{\text{grignons}}} \times 100 \quad \dots (2.3)$$

Avec:

$M_{\text{grignons}}$ : masse des grignons d'olive « substrat »

$M_{\text{charbon}}$  : masse du charbon obtenu après l'activation physique ou chimique

$M_{\text{carbonat}}$  : masse des grignons d'olive après carbonisation (calcination)

## 2.1.4. Préparation du charbon actif à propriétés magnétiques

### 2.1.4.1. Aimantation d'un charbon physiquement activé par l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Afin d'obtenir un charbon actif ayant des propriétés magnétiques, une méthode simple et économique a été réalisée à température ambiante. La procédure de fabrication est la suivante : 5ml d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (0,25 mmole/g) et 5ml de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) (0,015M) ont été mélangés dans une solution de HCl à différentes concentrations (0,1/1 et 12M) (10ml) sous une agitation vigoureuse pendant 1 heure du temps.

Cette solution est gardée pendant un temps de vieillissement de 48 heures à l'abri de la lumière. Une quantité évaluée à 10g d'un précurseur grignons d'olive et/ou du carbonat a été ajouté à cette solution pendant 1 heure. Le produit final a été lavé avec de l'eau distillée puis séché à  $105^\circ\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant tout le processus de séchage jusqu'à ce que la masse du filtrat séché soit constante pendant 24 heures pour enlever le maximum de liquide qui empêcherait l'activation. Ces conditions opératoires permettaient d'obtenir un résultat optimum.

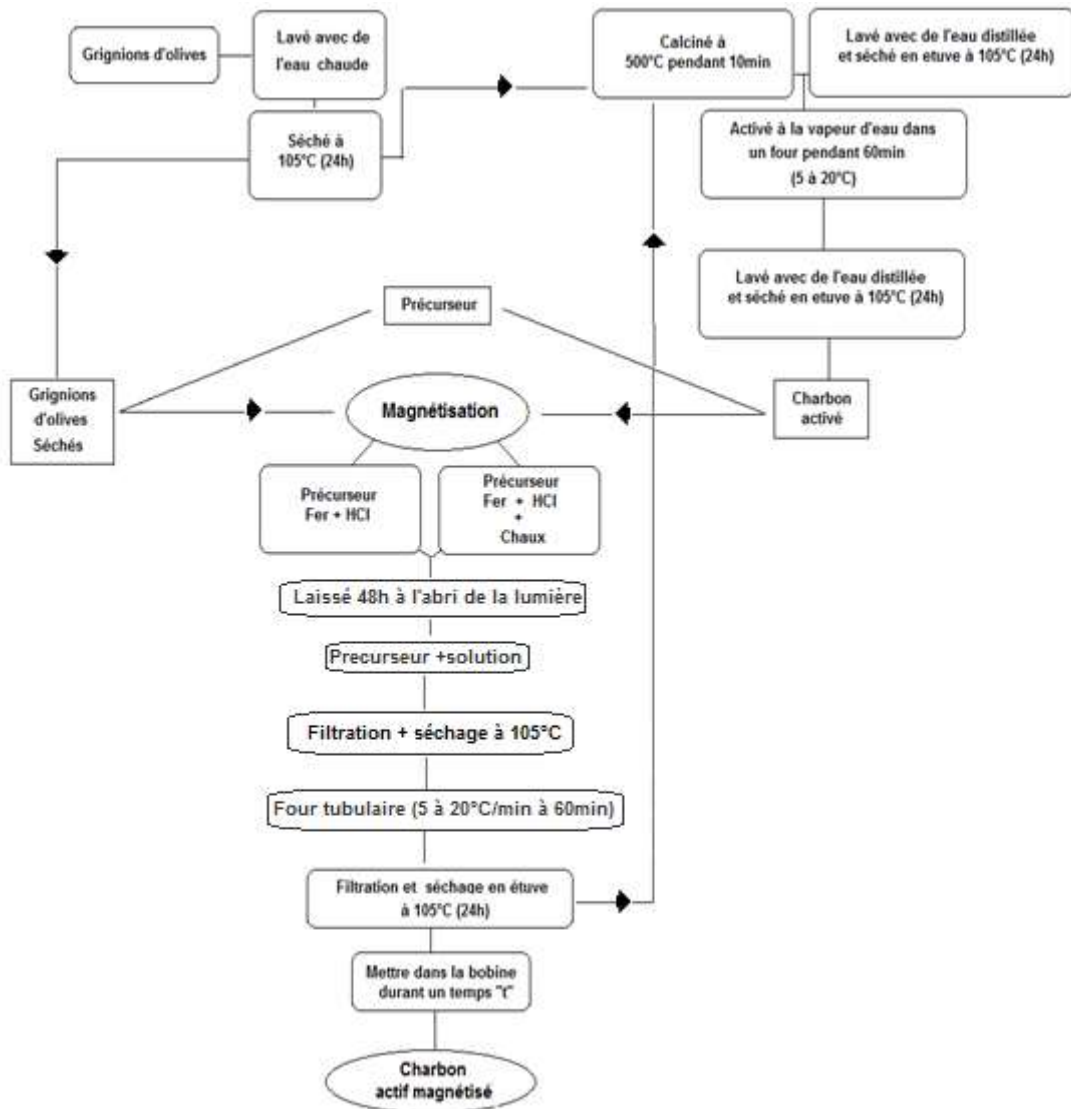
Le produit final est mis dans un four tubulaire à une vitesse de chauffe (5 et  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pendant 60 minutes. Le charbon actif obtenu est lavé avec de l'eau distillée fraîche voire glacée pour stopper l'activation de la matière carbonée ce qui assurer une cristallisation satisfaisante. Le produit est séché à  $105^\circ\text{C}$ . À la fin, les échantillons sont mis en bobine solénoïdale pendant 1h et ce afin de lui conférer des propriétés magnétiques. Quelques modifications ont été portées lors de la préparation de charbon actif (physiquement activé) à propriétés magnétiques ; un schéma général et récapitulatif est représenté sur la **Figure 2.1**.

### 2.1.4.2. Aimantation d'un charbon chimiquement activé par la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Afin de lui conférer des propriétés magnétiques, la procédure d'aimantation a été réalisée par la nanoparticule magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , considéré comme un précurseur magnétique (FOCA-NICI CIURLICĂ E. L., *et al.*, 2010). 10g de charbon a été imprégné avec une solution (10ml) d'acide chlorhydrique HCl concentré pendant 15 minutes. La magnétite a été ajoutée à cette solution qui est préparée par une simple Co-précipitation de chlorure ferrique hexahydraté ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 1,3514g) et le sulfate ferreux tétrahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 0,6955g) c.-à-d.  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}=2$  dans un bain de glace (PODE V., *et al.*, 2007; WANG X., 2011). Le volume total d'eau distillée utilisé est de 20ml sous agitation pendant 10 minutes.

La réaction a été effectuée dans des conditions anaérobies ; un courant d'azote traverse la solution afin d'éviter toute oxydation de fer divalent. Ensuite 40ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH; 8M) a été doucement ajoutée grâce à une seringue puis rapidement afin de favoriser la formation des nanoparticules. La solution a immédiatement virée vers la couleur noire indiquant la formation et la précipitation de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Après 30 minutes d'agitation, le polyéthylèneimine (PEI; 0,1g) (poly-électrolyte cationique) a été ajouté au mélange (CHIA C. H., *et al.*, 2006). Le PEI est considéré comme un agent de dispersion de particule et ce afin de s'agglomérer et stabiliser le colloïde. À signaler que cette méthode de préparation n'est pas compliquée, mais plutôt difficile à contrôler.



**Fig.2.1:** Schéma récapitulatif de la préparation de charbon physiquement activé à propriétés magnétiques

Dans le but de favoriser la formation des particules de magnétite, le mélange a été mis dans un bain à ultrasons à une amplitude de 60% pendant 30 minutes (WANG X., 2011). La solution est placée dans une bobine commerciale (2mT) pendant 2h afin de procurer au charbon des propriétés magnétiques appréciables.

Cette solution est conservée à l'obscurité et au frais pendant un temps de vieillissement varié. La séparation des deux phases a été facilement effectuée. Le surnageant a été soigneusement retiré, par contre la phase solide noire a été décantée et récupérée. Le culot a été récupéré puis lavé avec HCl concentré (2M), puis avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la neutralité du pH afin d'assurer l'élimination des sels résiduels. Enfin, le produit final a été séché à l'étuve à 105°C durant plusieurs jours puis mis dans une boîte hermétiquement fermée, déposée sur un aimant et conservée dans un dessiccateur afin de faire durer l'aimantation.

Un schéma général et récapitulatif est représenté sur la **Figure 2.2** montrant les deux méthodes de la préparation de charbon actif par voie physique et chimique à propriétés magnétiques.

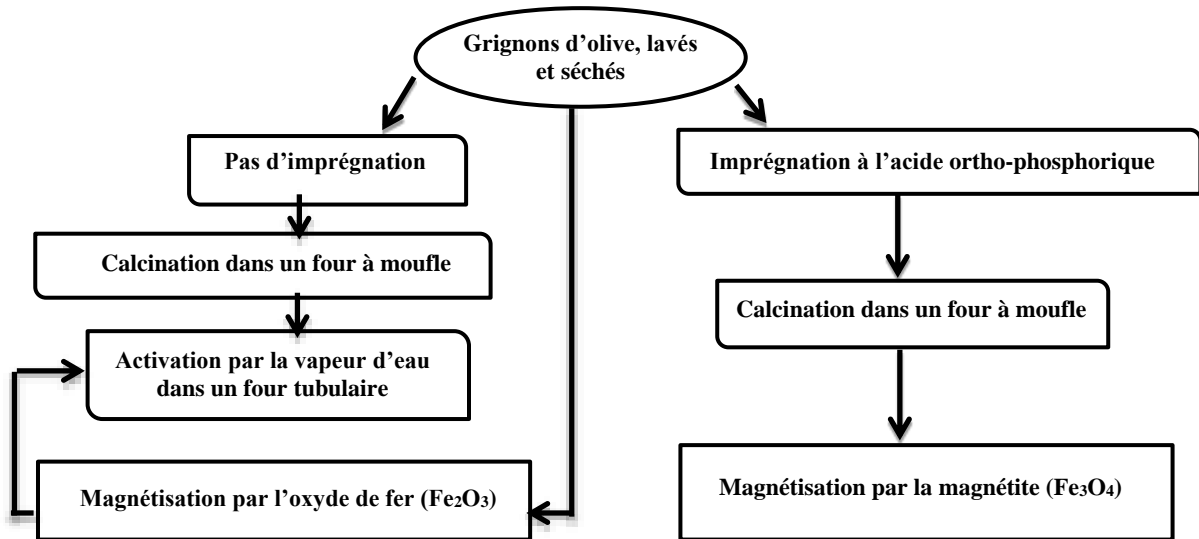


Fig.2.2: Schéma récapitulatif de la préparation des deux charbons actifs à propriétés magnétiques

## 2.2. Techniques d'analyse

Plusieurs techniques d'analyse de charbon actif en grain ont été effectuées à savoir : les propriétés physico-chimiques, les essais d'adsorption et les analyses de caractérisation. Dans ce qui suit, nous définissons chacune des caractéristiques en donnant un aperçu de leur mesure ainsi que leur impact sur le comportement de notre charbon actif utilisé.

### 2.2.1. Propriétés physico-chimiques

#### 2.2.1.1. Humidité

Elle permet de savoir la teneur en eau du charbon actif, cependant elle n'interfère pas lorsque celui-ci est utilisé dans le traitement des eaux. L'humidité est calculée à partir de la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1)/M_1 \times 100 \text{ (\%)} \dots\dots\dots (2.4)$$

Avec :

$M_0$  : Masse du charbon actif avant séchage (g).

$M_1$  : Masse du charbon actif après séchage (105°C dans l'étuve pendant 2 heures) (g).

#### 2.2.1.2. Cendres

Le taux de cendre permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif. Le taux de cendre est défini par :

$$\text{Cendre} = m/m_0 \times 100 \text{ (\%)} \dots\dots\dots (2.5)$$

Tel que:

$m_0$  : 1g de charbon actif.

$m$  : masse de cendre pesée après avoir été introduite dans un four à 625°C pendant 2heures.

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

### 2.2.1.3. Porosité

La porosité est liée à la présence de pores entre les grains constituant un solide. Elle est exprimée par le rapport du vide au volume total.

#### Mode opératoire :

Pour mesurer la porosité ( $\varepsilon$ ), on utilise une éprouvette de 10ml qu'on remplit de charbon jusqu'à un volume de 2ml, soit une masse  $M_1$ .

On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse  $M_2$ .

$$\text{La porosité est calculée par la relation suivante : } \varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\left[ \left( \frac{M_2 - M_1}{d} \right) - V_2 \right]}{V_T} \dots\dots\dots(2.6)$$

Avec:

$V_T = 4$  ml.

$V_2 = (4-2)$  ml.

$V_T = V_1 + V_2$

$d$  : Densité du méthanol = 0,792.

### 2.2.1.4. Densité réelle

Elle permet d'étudier la répartition du volume poreux.

#### Mode opératoire :

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater, une quantité du produit sec à analyser est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite rempli de méthanol et pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous déduisons la densité:

$$d_r = \frac{M_0 \times \rho}{P_2 - P_1} \dots\dots\dots(2.7)$$

Tel que:

$M_0$  : Masse du produit à analyser (g) ;

$\rho$  : Masse volumique du méthanol ( $\rho = 0,792$  g/cm<sup>3</sup>) ;

$P_1$  : Masse du méthanol à ajouter à  $M_0$  pour remplir le pycnomètre (g) ;

$P_2$  : Masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

### 2.2.1.5. Densité apparente

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M_0}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)} \dots\dots\dots(2.8)$$

Tel que

$M_0$  : Masse du charbon actif :  $M_0 = M_2 - M_1$  ;

$M_2$  : Masse d'une éprouvette de 10ml qui contient le charbon actif (g) ;

$M_1$  : Masse de l'éprouvette vide (g) ;

$V$  : Volume de l'éprouvette = 10ml.

### 2.2.1.6. Volume poreux total VPT

Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V.P.T = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \dots\dots\dots(2.9)$$

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Où

$d_{app}$  : Densité apparente du solide adsorbant.

$d_r$  : Densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant.

### **2.2.1.7. pH de la solution**

La détermination de pH d'une solution est effectuée par une simple agitation de 1g de charbon dans 150ml d'eau distillée pendant 24h. Après l'équilibre on note le pH final en utilisant un pH-mètre.

### **2.2.1.8. Conductivité**

On note la conductivité d'une solution 1g de charbon dans 150ml d'eau et ce après l'équilibre par une simple lecture sur un conductimètre.

### **2.2.1.9. Granulométrie (mm)**

Pour les besoins de nos essais, une granulométrie a été obtenue par le passage sur un tamiseur, elle est comprise entre 2 et 5mm.

## **2.2.2. Dosage des indices d'adsorption**

### **2.2.2.1. Indice d'iode**

L'indice d'iode exprimé en mg/g permet de mesurer la microporosité d'un charbon grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique (BET), elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

Une quantité de 0,2 g de charbon actif, préalablement séché dans l'étuve à 110°C est mise en contact avec 20 ml d'une solution d'iode de normalité 0,1N et agitée en continu à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes. La solution est filtrée sur papier filtre, puis 10ml du filtrat sont prélevés et titré avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1N jusqu'à la décoloration. L'indice d'iode est donné par la formule suivante (GUEYE M., *et al.*, 2011).

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur 100g de charbon préalablement séché à 110°C et passant entièrement au tamis de 80µm. L'iode, par son faible diamètre, diffuse facilement dans les micropores du charbon actif et permet d'avoir une idée sur la microporosité de cet adsorbant.

$$I \text{ (mg/g)} = (20 - V) \times 12,70 \times 5 \dots\dots\dots(2.10)$$

Tel que :

$V$  : volume de thiosulfate (0,1) N versé pendant le titrage ;

$20$  : volume de thiosulfate (0,1) N correspondant à l'essai à blanc ;

$12,7$  : masse d'iode en mg correspondant à 1 ml de thiosulfate 0,1N ;

$5$  : pour correspondre à 1g de charbon ;

### Préparation de la solution d'iode :

$I_2$  est peu soluble dans l'eau. Il est soluble dans une solution d'iodure. Donc, pour 0,05 mol/L de diiode on prend 0,15 mol/L d'iodure de potassium. Dissoudre 24,90g de KI dans un minimum d'eau, le mettre dans une fiole de 1000 ml puis ajouter 12,69g d' $I_2$ , bien mélanger, puis compléter à 1000ml

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

d'eau distillée. Pour le thiosulfate de sodium (0,1N) ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ( $N=2M$ ); faire dissoudre 12,40g de thiosulfate de sodium anhydride dans un litre d'eau distillée.

### 2.2.2.2. Indice de phénol

Il représente la quantité de phénol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  exprimé en mg, adsorbée sur charbon actif. L'indice de phénol permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, causant des odeurs et du goût. La technique repose sur la réaction de substitution du (**Br**) Brome moléculaire sur le phénol (voir annexe\_11). Évaluation de l'indice de phénol est donc :

$$I.\text{ph} = \frac{((V_t - V_e) \times 0,0127)}{p} \times 1000 \dots\dots\dots(2.11)$$

Tel que :

$(V_t - V_e)$ : différence des résultats du titrage à l'essai blanc et à l'essai avec le charbon ;  
actif (en ml de thiosulfate (0,1 N) ;

$p$  : poids du charbon actif (exprimé en g) ;

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0,1 N ;

1000 : correspond à la conversion de grammes en milligrammes ;

### 2.2.3. Dosage des ions

#### 2.2.3.1. Dosage des sulfates (méthode turbidimétrique)

Cette méthode est basée sur le fait que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) pour former  $\text{BaSO}_4$ .

#### 2.2.3.2. Dosage des chlorures selon la méthode de Mohr

On fait un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une pris d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur. La teneur en chlorures de l'échantillon est donnée en milligramme d'ion  $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$ , suivant l'expression :

$$[(v-b) \times 1000] / (V \times k) \dots\dots\dots(2.12)$$

$v$  : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

$b$  : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml)

$V$  : volume de la prise d'essai (10ml)

$k$  : facteur dépendant de la dilution (0,1/50)  $k= 0,002$

#### 2.2.3.3. Capacité d'adsorption du phénol

L'adsorption du phénol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ) se fait sur 1g de charbon actif dans 10mg/L d'une solution de phénol. Après 24 heures d'agitation, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de phénol a été mesurée à 270nm.

#### 2.2.3.4. Capacité d'échange de cation (CEC)

Le dosage de l'acidité et la basicité totales des charbons a été effectué selon la méthode de *Boehm*. Le titrage de bohème a été largement utilisé pour déterminer la CEC des adsorbants. Les groupements acides (acides carboxyliques, lactones, phénols et carbonyles) sont déterminés comme suit :



## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Une quantité d'adsorbant de 0,1g a été placée dans un erlenmeyer. Un volume de 20ml de NaOH (0,1M) a été ajouté. Pour atteindre l'équilibre, la suspension a été secouée pendant 24h. Après filtration, la concentration résiduelle de NaOH a été déterminée, par titrage, avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1M), en utilisant la phénophtaléine comme indicateur coloré. La quantité de NaOH consommée est convertie en CEC et exprimé en mequiv.g<sup>-1</sup>. Les groupements basiques sont neutralisés par une solution de HCl et l'excès d'acide est dosé par du NaOH. La quantité de HCl consommée est convertie en CEC et exprimée en mequiv.g<sup>-1</sup>.

### 2.2.3.4.1. Dosages de Boehm

La quantification de groupements acides et basiques (Dosage NaOH par HCl) a été effectuée à travers les calculs suivants (FERREIRA DE OLIVEIRA T.,2011):

- Quantité de matière avant dosage :  $\eta_{iNaOH} = C_i \times V_{NaOH}$  (48h)
- Quantité de matière restant (après dosage):  $\eta_{irestante} = C_{HCl} \times V_{eq}$
- Quantité de matière qui a réagi (acides) :  $\eta_{réagit} = \eta_{iNaOH} - \eta_{irestante}$
- Fonctions acides (meq g<sup>-1</sup>) =  $\frac{\eta_{réagit}}{m_{CA} \times 100}$

### 2.2.4. Tests ou essais d'adsorption «capacité d'adsorption»

Il est intéressant de tester la performance du charbon vis-à-vis de certains polluants. Parmi ceux qu'on retrouve habituellement dans l'eau polluée. Nous avons opté pour le bleu de méthylène. Les dispositifs expérimentaux sont réalisés en discontinu sur des plaques d'agitation magnétiques. Les solutions sont agitées pendant un temps bien déterminé. La température est contrôlée pendant un temps au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Les solutions sont filtrées puis analysées par spectrophotométrie UV-Visible conformément à la loi de Beer-Lambert afin de déterminer la quantité de réactif adsorbé sur le charbon. Une courbe d'étalonnage pour les différentes concentrations de l'adsorbât est établie (une relation linéaires de Beer-Lanbert) pour la détermination des concentrations à l'équilibre (voir annexe-1).

#### 2.2.4.1. Capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM)

L'adsorption du Bleu de Méthylène (Sigma-Aldrich, teneur en colorant ≥ 82%) a été étudiée sur les adsorbants magnétiques et non magnétiques. Le taux d'élimination du polluant (B.M) par le charbon est exprimé en % après un temps de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut aussi être mesurée pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules (OUNAS A., *et al.*, 2009). L'adsorption a été menée par 0,5g de charbon actif dans 500ml d'une solution de bleu de méthylène à différente concentration. Le pH des suspensions a été ajusté à pH = 6. Après 24 heures d'agitation, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de BM a été mesurée à 664nm. Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum (voir Chapitre 5\_Figure 5.2).

#### 2.2.5. Procédés experimental dans les cinétiques d'adsorptions

Les expériences expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un rotateur pour tous les adsorbants. Un volume de 200ml de concentration égale à 5mg/L en fixant la vitesse d'agitation égale à 100rpm. Le mélange est agité pendant 2heures à une température ambiante. Le pH des suspensions est aux alentours de 7,6. Le temps de contact et la température d'adsorption dans tous les expériences entre le MB et le charbon actifs est estimé à 2heurs et 25°C respectivement. Les échantillons sont collectés à l'intervalle de

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

temps prédéterminé, à l'aide d'une pipette puis sont filtrés avec du papier filtre. La concentration du bleu de méthylène (BM) dans le filtrat a été mesurée par la spectrophotométrie UV-Visible (type "sp-2000 Spectrum").

La détermination de la cinétique de l'adsorption se fait par l'évaluation de concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène (polluant) à différents intervalles de temps. Elle est suivie par spectrophotométrie UV-visible conformément à la loi de Beer-Lambert. La Spectrophotométrie UV-visible permet la détermination des concentrations en polluant non adsorbé. Dans la filière de traitement des eaux, le charbon est utilisé pour un temps de contact inférieur ou égal à 30 minutes, le taux d'élimination est calculé par la relation (8) et la quantité  $Q_e$  de BM adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation (9):

$$\text{Taux d'élimination(\%)} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \dots\dots\dots(2.13)$$

$$\text{Capacité d'adsorption} = \frac{(C_o - C_t)}{\frac{V}{m}} \dots\dots\dots(2.14)$$

Tels que

$C_o$ : concentration initiale ;

$C_t$ : concentration à l'équilibre entre l'adsorbat et adsorbant ;

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

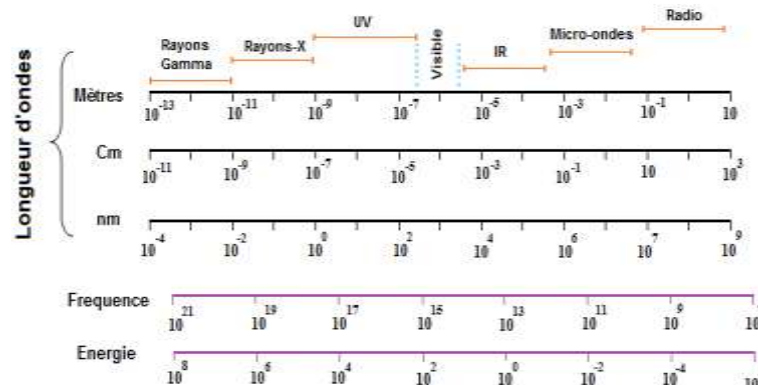
$m$ : masse de l'adsorbant(g).

**2.2.6. Analyse de caractérisation**

**2.2.6.1. Grandeur et domaine spectral**

La spectrophotométrie repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine UV, IR etc. Ces parties des spectres ou le domaine spectral sont subdivisés en trois plages appelés proche UV, visible et très proche IR (185-400; 400-800 ; 800-1100 nm) (Fig.2.3).

L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents (MARTIN A., 1995).



**Fig.2.3:** Spectre électromagnétique

### 2.2.6.2. Spectroscopie Infrarouge

L'étude par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs a été effectuée sur un spectromètre IRTF (*SHIMADZU 8400*) à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 $\text{cm}^{-1}$ , résolution de 2 $\text{cm}^{-1}$ ). Des pastilles constituées d'un mélange de 0,6mg de charbon actif et 200mg de KBr ont été pressées à 350MPa, et séchées au four pendant 48h à 110°C avant l'analyse. L'utilisation de L'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des charbons actifs par l'identification des fonctions présentes, issue des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients (**REFFAS A., 2010**):

- 1- Le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie ;
- 2- Il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, terminant dans la région de l'infrarouge ;
- 3- L'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique.

### 2.2.6.3. Spectroscopie ou Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les échantillons ont été caractérisés par la microscopie à balayage électronique MEB de type *Philips ESEMXL30*, c'est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électron focalisé, d'énergie comprise entre 0,5 et 0,35 KV. Cette technique s'appuie aussi sur l'observation de la matière en utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon ; ils sont diffusés de manière élastique et inélastique, la zone influencée prenant la forme d'une poire.

### 2.2.6.4. Diffraction des Rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est utilisée pour caractériser la matière. Motifs de diffraction (contre  $2\theta$ ) ont été enregistrées avec un *shimadzn 600X-Ray Diffraction* en utilisant le rayonnement Cu-Ka à  $\lambda = 1,5406\text{Å}$ . Un mode de balayage continu a été utilisé pour recueillir des données  $\theta$  de 10 à 90°. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg

$$\lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

Où

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayon X ( $\lambda=1.54\text{Å}$ ) ;

$\theta$  : Angle entre le faisceau incident et le réseau de plan (l'angle de Bragg) ;

$d$  : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin..

La taille moyenne de particule selon la formule 11 (de Debye-Sherrer) (**FOCA-NICI CIURLICĂ E. L., et al., 2010**).

$$D_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

Où

$k$  : Facteur de forme ( $K = 0,9$ ) ;

$\beta$  : Ligne s'élargit à la moitié de l'intensité maximale (LMH) en radians.

### 2.2.6.5. Spectrophotométrie Ultraviolet Visible (UV-Vis.)

La spectrophotométrie UV-visible permet la mesure de la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. Nos spectres ont été effectués dans le domaine UV-visible par un spectrophotomètre UV-visible de type "*sp-2000 Spectrum*". Cette technique sert à élucider la structure des molécules organiques en indiquant la présence ou l'absence de conjugaison dans un échantillon donné, elle sert d'avantage à déterminer les concentrations inconnues (HESSE M., 1997).

L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption. Donc, la loi de Beer-Lambert permet de relier par une expression littérale la concentration d'un composé et l'absorbance résultante à une longueur d'onde donnée.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

Avec:

$A$ : absorbance ( $A = \ln(I_0/I)$ );

$I_0$ : intensité initiale ;

$I$ : intensité après passage du rayonnement à travers la cuve (sans unité) ;

$\epsilon$ : coefficient d'absorption en  $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ;

$l$ : longueur du trajet optique dans le liquide = largeur de la cuve = 1 cm ;

$C$ : concentration du composé étudié en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'absorption de la lumière fait passer des électrons d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante  $\sigma$  ou  $\pi$  ou non liante  $n$ ) à un niveau d'énergie plus élevé au état excité (celui d'une orbitale anti-liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) (GUEDIRA F., 2014): on peut provoquer les passages :  $\delta \rightarrow \delta^* / \pi \rightarrow \pi^* / n \rightarrow \delta^*, n \rightarrow \pi^*$  (Fig.2.4).

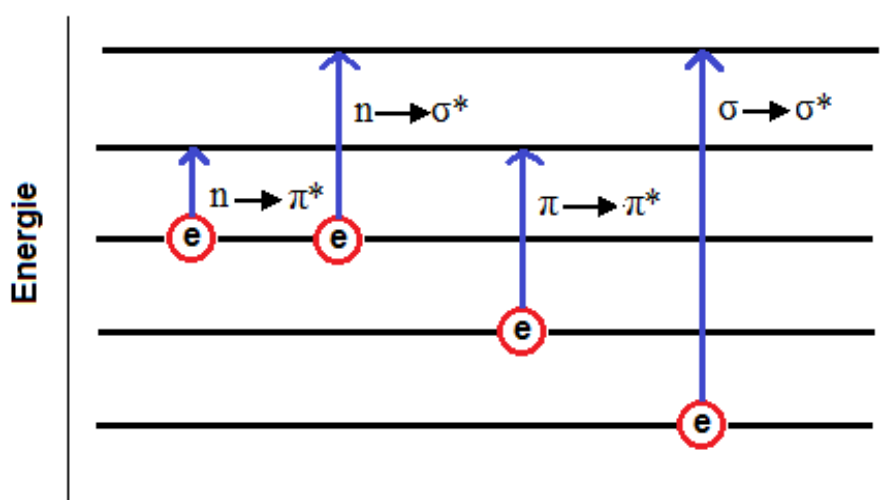


Fig.2.4: Transitions électroniques

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Les orbitales non-liantes correspondent aux doublets électroniques des atomes O, N, S, Cl avec des énergies peu modifiées par rapport à celles des OA parentes. Les différentes transitions possibles sont :

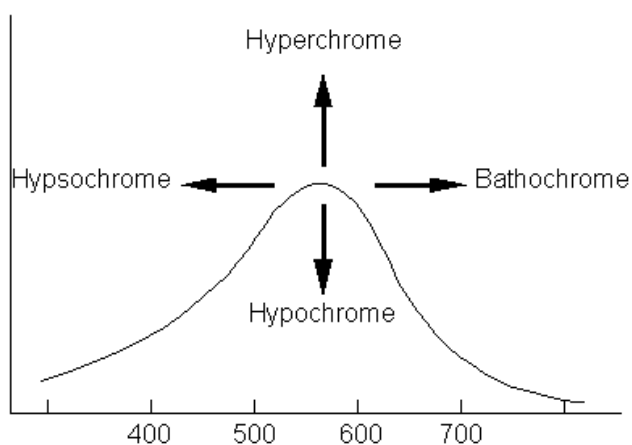
Transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ : les OM  $\sigma$  sont des orbitales très stables. La différence d'énergie entre les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  est relativement élevée et située dans le lointain UV vers 130 nm

Transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  : les composés constitués d'un ou plusieurs atomes (O, N, S, Cl) porteurs de doublets électroniques libres (lone pairs ; niveaux n) présentent ce type de transitions. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Elles correspondent à des longueurs d'onde comprises entre 150 et 250 nm. Le coefficient d'absorption varie de 100 à 5000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Transitions  $n \rightarrow \pi^*$  : ce type de transition peu intense est rencontré dans le cas de molécule comportant un atome porteur de doublets électroniques libres (présence de niveaux n) appartenant à un système insaturé (présence de niveaux  $\pi^*$ ). Elle se situe entre 270 et 290 nm. Le coefficient d'absorption est généralement compris entre 10 et 100 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  : les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à plus de 10 000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

La figure 2.5 nous donne le spectre d'absorbance d'une molécule et les différents effets.



**Fig.2.5:** Spectre d'absorbance d'une molécule

### 2.2.7. Application du champ magnétique

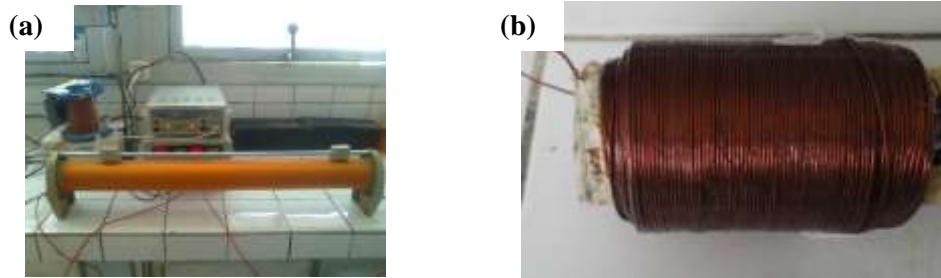
#### 2.2.7.1. Champ magnétique uniforme d'un solénoïde

Parmi les plus importantes et communes sources du champ magnétique ; le solénoïde. C'est une bobine constituée d'un nombre de spires de fil conducteur isolé. La courbe décrite par la fonction sinus est appelée sinusoïdale. Un solénoïde est une longue bobine dotée de spire. Le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde dépend du courant électrique et du nombre de spires. Le solénoïde est souvent utilisé pour fournir un champ magnétique. Un fort champ magnétique augmente quand le courant électrique passe à travers la bobine (**Fig.2.6.a**) puis se fixe à 2mT. La direction du champ magnétique

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

dépend sur la direction du champ électrique. À l'extérieur de cette bobine le champ est négligeable (LERNER L., *et al.*, 2011; TIPLER F. J., 2007).

Afin d'augmenter le champ magnétique, une bobine artisanale a été préparée au sein de notre laboratoire (Fig.2.6.b). La bobine artisanale nous permet de bien varier le champ magnétique noté B et le fixer à n'importe quel point de champ. Les fils de cuivre ont été enroulés autour d'un cylindre de 30mm aboutissant à un champ magnétique aux alentours de 11mT.



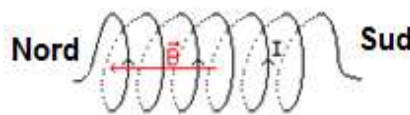
**Fig.2.6:** Bobine solénoïde commerciale (a) bobine solénoïde artisanale (b)

Le **Tableau 2.1** donne en détails les paramètres de la bobine commerciale et artisanale.

**Tableau 2.1:** Caractéristique de la bobine commerciale (a) et artisanal (b) utilisée dans l'induction magnétique

Caractéristique	Bobine	
	Commerciale (a)	Artisanale (b)
Source	Phywe (1100100)	Laboratoire (URIE)
Nombre de tours de spire	485	600
Longueur (cm)	75	10
Diamètre (mm)	79	30
Résistance R (Ω)	0,3	0,6
Diamètre de spire (mm)	-	0,8
Champ magnétique	fixe à 2mT	varie jusqu'à 11mT

La loi d'Ampère nous permet de calculer le champ magnétique. À l'intérieur de la bobine, les lignes du champ sont orientées du pôle Sud au pôle Nord pour former *closed Loops*. La direction du champ est parallèle de l'axe de solénoïde.



Le champ magnétique au milieu de la bobine solénoïde :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \times \mathbf{n} \times \mathbf{I} \times \frac{a}{\sqrt{(a^2+R^2)}} \quad \text{avec} \quad \mathbf{n} = \frac{N}{2a} \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

Où

**B** : champ magnétique dans la bobine en Tesla; **2a**: longueur de solénoïde; **R**: rayon de solénoïde; **I**: intensité de courant; **N**: nombre de spire; **L**: longueur de la bobine; **μ<sub>0</sub>** : constante de la perméabilité

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

La formule finale sera donc :

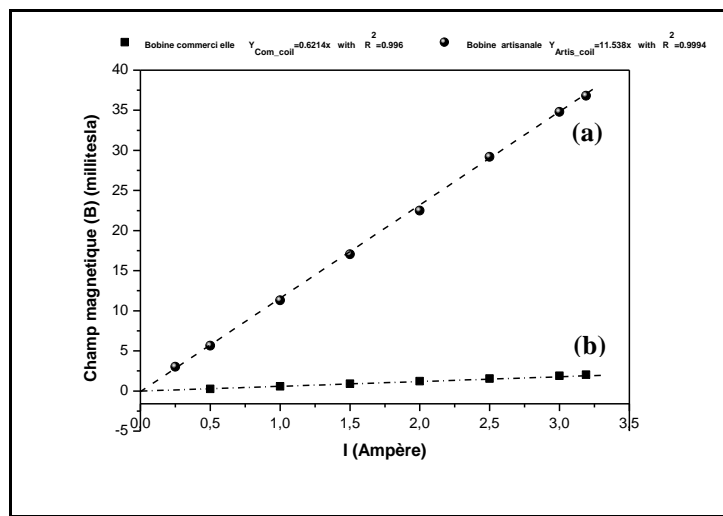
$$B = \frac{\mu_0 \times N \times I}{L} \dots\dots\dots (2.18)$$

Avec

$$\mu_0 = (4/5)^{3/2}$$

$$\mu_0 = 4 \times \pi \times 10^{-7} , \mu_0 = 1,26 \times 10^{-6} TmA^{-1}$$

Afin de donner plus de détail concernant le comportement de la bobine commerciale et artisanale, une courbe d'étalonnage a été réalisée (**Fig.2.7**). Les valeurs du champ magnétique générées par la bobine est proportionnelles à l'intensité du courant électrique. Le graphe B=f(I) montre une ligne droite passant par l'origine.



**Fig.2.7:** Courbe d'étalonnage des deux bobines  
 ●---- (a) bobine artisanale (V=11,3volt)    ■---- (b) bobine commerciale (V=1,9 volt)

**2.2.7.2. Champ magnétique non uniforme d'un aimant dure**

**2.2.7.2.1. Mesure magnétique**

La mesure magnétique a été testée par une simple application directe d'un aimant permanent sur un charbon actif en grain doté par des propriétés magnétiques. Trois sorte d'aimant ont été utilisés et fournis par notre laboratoire. Le **Tableau 2.2** montre la forme et la direction du champ magnétique de chaque aimant et leurs applications sur une solution contenant un charbon actif aimanté (**Fig.2.8**).

**2.2.7.2.2. Test de magnétisation**

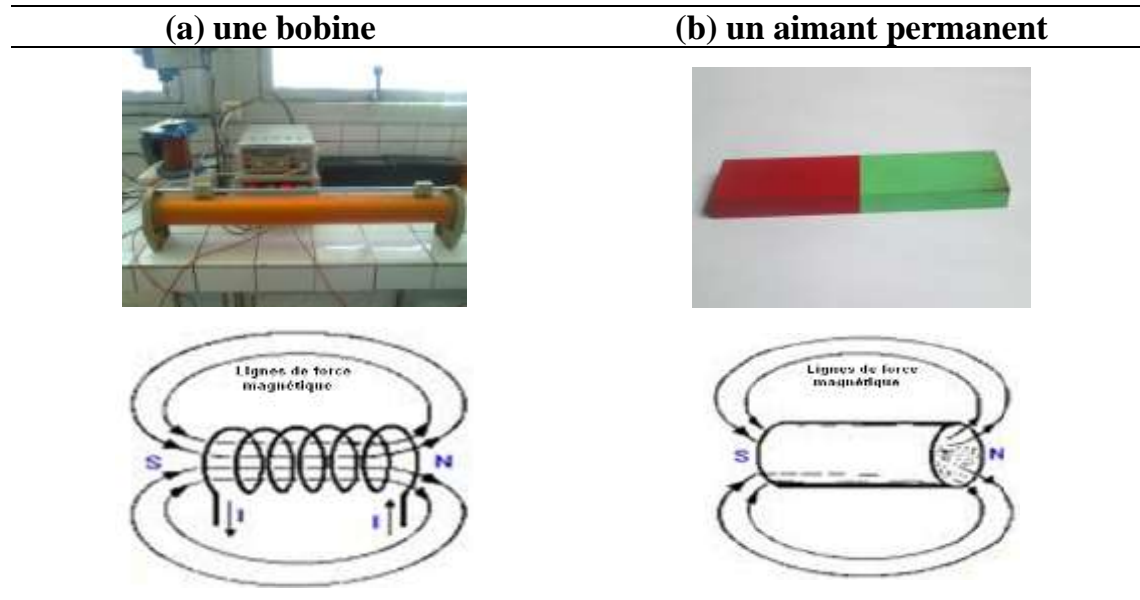
Le taux de séparation magnétique TSM(%) est exprimé en pourcentage (BAAZIZ B., et al., 2016) selon la formule suivante :

$$TSM(\%) = \left[ 1 - \frac{M_{CAPM^*}}{M_{CAPM}} \right] \times 100 \dots\dots\dots (2.19)$$

Où;

$M_{CAPM}$  : masse du charbon actif à propriétés magnétiques (g) ;

$M_{CAPM^*}$  : masse restante du charbon actif à propriétés magnétiques (g) après l'application d'un champ magnétique permanent



**Fig.2.8:** Équivalence entre (a) bobine parcourue par un courant (b) aimant permanent

## 2.3. Modélisation et optimisation du charbon et du charbon actif

### 2.3.1. Choix du plan d'expérience

L'expérimentateur doit choisir la modélisation qui représente le mieux le phénomène étudié. Les essais d'expériences effectués lors de la fabrication d'un charbon adopte un plan factoriel complet ( $2^2$ ), par contre, pour le charbon chimiquement activé un plan de surface de réponse (plan central composite (Box-Wilson) à face centré ( $2^3$ ) répond mieux à notre étude. Le plan de Plackett et Burmann (Matrice d'Hadamard à 7 facteurs a été l'objectif de modéliser et faire connaître les facteurs les plus influents lors de la synthèse d'un charbon actif à propriétés magnétiques. Ces plans peuvent supposer n'avoir que deux niveaux (min, max) avec le coefficient de détermination  $R > 0,80$

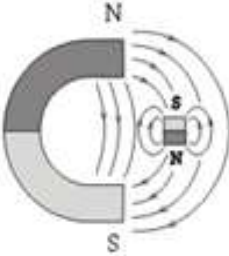
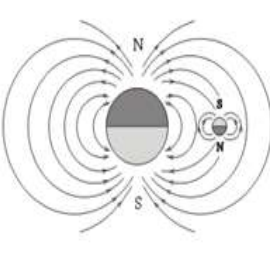
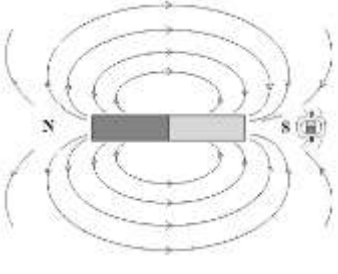








### 2.3.2. Choix du logiciel

Nous avons fait appel à deux logiciels dans notre travail. JMP pour effectuer le plan d'expérience (le plan factoriel complet et plan central composite à face centré) afin d'optimiser tous les paramètres étudiés. Une approche statistique (analyse des composantes principales) a été réalisée en utilisant le Logiciel © V.8 logiciel Statistica. Les réponses ont été modélisées et optimisées à savoir : le rendement massique  $R_f(\%)$ , le Burn-off(%) et l'indice d'iode  $I_2(\text{mg/g})$  pour le charbon actif et le taux de séparation magnétique TSM(%) et l'indice d'iode  $I_2(\text{mg/g})$  pour le charbon actif magnétisé.



Chapitre 2 : Matériel et méthodes

**Tableau 2.2 :** Forme et la direction du champ magnétique au milieu (relativement uniforme) de chaque aimant et leur application sur une solution contenant un charbon actif aimanté

Aimant $B_x$ (mT)	Forme U $\approx 58$	Forme Ronde $\approx 30$	Forme rectangulaire $\approx 45$
<p>À l'extérieur le champ n'est pas uniforme</p> <p>À l'intérieur le champ est uniforme</p>			
<p>Forme d'aimants (aimant durs) fourni par notre laboratoire</p>			
<p>Solution contenant un charbon actif aimanté</p>			
<p>Application d'un champ magnétique</p>			
			

### 2.3.3. Plan factoriel complet

Deux facteurs ont été choisis pour modéliser le charbon (température et le temps de calcination) donc, on a  $2^2 = 4$  (c.-à-d. 4 expériences et 4 coefficients à identifier). Dans le cadre d'un modèle affiné, ce plan permet d'identifier l'influence de tous les facteurs et de toutes les interactions, jusqu'à l'ordre maximal puisque le modèle complet (avec interaction) s'écrit :  $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + \dots$  (2.20)

### 2.3.4. Plan de surface de réponse

Trois facteurs ont été choisis pour modéliser le charbon actif (Rapport R, température et le temps de calcination) c.-à-d. ( $2^3 = 8$  expériences à réaliser). Il est prudent d'ajouter 4 points de contrôle (situé au centre du domaine d'étude) pour évaluer l'erreur et la reproductibilité des mesures et non pour le calcul des effets. Plus 6 points sur la diagonale (faces) afin d'appliquer le plan central composite. Donc le tout sera d'exécuter 18 expériences. Ce modèle permet d'estimer les 3 effets des facteurs, la moyenne, les 3 interactions entre deux facteurs. L'équation de 2<sup>ème</sup> degré s'écrit (*il n'y pas d'interaction d'ordre 3 ou plus élevé*) :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2. \quad (2.21)$$

### 2.3.5. Facteurs et réponses

Le **Tableau 2.3** donne les domaines d'étude pour les facteurs et les réponses en unités codées et en unités normales.

#### 2.3.5.1. Facteurs

- $X_1$  : R (rapport d'imprégnation) (niveau max : 4, niveau min: 1)
- $X_2$  : T (température de calcination) (niveau max : 600°C, niveau min: 400°C)
- $X_3$  : t (temps de calcination) (niveau max : 30min, niveau min: 10min)

#### 2.3.5.2. Réponses

- Rendement massique (%)  $Y_{Rf}$
- Burn-off (%)  $Y_{Burn-off}$
- Indice d'iode (mg/g)  $Y_{I_2}$

**Tableau 2.3** : Domaine d'étude pour les facteurs et les réponses en unités codées et en unités normales

Facteurs (variables/prévues)	Valeur codée	Valeur réelle
Rapport	$X_1$	<b>R</b>
Température	$X_2$	<b>T</b>
Temps	$X_3$	<b>t</b>
<b>Réponses (variables/dépendantes)</b>		
Rendement massique(%)	$Y_{Rf}$	
Burn-off(%)	$Y_{Burn-off}$	
Indice d'iode $I_2$ (mg/g)	$Y_{I_2}$	

La relation entre les valeurs codées et unités normales est donnée par les formules suivantes :

$$X_1 = \frac{R - 2,5}{1,5} \qquad X_2 = \frac{T - 500}{100} \qquad X_3 = \frac{t - 20}{10}$$

Tel que :  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont les centrées réduites

R, T et t sont respectivement les valeurs réelles du rapport d'imprégnation (R) de la température (T) et le temps de la calcination (t).

Le **tableau 2.4** donne le domaine d'étude pour les facteurs effectués à deux niveaux (-1) et (+1). Le niveau 0 est ajouté au plan choisi deux points de contrôle (la moyenne) pour vérifier la validité du modèle du 1<sup>er</sup> degré.

**Tableau 2.4:** Domaine d'étude pour les facteurs effectués à deux niveaux

Facteurs	Rapport d'imprégnation	Température de calcination	Temps de calcination
	(R)	T (°C)	t (min)
Niveau (-1)	1	400	10
Niveau (1)	4	600	30
Niveau (0)	2,5	500	20

### 2.3.6. Plan de Plackett et Burman (Matrice d'Hadamard)

Pour diminuer le nombre des essais en conservant la possibilité d'étudier tous les facteurs en même temps, plusieurs propositions ont été introduites. Tel que les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux, plan Plackett et Burman etc. Sept facteurs ont été choisis pour modéliser le charbon actif magnétique. Un plan de base 2<sup>7</sup> ou le nombre de facteurs principaux est 7 avec un nombre d'interaction égal à 120 et un nombre maximum de facteurs étudiés 127, on devrait exécuter 128 essais. Le plan Plackett et Burman a été choisi en appliquant seulement 8 expériences. La matrice de ce genre de plan est orthogonale, ce qui explique que le vecteur des effets soit une combinaison linéaire des réponses.

L'équation de 1<sup>er</sup> degré s'écrit (*il n'y pas d'interaction entre les facteurs*) :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_6X_6 + a_7X_7 \dots\dots\dots(2.22)$$

#### 2.3.6.1. Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude est de trouver les conditions de synthèse de charbon actif à propriétés magnétiques afin d'avoir une forte attraction magnétique avec une adsorption d'iode intéressante, ainsi que de chercher les facteurs les plus influents.

##### 2.3.6.1.1. Facteurs

Sept facteurs ont été variés à savoir : le champ magnétique B (mT), la masse de charbon actif (g), masse de surfactant (g), le rapport acide chlorhydrique sur la masse de fer trivalent, le temps d'agitation (min), le temps de dépôt de l'échantillon dans l'ultra-son (min) et le temps de vieillissement (jours). Le niveau 0 est ajouté au plan choisi + 4 points de contrôle afin de valider le modèle du 1<sup>er</sup> degré (**Tableau 2.5**).

##### 2.3.6.1.2. Réponses

Le taux de séparation magnétique (TSM) et l'indice d'iode (I<sub>2</sub>) ont été mesurés pour le charbon actif magnétique et ce, pour avoir une idée sur le pouvoir attracteur de ces charbons (**Tableaux 2.6- 2.7**).

**Tableau 2.5:** Domaine d'étude pour les facteurs effectués à deux niveaux en unités codées et normales

<b>Facteurs</b> <b>Unités</b>	<b>B<sub>champ</sub></b> <b>(mT)</b>	<b>m<sub>char.</sub></b> <b>(g)</b>	<b>m<sub>surf.</sub></b> <b>(g)</b>	<b>R<sub>[HCl/Fer]</sub></b> <b>(%)</b>	<b>t<sub>agit.</sub></b> <b>(minute)</b>	<b>t<sub>ultra-son</sub></b> <b>(minute)</b>	<b>t<sub>séj.</sub></b> <b>(jour)</b>
<b>Niveau (-1)</b>	12	1	0,1	10	20	15	1
<b>Niveau (1)</b>	24	3	0,9	100	60	45	5
<b>Moyenne (0)</b>	13	2	0,5	50	40	30	3

**Tableau 2.6:** Domaine d'étude pour les réponses avec leurs unités

	<b>Réponses</b>	<b>Symbole</b>	<b>Nom des réponses</b>	<b>Unités</b>
<b>Charbon actif à propriétés ferromagnétiques (Fer.C.Actif)</b>	<b>Y<sub>TSM</sub>(%)</b>	TSM	Taux de séparation magnétique	(%)
	<b>Y<sub>I<sub>2</sub></sub>(mg/g)</b>	I <sub>2</sub>	Indice d'iode	(mg/g)

**Tableau 2.7:** Matrice ou plan d'expériences de l'étude d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques (Fer.C.Actif) (en unité codée)

N°	X <sub>1</sub> <b>B<sub>champ</sub></b>	X <sub>2</sub> <b>m<sub>char.</sub></b>	X <sub>3</sub> <b>m<sub>surf.</sub></b>	X <sub>4</sub> <b>R<sub>[HCl/Fer]</sub></b>	X <sub>5</sub> <b>t<sub>agit.</sub></b>	X <sub>6</sub> <b>t<sub>ultra-son</sub></b>	X <sub>7</sub> <b>t<sub>séj.</sub></b>	<b>Y<sub>I<sub>2</sub></sub>(mg/g)</b>	<b>Y<sub>TSM</sub>(%)</b>
1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	838,20 ± 20,22	<b>66,00 ± 1,98</b>
2	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	908,05 ± 21,54	<b>48,29 ± 3,08</b>
3	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	793,75 ± 19,43	<b>83,64 ± 3,48</b>
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	901,70 ± 20,89	<b>92,56 ± 2,42</b>
5	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	774,70 ± 22,67	<b>86,75 ± 1,19</b>
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	666,75 ± 23,21	<b>98,65 ± 1,58</b>
7	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	742,95 ± 22,29	<b>26,70 ± 2,23</b>
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	660,40 ± 22,86	<b>84,32 ± 1,28</b>
9	0	0	0	0	0	0	0	755,42 ± 20,98	<b>77,12 ± 3,69</b>
10	0	0	0	0	0	0	0	755,89 ± 20,09	<b>76,33 ± 2,84</b>
11	0	0	0	0	0	0	0	750,56 ± 19,98	<b>76,38 ± 1,05</b>
12	0	0	0	0	0	0	0	769,87 ± 20,03	<b>76,32 ± 2,67</b>

# **Chapitre 3**

**Optimisation des paramètres  
lors de la fabrication par voie  
physique d'un charbon actif  
magnétisé**

### 3.1. Introduction

Dans cette partie, une étude préliminaire a été effectuée pour l'optimisation des paramètres opératoires lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif, doté de propriétés magnétiques sur le taux de séparation magnétique TSM(%) à savoir: la concentration de l'acide chlorhydrique  $C_{HCl}(M)$ , le Rapport (traceur/précurseur)  $R_{v/p}(mmol/g)$ , le champ magnétique ou l'induction magnétique  $B(mT)$ , la nature du traceur, le temps d'imprégnation ou d'incubation  $t_i(h)$ , la vitesse de chauffe ou d'activation  $V(min/^{\circ}C)$ , la nature de la paroi du récipient, la nature de précurseur et l'effet de stockage. Effet de l'ajout de la chaux ( $CaCO_3$ ) lors de la fabrication du charbon actif à propriétés magnétiques a été également étudié afin d'évaluer son pouvoir attracteur.

### 3.2. Influence de la granulométrie des grignons d'olive

La granulométrie se définit comme une valeur estimée par la perte de charge maximale admissible et du temps de contact nécessaire. La **Figure 3.1** montre la granulométrie des grignons d'olive brutes et lavés. La plus grande masse est enregistrée pour la gamme [2-10mm]. Nous avons sélectionné la granulométrie inférieure à 5mm pour les grignons d'olive lavées pour le reste du travail. Les essais de **FERNANDEZ IBAÑEZ**, montrent que la granulométrie de la matière première utilisée à très peu d'influence sur la surface spécifique du charbon actif (**FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002**).

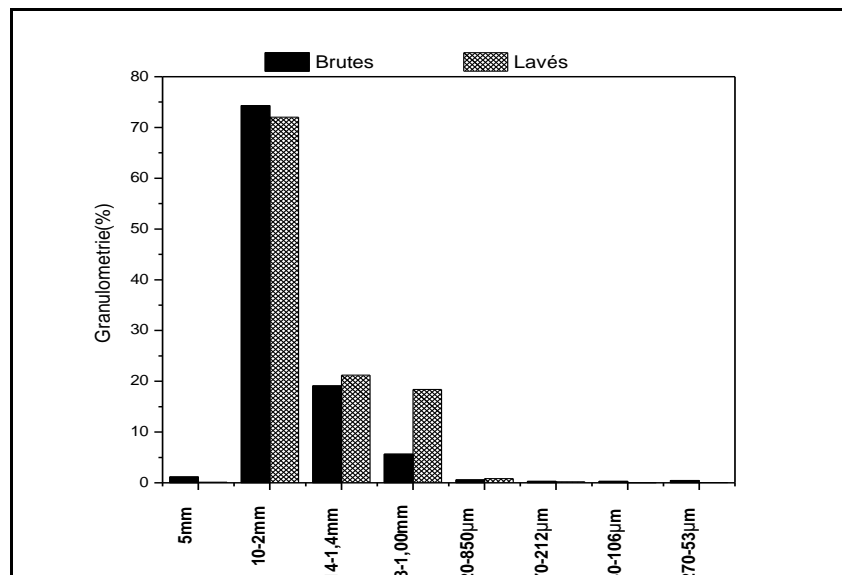


Fig.3.1: Granulométrie des grignons d'olive brutes et lavés

### 3.3. Influence du taux de remplissage

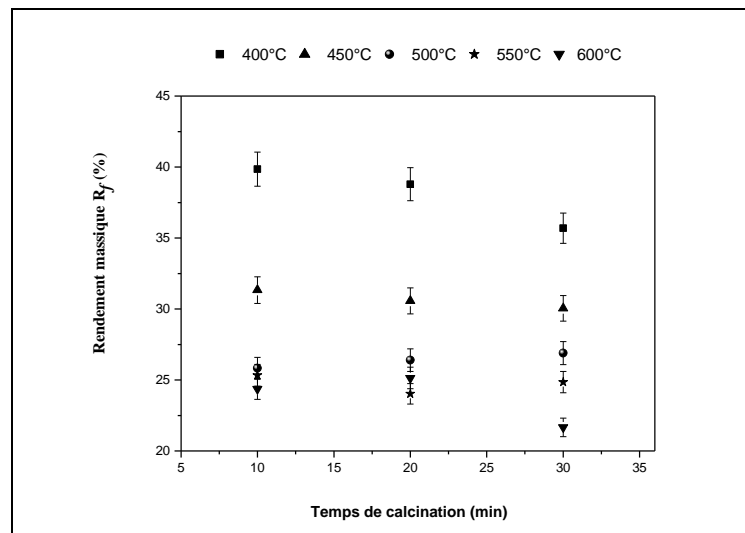
Les rapports (volume du précurseur/volume du creuset) étudiés sont  $\frac{1}{8}$  et  $\frac{1}{4}$  équivalent à 12,5 et 25% respectivement. Le taux de remplissage n'a pas une influence significative sur les valeurs de rendements massiques obtenus (**FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002**). Un taux de remplissage de 25% a été choisi pour effectuer les expériences de la carbonisation et ce pour avoir une grande masse calcinée.

### 3.4. Calcination

Deux principaux paramètres opératoires ont été variés afin de préparer un charbon à savoir la température et la durée de carbonisation et ce dans le but d'obtenir une meilleure élimination de la matière volatile tout en conservant un bon rendement massique. La température finale de la carbonisation détermine la perte de masse ainsi que l'aspect de la surface du charbon. Les grignons d'olive ont été carbonisés à 400, 450, 500, 550 et 600°C durant 10, 20 et 30min afin d'étudier l'influence de la température et le temps de la carbonisation sur la nature chimique notamment le rendement massique.

L'analyse d'allure de la **Figure 3.2** sur le rendement massique montre une chute importante allant de 400 à 500°C puis une certaine stabilité. Ainsi, nous pouvons affirmer que la carbonisation est complète à partir de 500°C; l'aromatisation à lieu à partir de 400°C et l'élimination totale des composés volatiles à partir de 450°C. La stabilité des valeurs de rendement massique peut être due à la carbonisation totale des grignons d'olive (**FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002**).

Ceci peut être expliqué par la perte prépondérante des matières volatiles constituantes essentielles du matériau qui sont presque éliminées à des températures voisines de 550°C, au-delà de laquelle les pertes en masse supplémentaires ne sont plus enregistrées. Par contre, dans la gamme de températures allant de 250 à 400°C, les composés se dégradent, mais sans augmentation de la surface spécifique; il n'y a pas de libération ou de création de pores (**FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002**).



**Fig.3.2:** Rendement massique  $R_f$  (%) en fonction du temps de carbonisation à différentes températures

En conclusion, une température de calcination de 500°C pour une durée de 10 min avec 25% de taux de remplissage du creuset ont été choisis pour fabriquer le carbonat.

### 3.4.1. Loi du CHI DEUX ( $\chi_n^2$ ) ou chi-deux à n degrés de liberté

La loi du  $\chi_n^2$  est une loi à densité de probabilité. Elle est caractérisée par un degré de liberté n et un certain pourcentage de probabilité p(%), donne un nombre de  $\chi_n^2$  critique (**Annexe -2-**). Si le modèle est bon, ceci implique que  $\chi_n^2$  critique >  $\chi_n^2$  observée.

Pour un degré de liberté n= 7, p= 0,999,  $\chi_7^2$  critique= 24,322,  $\chi_7^2$  observée= 0,515 (**Tableau 3.1.**) Donc, l'hypothèse est vérifiée. On peut conclure que la différence entre les valeurs de la perte de masse brutes et lavées des grignons d'olive calcinés à des températures allant de 400-600°C et des temps allant de 10-30min ne sont pas significatifs, donc, négligeables. Les grignons d'olive traités à l'eau chaude seront utilisés pour le reste de notre travail.

**Tableau 3.1:** Comparaison de deux valeurs par la loi de  $\chi_n^2$ , [ $\chi_7^2 = 0,5150$ , n= 7, p= ,9993]

Essais (C)	valeurs de la perte de masse		O - E	(O-E)**2 /E
	bruts	traités (lavés)		
C: 1	50,5800	48,4000	2,180000	0,098190
C: 2	23,7000	24,2000	-0,500000	0,010331
C: 3	41,3000	40,6000	0,700000	0,012069
C: 4	23,1300	22,6000	0,530000	0,012429
C: 5	32,1000	31,0000	1,100000	0,039032
C: 6	34,4600	31,9800	2,480000	0,192320
C: 7	32,5000	31,0000	1,500000	0,072581
C: 8	33,5600	31,9800	1,580000	0,078061
<b>Somme</b>	271,3300	261,7600	9,570000	0,515013

### 3.5. Activation par la vapeur d'eau

Le résidu carboné "carbonat" est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau à haute température d'activation (800°C) et une atmosphère hautement contrôlée à une vitesse de chauffe égale à 5 et 20min/°C. Les charbons actifs sont respectivement notés AC<sup>5</sup> et AC<sup>20</sup>.

Une telle condition était classiquement utilisée pour les charbons actifs ordinaires, sans propriétés magnétiques. Par contre, lorsqu'on travaille à 600°C, il y a une restructuration de la matrice carbonée avec formation de micropores. Au-delà de 700°C, on arrive à une phase de destruction de la matière carbonée (la surface spécifique évolue lentement, et le rendement décroît). Finalement, au-delà de la valeur de 700°C, tend à correspondre à l'obtention des meilleurs résultats(FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002).

### 3.6. Aimantation du charbon actif

Le protocole de la préparation du charbon actif à propriétés magnétiques est donné en détail dans le chapitre « matériel et méthodes ». Les charbons actifs à propriétés magnétiques sont respectivement dénommés CAPM<sup>5</sup> et CAPM<sup>20</sup>

### 3.7. Interprétation des résultats

Le **Tableau 3.2** regroupe quelques caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs et charbons actifs à propriétés magnétiques. D'après les différents résultats présentés dans le **Tableau 3.2** une interprétation du phénomène sera bénéfique pour enrichir le reste du travail (BAAZIZ B., et al., 2016):



**Tableau 3.2:** Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs et charbons actifs à propriétés magnétiques

	Charbons actifs		Charbons actifs à propriétés magnétiques	
	CA <sup>5</sup>	CA <sup>20</sup>	CAPM <sup>5</sup>	CAPM <sup>20</sup>
<b>R<sub>f</sub></b> (%)	26,30	33,07	-	-
<b>Burn-off</b> (%)	33,62	16,53	-	-
<b>Dr</b>	694,76	668,20	649,35	596,97
<b>Da</b>	441,30	389,60	421,42	356,99
<b>ε</b> (%)	36,50	41,70	35,10	40,20
<b>VPT</b> (cm <sup>3</sup> )	0,730	0,833	0,702	0,804
<b>pH</b>	07,89	07,28	08,73	07,59
<b>I<sub>12</sub></b> (mg/g)	476,25	717,55	876,30	933,45
<b>I<sub>B</sub></b> (mg/g)	95,68	91,69	-	-
<b>Conductivité</b> (μS)	17,60	15,40	19,50	15,00
<b>Th</b> (%)	02,99	03,02	08,73	07,59
<b>Tc</b> (%)	08,81	08,47	07,02	07,22

**R<sub>f</sub>** : rendement massique ; **Burn-off** : taux d'activation ; **Dr** : densité réelle; **Da** : densité apparente, **ε**: porosité ; **VPT** : volume poreux total ; **I<sub>12</sub>**: Indice d'iode ; **I<sub>B</sub>**: Indice du bleu de méthylène, **Th** : taux d'humidité, **Tc** : taux de cendres.

- le rendement massique du charbon actif CA<sup>5</sup> (26,30%) est inférieur à celui de CA<sup>20</sup> (33,07%), ceci est probablement dû au temps d'activation qui est estimé à 220 contre 100min.. Plus la vitesse de chauffe est grande plus le temps d'activation est petit, ce qui implique un rendement massique élevé.
- Le taux d'activation «Burn-off» augmente avec la durée de la réaction d'activation, il est deux fois plus élevé pour le CA<sup>5</sup> (33,62%) contre 16,53% pour le CA<sup>20</sup>. Les micropores et les mésopores sont produits par des Burn-off < 50%. Au-delà de cette valeur, les macropores se forment au détriment des micro et mésopores (**FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002**).
- Le volume de micropores des charbons actifs est plus élevé à celui des charbons magnétisés. Par contre, une légère diminution de la porosité a été enregistrée ceci, est peut être causée par la présence d'oxyde de fer
- L'indice du bleu de méthylène **I<sub>B</sub>** est utilisé pour quantifier la capacité d'adsorption pour les molécules de taille moyenne. L'indice **I<sub>B</sub>** > 90% pour les deux charbons actifs CA<sup>5</sup> et CA<sup>20</sup> implique l'existence des mésopores d'environ 2 à 5nm. Par contre, l'indice d'iode **I<sub>12</sub>** permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2nm. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. L'indice d'iode pour le CA<sup>20</sup> est supérieur à celui de CA<sup>5</sup> et qui correspond à 717,55 et 476,25mg/g. Par conséquent, on peut conclure que le CA<sup>20</sup> présente une structure microporeuse plus développée que celle enregistrée pour le CA<sup>5</sup>. La vitesse d'activation de 5°C/min favoriserait donc, le développement des mésopores au détriment des micropores.
- Le CA<sup>20</sup> enregistre une valeur de la porosité et le volume poreux meilleurs que ceux obtenus pour le CA<sup>5</sup>. Ceci peut être probablement expliqué par la présence d'une

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

microporosité, plus développée, pour le CA<sup>20</sup> à celui du CA<sup>5</sup>. Par ailleurs, plus l'indice d'iode est grand plus la présence de la microporosité est amplifiée.

- Les taux de cendres obtenus pour le CA<sup>5</sup> et CA<sup>20</sup> sont respectivement 8,81 et 8,47% (c.-à-d. sont <10% et répondent aux normes de la Food and Agriculture Organisation -FAO-), ceci est dû probablement à une bonne élimination de la matière minérale lors des deux étapes du traitement thermique.
- L'imprégnation du traceur magnétique en appliquant un champ magnétique provoque une baisse des valeurs de densité apparente, réelle et la porosité.
- Le pH basique était prévisible, étant donné que l'activation à 800°C favorisait la formation de fonctions basiques à la surface du matériau (HAZOURLI S., 2007).

Afin d'attribuer une bonne aimantation aux charbons actifs, quelques facteurs ont été modifiés en estimant qu'ils donneront des résultats satisfaisants, et ce, en se référant sur quelques travaux de recherche (ANTONINI G., 1999, BLAHA U., *et al.*, 2008). Le **Tableau 3.3** donne les valeurs de taux de séparation magnétique TSM(%) en fonction des variables. Nous avons suivi la cinétique du taux de séparation magnétique pour les différents facteurs en présence et en absence de la chaux jugé être importants pour la fabrication des adsorbants magnétiques notamment sur leur pouvoir attracteur (BAAZIZ B., *et al.*, 2016).

Des essais préliminaires sur l'application d'un champ magnétique permanent sur un adsorbant magnétique en utilisant un aimant dur (30mT) ont été effectués afin d'obtenir un bon charbon actif possédant des propriétés magnétiques. L'imprégnation de la matière carbonée avec l'oxyde de fer, permet aussi, l'obtention des propriétés magnétiques pour le charbon actif et ce dans le but d'augmenter sa force attractive.

### **3.8. Interprétation des résultats sur l'effet de la magnétisation**

❶ La concentration de l'acide chlorhydrique  $C_{HCl}(M)$  peut être variable, à l'état pur ou dilué, c.-à-d. à 0,1, 1 et 12M. Aucun chauffage n'a été prévu lors de cette étape. Le taux de séparation magnétique en présence de la chaux augmente avec l'augmentation de la concentration de HCl. Un taux de séparation magnétique égal à 46% a été enregistré pour la solution pure d'acide chlorhydrique (12M). Cette dernière sera choisie pour effectuer le reste des expériences afin d'assurer une imprégnation complète de la matière première. Selon des études approfondies la solution aqueuse de l'acide chlorhydrique sera de préférence très élevée (ANTONINI G., 1999).

❷ L'imprégnation magnétique est représentée ici par un Rapport  $R_{t/p}$  qui est égal à la quantité de masse du traceur magnétique sur la masse du précurseur (carbonat (13) et ou grignons d'olive (14)). Nous remarquons que le taux de séparation magnétique (TSM) augmente avec l'augmentation du rapport  $R_{t/p}$ . La valeur maximale du taux de séparation magnétique est observée pour un rapport  $R_{t/p}$  égal à 1,25mmol/g. Cette valeur sera maintenue comme une valeur optimale afin d'effectuer le reste des expériences.

❸ L'application d'un champ magnétique ou d'une induction magnétique B(mT), par des bobines solénoïdales est considérée comme un facteur très

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

important pour l'estimation de la qualité de la séparation magnétique. Une faible valeur de l'inductance magnétique 2mT est obtenue en utilisant une bobine commerciale. Par contre l'induction magnétique 6 et 11mT ont été obtenues par une bobine artisanale. Cette variation de l'intensité de l'induction fait appel au phénomène de désaimantation, car le taux de séparation magnétique s'améliore en augmentant l'inductance magnétique (c.-à-d. allant de 2 à 6mT) puis diminue à 11mT. Ce phénomène peut être expliqué par une désaimantation des particules qui sont déjà aimantées (pendant 60min).

**BLAHA U., et al., 2008**, définissent une valeur pour le champ coercitif d'un matériau magnétique, qui désigne l'intensité du champ magnétique qu'il est nécessaire d'appliquer à un matériau ayant initialement atteint son aimantation à saturation, pour annuler l'aimantation du matériau. La valeur 6mT sera choisie comme une valeur optimale. Le taux de séparation magnétique est de 82,33% au bout de 60min d'induction magnétique. En absence de la chaux, nous avons pu récupérer le charbon actif magnétique par une simple l'application d'un aimant permanent et ceci sans avoir recours à l'induction magnétique ( $B = 0$  mT; c.-à-d. sans utilisation de la bobine).

④ Malgré que le précurseur "carbonat" adopte une certaine porosité même rudimentaire, son taux de récupération magnétique est nettement faible 15,44% contre 82,33% pour le précurseur "grignons d'olive" en présence de la chaux. Par contre, une baisse de plus de 55% a été enregistrée en absence de la chaux. Donc on peut dire que la baisse du taux de séparation magnétique ne peut pas être liée à la porosité du précurseur. Cette dernière, pourrait être liée plus tôt au traitement thermique avec des grignons d'olive comme matière première.

L'évolution du taux de séparation magnétique en absence de la chaux ( $\text{CaCO}_3$ ) prise comme additif lors de la préparation du charbon actif magnétique dans les mêmes conditions opératoires donne un grand taux de séparation magnétique à celui en sa présence. Ce-ci est du probablement à la compétition entre les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci affaibli l'attraction magnétique (par un aimant dur), notamment le greffage sur la matière carboné. Le meilleur rendement est observé en absence de la chaux correspondent à 100% contre, 82,33% en sa présence. A savoir que la  $C_{\text{HCl}}(M)$  et le rapport  $R_{v/p}$  ont été pris à 2M et 1,25mmol/g.

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

**Tableau 3.3:** Valeurs de taux de séparation magnétique (TSM) en fonction des variables en présence et en absence de la chaux

Variables	Valeurs	Temps (min)	Taux de séparation magnétique TSM(%)		
			Présence de la chaux	Absence de la chaux	
❶ C <sub>HCl</sub>  Acide chlorhydrique HCl (M)	0	60	20,50	42,75	
		120	16,00	-	
	0, 1	60	30,80	48,13	
		90	29,40	-	
	1	60	31,61	67,11	
		120	29,81	-	
	12	60	46,00	79,10	
		120	28,10	-	
❷ R <sub>t/p</sub>  Rapport = $\frac{\text{traceur}}{\text{précurseur}}$ ❷ <sub>1</sub> précurseur grignon ❷ <sub>2</sub> précurseur carbonat	0,12	60	35,70	42,75	
		90	33,74	-	
	0,25	60	46,00	58,13	
		75	44,20	-	
	0,62	60	60,74	67,11	
		90	58,70	-	
	1,25	60	70,50	79,10	
		120	67,45	-	
❸ (B) (mT)  Champs magnétique	Sans induction	0	60	70,50	79,10
		90	60,00	64,12	
	Bobine commerciale	2	60	70,00	-
		75	69,50	-	
	Bobine artisanale	6	60	82,33	-
			90	89,00	-
		11	60	67,77	-
			120	50,00	-
❹ Nature de précurseur	Grignons d'olive	60	82,33	100	
		120	85,00	-	
	Carbonat	60	15,44	42,10	
		90	12,70	-	
❺ Nature de traceur	Sel de fer	FeCl <sub>2</sub>	60	15,77	30,00
			75	18,44	-
		FeCl <sub>3</sub>	60	04,30	08,00
			90	04,20	-
	Oxyde de fer	FeO	60	12,11	-
			120	11,74	-
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	82,33	95,60
			120	85,00	-
❻ t <sub>i</sub> (h)  Temps d'imprégnation ou d'induction	2	60	20,00	28,42	
	6	60	35,00	49,74	
	24	60	56,00	79,10	
	48	60	64,00	100	
❼ V(min/°C) Vitesse de chauffe	5	60	68,00	100	
	20	60	43,00	85,77	
❽ t <sub>s</sub> (mois)  Effet du stockage	Présence de la bobine	0	80,00	100	
		144	80,00	100	
		4320	56,00	80,00	
❾ Nature de la paroi du récipient	Peryplax	30	05,44	65,11	
		90	07,45	89,00	
	Verre	30	02,29	-	
		90	03,25	-	
	Inox	30	02,37	-	
		90	03,25	-	

❺ La nature du traceur magnétique est un élément prometteur pour estimer l'évolution du taux de séparation magnétique. Deux sorts de traceurs ont été choisis le sel et l'oxyde de fer. Le but est de faire varier les différents traceurs magnétiques est de

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

connaître leur pouvoir oxydant. Le chlorure de fer a été choisi du fait de sa faible pollution par apport au chlorure de zinc (ANTONINI G., 1999).

On constate que les taux de séparations magnétiques obtenus respectivement pour le sel de fer ferreux ( $\text{FeCl}_2$ ) et ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) ne dépassent pas les 15,77 et 04,30%. Par contre, pour les oxydes de fer, un taux de séparation est aux alentours de 12,11 et 82,33% pour l'oxyde de fer ferreux ( $\text{FeO}$ ) et l'oxyde de fer ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Le TSM le plus faible a été enregistré pour le  $\text{FeCl}_3$  (04,30%). Cela peut être expliqué par l'oxydation de celui-ci pendant le traitement de la fabrication.

Ces essais ont permis aussi de constater qu'il faut travailler dans une atmosphère inerte afin d'empêcher l'oxydation du fer. En plus, les oxydes de fer constituent des réactifs chimiques particulièrement intéressants notamment l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Une diminution du taux de la séparation magnétique d'environ 14% a été observée avec l'hématite en présence de la chaux, ceci peut être lié à une compétition de formation de  $\text{CaCl}_2$  au détriment des sels et d'oxydes de fer, de plus, la transition entre les isomères de l'oxyde de fer sont indispensables pour l'amélioration du taux de séparation magnétique.

⑥ Le prolongement de la durée d'imprégnation ou le temps d'incubation  $t_1$ (h) a attiré notre attention. Un nombre d'heures relativement élevés a été suivi c.-à-d. de 2 à 48h Ceci dit une nette progression du taux de séparation magnétique est observée montrant que le taux de séparation augmente proportionnellement avec l'augmentation de la durée de l'imprégnation magnétique. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une longue durée d'imprégnation permet aux particules du traceur magnétique de se fixer d'avantage sur le précurseur (grignons d'olive ou carbonat). Une meilleure amélioration du taux est observée pour les grignons d'olive, cela lui facilite le greffage par des particules magnétiques. Un temps d'imprégnation de l'ordre de 48h donne une pleine satisfaction. Il va de soi aussi, que les valeurs de la durée d'imprégnation seront liées à la hauteur de la solution dans le récipient concerné (plus le volume est grand, plus l'imprégnation sera meilleure et inversement.)

⑦ Le taux de séparation magnétique est inversement proportionnel à la vitesse de chauffe. Ça diminution a été estimée à 15%. Quand la vitesse d'activation est de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , le temps est de 100min. Ce temps double quand la vitesse est 1/5 de la vitesse précédente atteignant un taux de séparation magnétique optimal. A partir de là, nous pouvons déduire que l'augmentation de la durée du traitement thermique dans l'intervalle des températures étudiées, favorise réellement l'amélioration du taux de la séparation magnétique.

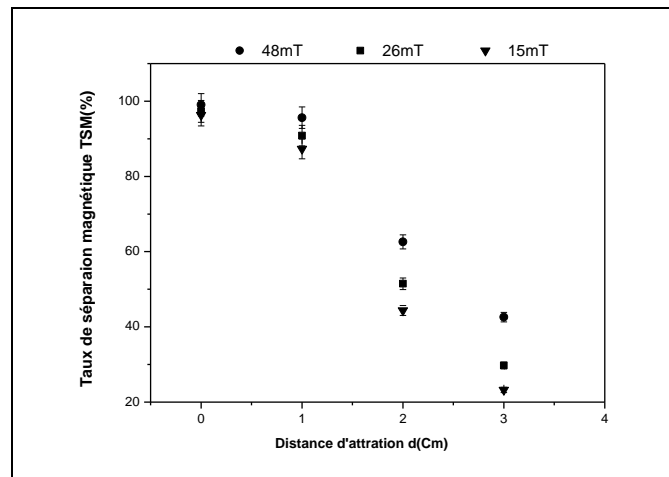
L'indice d'iode diminuait de manière hyperbolique avec la vitesse de chauffe. C'est ainsi que des vitesses supérieures à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  aboutissent à un rapport d'énergie qui est tel que l'on arrive à une destruction des celluloses et des hémicelluloses, la destruction très rapide, et provoque un gonflement des pores existants, d'où il s'ensuit une diminution de la microporosité. Par contre, lorsque l'on utilise des vitesses de chauffe inférieures à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , l'apport énergétique relativement lent permet d'ouvrir les pores existants sans pour autant provoquer un agrandissement. Il ne se produit pas de jonction entre les pores, et donc il n'y a pas de formation de mésopores ou de macropores (FERNANDEZ IBAÑEZ E., 2002).

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

⑧ L'influence de temps de stockage sur l'aimantation a été aussi effectuée. L'aimantation persiste pendant au moins 60 jours après la préparation. Après 6 mois de stockage une baisse du taux de séparation a été enregistré aux alentours de 20%.

⑨ L'effet de la matière du récipient utilisé a été également testé. Trois types de matériaux ont été utilisés, à savoir : le Peryplax, l'inox et le verre. Les résultats montrent qu'on peut récupérer nos échantillons en appliquant un simple champ magnétique permanent en utilisant la matière Peryplax en présence ou en absence de la chaux. La matière Peryplax a donné de meilleurs résultats par rapport à la matière « verre » et « Inox ». Ce dernier, possède des propriétés magnétiques, donc le pouvoir attracteur d'un aimant est partagé entre l'adsorbant et le matériau lui-même. Ce qui explique la totalité du taux de séparation magnétique (TSM) en absence du récipient.

L'effet de l'aimantation a été également effectué en variant l'induction de l'aimant dur noté B. Trois valeurs du B (mT) sont choisies et représentées sur la **Figure 3.3**. Cette figure présente un taux de séparation magnétique TSM(%) par rapport à la distance qui sépare l'aimant dur et le charbon actif à propriétés magnétiques noté CAPM<sup>5</sup>. Les résultats montrent que la courbe en haut (48mT), en milieu (26mT), et celle du bas (15mT) disposent la même allure. Cependant, l'écart entre elle peut être dû à la puissance de la valeur du champ magnétique. Il est évident que le champ magnétique (B=48mT) dispose d'un pouvoir plus attractif que les autres aimants envers le CAPM<sup>5</sup>, par conséquent, un meilleur taux de séparation magnétique.

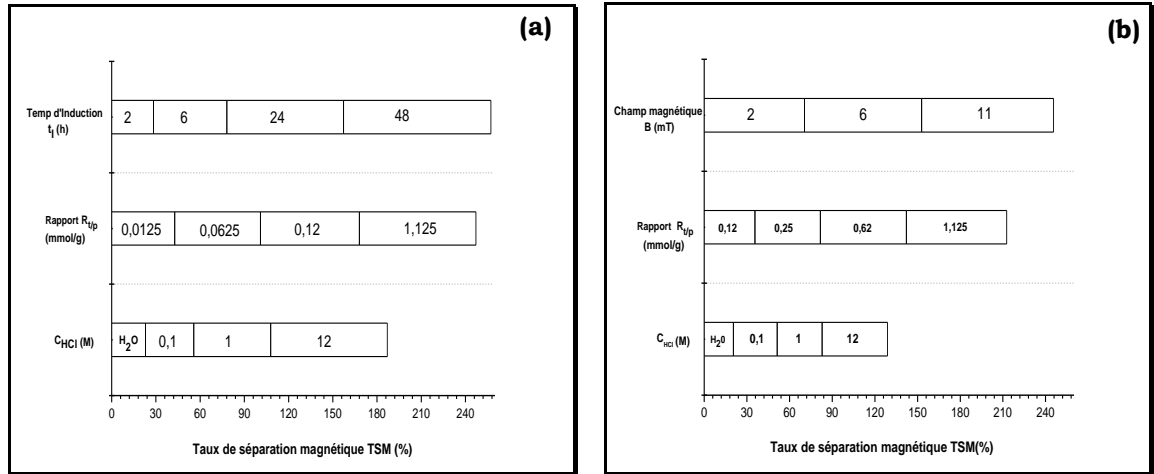


**Fig.3.3:** Évolution du taux de séparation magnétique TSM(%) en fonction de la distance d'attraction par trois aimants durs envers CAPM<sup>5</sup>

Les facteurs tels que: la concentration de l'acide chlorhydrique  $C_{HCl}(M)$ , le rapport (traceur/précurseur)  $R_{t/p}(mmol/g)$  et le temps d'imprégnation ou d'incubation  $t_i(h)$  en absence de la chaux utilisée comme additif lors de la préparation du charbon actif à propriétés magnétiques (CAPM<sup>5</sup>) sont illustrés dans la **Figure 3.4.a** (BAAZIZ B., et al., 2016).

Les facteurs tels que : la concentration de l'acide chlorhydrique  $C_{HCl}(M)$ , le rapport (traceur/précurseur)  $R_{t/p}(mmol/g)$  et le champ magnétique  $B(mT)$  en présence de la chaux sont illustrés dans la **Figure 3.4.b**

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé



**Fig.3.4:** Histogramme des facteurs influençant le taux de séparation magnétique TSM (%) (a) en absence de la chaux (b) en présence de la chaux

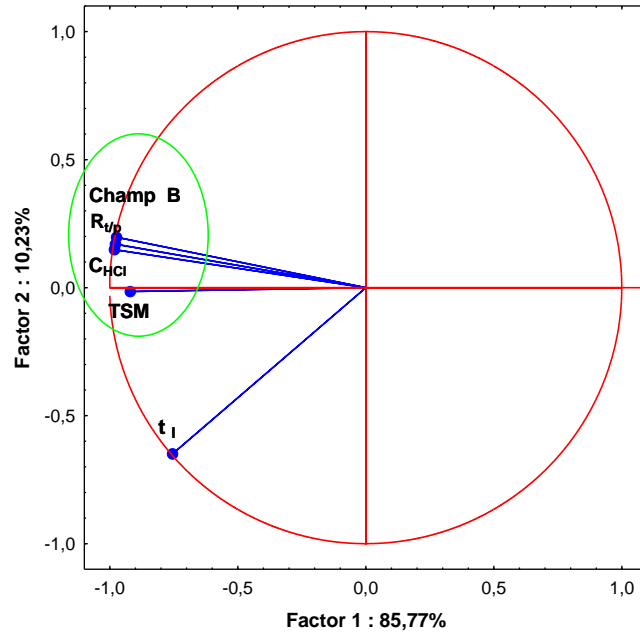
### 3.9. Approche statistique par l'analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales a été utilisée afin d'expliquer et représenter au mieux les résultats expérimentaux (Figs.3.5-3.6). Cette approche facilite la compréhension des corrélations entre les facteurs cités précédemment et sur le taux de séparation magnétique TSM(%).

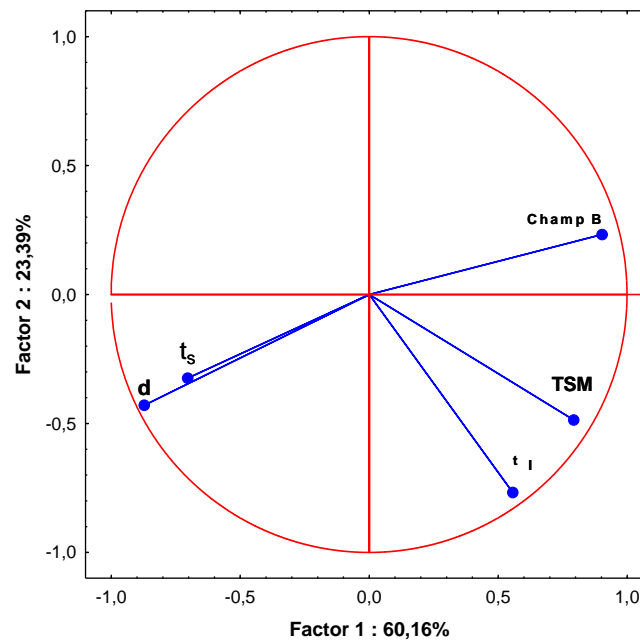
La **Figure 3.5** définit les variables: le champ magnétique (B), le taux de séparation magnétique TSM(%), la concentration de l'acide chlorhydrique ( $C_{HCl}$ ), le rapport ( $R_{vp}$ ) et le temps d'imprégnation ( $t_i$ ) sur le facteur F1 avec l'inertie de 85,77%. Il est à noter que,  $C_{HCl}$ ,  $R_{vp}$  et B sont positivement corrélés avec TSM(%), ce qui signifie que, lorsque la concentration de ( $C_{HCl}$ ), augmente avec le rapport ( $R_{vp}$ ) et le champ magnétique (B), le taux de séparation magnétique TSM(%) est très important.

Par ailleurs, le champ magnétique (B) et le temps d'imprégnation ( $t_i$ ) sont positivement corrélés avec le taux de séparation magnétique TSM(%) ce qui signifie que lorsque ce dernier augmente, le temps d'imprégnation ( $t_i$ ) augmente simultanément avec le champ magnétique (B). Ces résultats sont en très bonne concordance avec ceux obtenus en partie expérimentale. Cette représentation montre aussi une grande corrélation entre les deux facteurs à savoir la concentration de ( $C_{HCl}$ ) et le rapport ( $R_{vp}$ ) plus que les autres facteurs. A signaler, aucune variable n'est définie sur le facteur 2 avec une inertie de 10,23%.

La **Figure 3.6**, présente l'analyse en composantes principales pour le charbon actif à propriétés magnétiques (CAPM<sup>5</sup>). Cette ACP est porteuse de 60,16% d'information sur le facteur 1 et qui définit les variables telles que : le temps de stockage ( $t_s$ ), la distance (d), le champ de l'aimant (B), et le taux de séparation magnétique TSM(%). Le temps de stockage et la distance sont négativement corrélés avec le taux de séparation magnétique c.-à-d. A chaque fois que nous augmentons le temps de stockage et la distance qui sépare l'aimant et le charbon, le taux de séparation magnétique, diminue progressivement.



**Fig.3.5:** Cercle de corrélation entre variables: inertie (F1=85,75% et F2= 10,23%)



**Fig.3.6:** Cercle de corrélation entre variables: inertie (F1=60,16% et F2= 23,39%)

Par contre, le taux de séparation magnétique est positivement corrélé avec le champ d'aimant. Par conséquent, l'aimant joue un rôle important dans la séparation magnétique. Plus la puissance de l'aimant augmente le taux de séparation magnétique augmente. Cette augmentation est interprétée par l'application d'un simple champ magnétique par un aimant dur qui représente le pouvoir attracteur entre les molécules de fer greffées sur la structure du charbon actif et la surface d'aimant dur. Les oxydes de fer sont capables donc d'attirer les matériaux carbonés avec un taux de séparation magnétique assez important en utilisant un aimant dur d'intensité assez élevée. Le temps d'induction ( $t_i$ ) est défini tout seul sur le facteur F2 avec un faible pourcentage d'inertie (23,39%).



### 3.10. Interprétation des résultats d'analyse de la caractérisation

Une connaissance des caractéristiques du IR et du MEB pour le carbonat, le charbon actif et charbon actif à propriétés magnétiques effectués sous des conditions opératoires optimales, est donc, nécessaire pour savoir les modifications apportées sur leurs structures et leurs surfaces. Ils seront respectivement notés C, CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup>. Rappelons les conditions opératoires optimales pour les trois adsorbants :

- ✓ Carbonat (C) : température de calcination 500°C et temps de calcination 10min ;
- ✓ Charbon actif (CA<sup>5</sup>) : température d'activation 800°C, vitesse d'activation 5 °C/min, pendant une heure ;
- ✓ Charbon actif à propriétés magnétiques (CAPM<sup>5</sup>) : C<sub>HCl</sub>=12N, Rapport R<sub>V/P</sub>=1,125mmol/g, champ magnétique B= 6mT, temps d'imprégnation t<sub>i</sub>=48h.

#### 3.10.1. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les **figures 3.7** et **3.8** représentent les spectres IRTF et les bandes caractéristiques pour les trois adsorbants. La bande localisée à 3630cm<sup>-1</sup> (**Fig.3.7**-spectre C-) correspond à la vibration d'élongation (stretching) de l'hydrogène des groupes hydroxyles d'alcool libre (bande fine) H-OH---H. Cette bande disparaît après l'activation par la vapeur d'eau (CESTARI A. R., *et al.*, 2008).

Les bandes localisées à 3415, 3450 et 3421cm<sup>-1</sup> pour tous les spectres correspondent à la bande fine de l'alcool libre (de l'eau) H-OH---H (WU K. H., *et al.*, 2008) et qui restent inchangées même après magnétisation (**Fig.3.7**). Par contre, une diminution drastique de l'intensité des bandes de charbon par rapport à celles de charbon actif CA<sup>5</sup> et de charbon actif magnétique CAPM<sup>5</sup>. Ceci est probablement dû à la température d'activation (800°C) à laquelle toutes les matières organiques ont été carbonisées.

Les bandes aux alentours de 2960, 2921 et 2853cm<sup>-1</sup> sur le spectre C (**Fig.3.7**) peuvent être dues à des pics de vibration « stretching » d'absorption de la liaison C-H symétrique et asymétrique (ZHANG B., *et al.*, 2011). La disparition des bandes sur les spectres CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> sont respectivement dues à la valeur élevée de la température et le temps d'activation qui sont 800°C et 60min.

La bande localisée à 1727cm<sup>-1</sup> est assignée au groupe carbonyle C=O sur le spectre C (**Fig.3.8**). Cette bande se déplace respectivement vers les bandes 1649 et 1644cm<sup>-1</sup> sur les spectres CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> (ZHANG B., *et al.*, 2011).

Les vibrations oléfiniques C=C causent une émergence sur une bande envers 1651cm<sup>-1</sup> (**Fig.3.8** spectre C), par contre, les vibrations skeletal C=C dans les cycles aromatiques causent une bande à 1553cm<sup>-1</sup> dans le spectre CA<sup>5</sup> et à 1558 cm<sup>-1</sup> dans le spectre CAPM<sup>5</sup> (WU K. H., *et al.*, 2008).

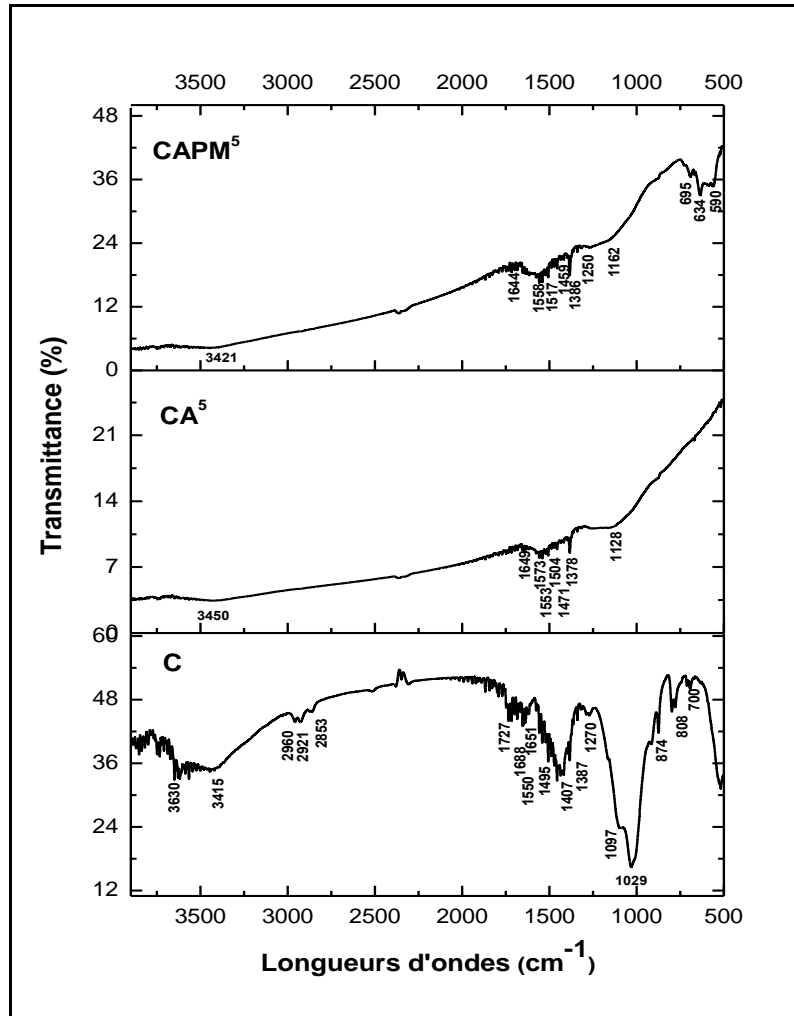


Fig.3.7: Spectres FTIR des trois adsorbants C, CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> effectués sous des conditions opératoires optimales dans le domaine 3500-500cm<sup>-1</sup>

La bande de vibration asymétrique du groupement COO<sup>-</sup> se trouvant à 1688cm<sup>-1</sup>, sur le spectre IR de C (Fig.3.8), s'est déplacée vers les faibles énergies sur les spectres CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> (c.-à-d. à 1573cm<sup>-1</sup> et 1517cm<sup>-1</sup>). En revanche sa bande de vibration symétrique étant à 1550cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR de C a subi un déplacement vers les faibles énergies sur les spectres CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> (c.-à-d. à 1471cm<sup>-1</sup> et 1459cm<sup>-1</sup>)

La vibration qui se trouve à 1495 cm<sup>-1</sup> est assignée à des bandes CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> (ZHANG B., *et al.*, 2011). La bande 1407cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations  $\nu$ (C-O) du groupe carboxylate (Spectre C). Elle se déplace vers 1128 et 1162 cm<sup>-1</sup> sur le spectre CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> respectivement, ceci est peut être due à la température de carbonisation (450°C).

Les bandes 1378, 1378 et 1386cm<sup>-1</sup> pour les trois spectres C, CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> sont respectivement attribuées aux OH d'acide carboxylique ionisé  $\delta$ -OH. En plus, la bande située à 1634cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration bending H-O-H de l'eau absorbée (LAAMARI M. R., *et al.*, 2010; WU K. H., *et al.*, 2008). La bande qui se trouve à 1270 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à l'ester (R-CO-O-R') ou l'éthers R-O-R' ou les groupes phénol. Cette bande disparaît sur les spectres CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup>.

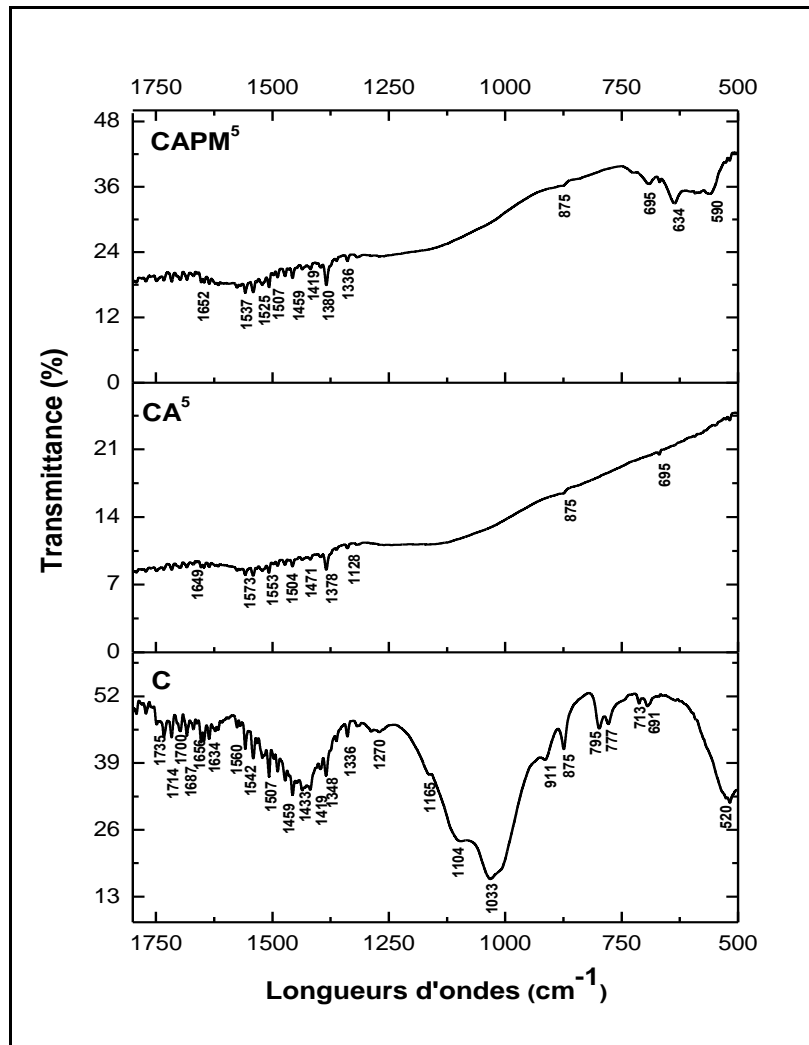


Fig.3.8: Spectres IRTF des trois adsorbants C, CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> effectués sous des conditions opératoires optimales dans le domaine 1750-500cm<sup>-1</sup>

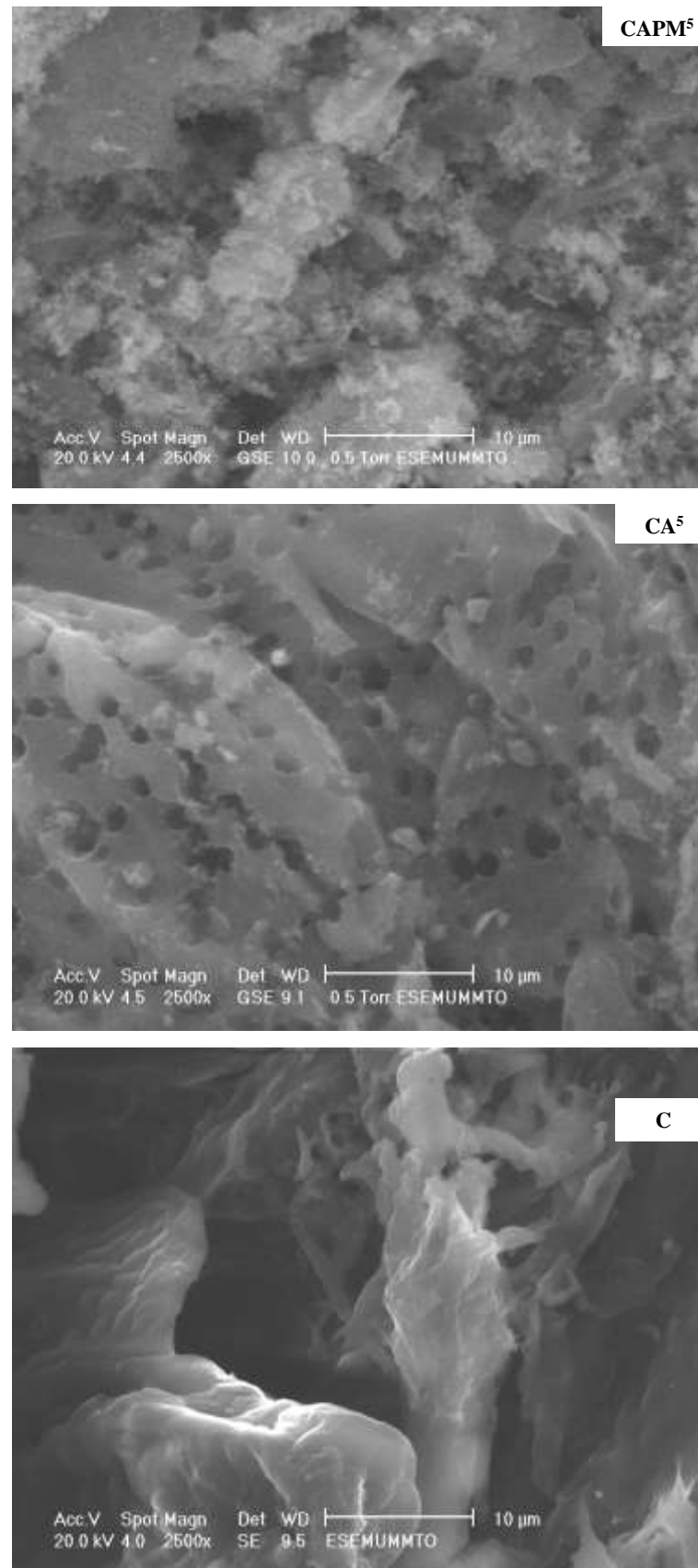
La bande intense située à 1029cm<sup>-1</sup> peut être assignée au groupe d'alcool (R-OH). Cette bande disparaît sur les spectres CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup>.

La température d'activation 800°C a une très grande influence sur la disparition des bandes 874, 808 et 700cm<sup>-1</sup> sur le spectre AC<sup>5</sup>. Ces bandes sont respectivement attribuées aux vibrations des liaisons bending C-H hors du plan, δ-OH et C-H dans le benzène (ZHANG B., *et al.*, 2011). En revanche, il n'y a aucune différence entre le spectre CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup>, seulement, dans le domaine [900-500cm<sup>-1</sup>] indiquant l'attachement de fer à la structure carbonée. Cette bande est attribuée à la liaison Fe-O (LIN C. L., *et al.*, 2005).

### 3.10.2. Études de la Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

La répartition de la morphologie et de la taille des adsorbants C, CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> fabriqués dans les conditions opératoires optimales par la microscopie à balayage électronique (MEB) est illustré sur la Figure 3.9.

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé



**Fig.3.9:** Images de la microscopie à balayage électronique (MEB) (10μm) des trois adsorbants C, CA<sup>5</sup> et CAPM<sup>5</sup> effectués sous des conditions opératoires optimales

### Chapitre 3 : Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie physique d'un charbon actif magnétisé

Image C à une surface non poreuse. Après l'activation à l'air, le charbon actif CA<sup>5</sup> obtenu acquit une structure poreuse. L'effet de l'addition du traceur magnétique sur sa surface forme de nouveaux micropores en les faisant éclater (image CAPM<sup>5</sup>). Ceci permet une amélioration et/ou une stabilité de la capacité d'adsorption ainsi que la porosité (HAZOURLI S., *et al.*, 2007; WU K. H., *et al.*, 2008). Plus il a des pores et/ou des micropores ouverts, plus il est activé en profondeur, ce qui signifie aussi, plus il développe une surface spécifique, plus sa capacité d'adsorption est élevée.

Les cristaux de fer sont bien intégrés dans les pores de la matière carbonée tout en lui restant économique pour un rendement raisonnablement élevé et résistant à d'éventuels processus de lavage ou de traitement mécanique, sans pour autant que soient altérées les capacités d'adsorption du charbon actif obtenu.

#### **3.11. Résumé et conclusion**

Les résultats de cette étude ont été très utiles dans la préparation de charbon actif à propriétés magnétiques. Le protocole de la fabrication du charbon, charbon actif et charbon actif à propriétés magnétiques ont été réalisés sous des conditions opératoires optimales à partir des résidus d'olives en tant que matière première. Ces résidus ont été obtenus de la région de la Kabylie (*huilerie de Kandi située à Lakhdaria ex-Palestro*). Les conditions opératoires optimales pour les trois adsorbants sont :

- ✓ Carbonat (C): température de calcination 500°C et temps de calcination 10min
- ✓ Charbon actif (CA<sup>5</sup>) : température d'activation 800°C, vitesse d'activation 5 °C/min, pendant une heure.
- ✓ Charbon actif à propriétés magnétiques (CAPM<sup>5</sup>) : C<sub>HCl</sub>=12N, Rapport R<sub>V/P</sub>=1,125mmol/g, champ magnétique B= 6mT (en utilisant la bobine artisanale), temps d'imprégnation t<sub>i</sub> =48h.

En fait, afin de lui faire acquérir des propriétés magnétiques rémanentes, l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a été ajoutée à forte concentration et considérée comme un facteur déterminant pour favoriser l'aimantation. Ce phénomène est dû principalement au greffage des molécules de fer ferrique sur la structure carbonée. Les résultats de l'IRTF et le MEB ont confirmé l'attachement de fer. Le taux de séparation magnétique atteint les 100% lors de l'imprégnation directe des grignons d'olive avec l'hématite contre 42,1% pour le carbonat. Les résultats montrent également que la séparation magnétique peut être effectuée sans induction magnétique.

#### **Perspective**

L'activation chimique de la matière première s'est avérée un élément très important à ajouter afin de faciliter l'attaque de l'oxydant sur les pores de sa surface. Le traceur magnétique peut rapidement se greffer puis facilement attirer par une simple application d'un champ magnétique extérieur ou un électro-aimant. Pour cela l'activation chimique a été choisie pour la synthèse et la caractérisation du charbon actif pour la suite du travail. Le mélange des sels de fer favorise la formation de la magnétite dans un milieu inerte notamment une meilleure séparation magnétique. D'autant plus qu'elle ne nécessite pas une induction magnétique. Pour cela l'imprégnation de la magnétite comme un traceur magnétique sera l'objet du chapitre suivant.

# **Chapitre 4**

**Optimisation des paramètres lors  
de la fabrication par voie  
chimique d'un charbon actif  
magnétisé**

## 4.1. Introduction

L'objectif de cette partie de travail est la préparation charbon actif à propriétés ferromagnétique à partir d'un déchet naturel lignocellulosique en l'occurrence « les grignons d'olive ». Ces derniers ont été chimiquement activés en présence de l'acide ortho-phosphorique (agent activant). L'influence de la concentration de l'agent activant, la température et le temps de calcination seront étudiés dans ce chapitre, optimisés et modélisés. La synthèse de charbon actif à propriétés ferromagnétiques a été obtenue dans des conditions optimales puis modélisée afin de déceler les facteurs influençant lors de la magnétisation.

## 4.2. Fabrication des adsorbants

La fabrication des charbons a été mentionnée en détail dans le chapitre « *matériel et méthodes* ». Il convient de bien noter que la calcination doit être effectuée dans des conditions telles que l'on évite une carbonisation uniquement sur les bords et se limite au centre du four.

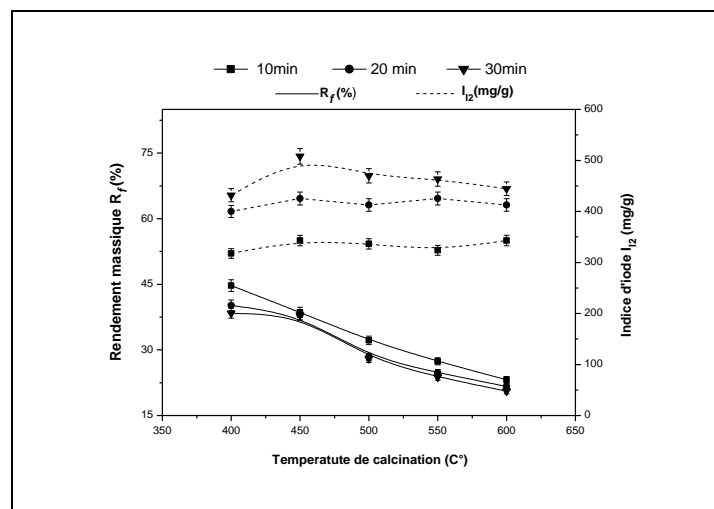
### 4.2.1. Fabrication du charbon

#### 4.2.1.1. Effet de la température de la calcination

La **Figure 4.1** montre l'effet de la température et le temps de la calcination sur le rendement massique  $R_f$  exprimé en pourcentage (%) et l'indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) exprimé en (mg/g) pour le charbon noté «Char.»

Toutefois, plus la température de la calcination augmente plus la perte de masse ( $R_f$ ) est marquée. Ce résultat était prévisible car la décomposition de la matière première augmente avec la température de la calcination. Par contre, la quantité d'iode ( $I_2$ ) adsorbée augmente légèrement avec l'évolution de la température. Un optima a été observé aux alentours de 450°C pendant un temps de calcination qui est égal à 30 minutes, puis, une légère baisse a été enregistrée.

La température de calcination 450°C et le temps de calcination 30min sont considérés comme les meilleures conditions de la fabrication d'un charbon dans notre cas de figure.



**Fig.4.1:** Rendement massique  $R_f$ (%) et indice d'iode  $I_{I_2}$ (mg/g) à différentes températures et temps de calcination

#### 4.2.2. Fabrication de charbon actif

Selon divers travaux de recherche (BACCAR R., *et al.*, 2009), la température d'activation voisine de 450°C est la plus appropriée pour obtenir des propriétés optimales de charbon actif, sous forme de grain, chimiquement imprégné avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (BACCAR R., *et al.*, 2009). Pour cette raison, une température de 450°C a été choisie pour le reste du travail pour un charbon actif dénommé « C.Actif ». Cette imprégnation permet d'obtenir une forte sélectivité, et de doubler l'adsorption physique par une adsorption chimique. Ceci conduit à un meilleur développement de la porosité. Un bon traitement préalable du matériel de départ est responsable du changement de la composition de la surface initiale d'un réactif chimique.

En général, les propriétés de charbon actif varient en fonction de plusieurs paramètres : la nature de la matière première, l'agent activant, le temps d'imprégnation etc. Dans notre cas on s'est intéressé à varier 2 paramètres à savoir : le rapport d'imprégnation R et le temps d'activation (de chauffe). La température d'activation a été maintenue à 100°C, et ce, afin d'obtenir un bon adsorbant à faible coût (BACCAR R., *et al.*, 2009)..

##### 4.2.2.1. Effet de taux d'adjuvant (ou le rapport d'imprégnation R)

L'imprégnation des grignons d'olive par l'acide ortho-phosphorique permet d'agir sur les pores ; l'excès de la concentration d'acide peut influencer sur la nature chimique du matériau et peut même la détruire. Nous avons fait varier la concentration de l'acide phosphorique sous forme de rapport R qui est égal à la masse acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (g) sur la masse de grignons d'olive sec ou le charbon ayant servi comme précurseur. Les rapports utilisés sont enregistrés dans la gamme allant de 1 à 5 (BACCAR R., *et al.*, 2009).

L'effet du rapport R sur l'indice d'iode I<sub>I<sub>2</sub></sub> (Fig.4.2) montre une nette augmentation puis atteint un maximum aux alentours de (R=2,5), ensuite diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que l'excès d'acide détruit la structure de la matière. Au-delà de ce rapport, ce n'est pas très intéressant d'imprégner pour des raisons économiques évidentes. L'effet du taux d'imprégnation sur la porosité suit la même allure que celle de l'indice d'iode I<sub>I<sub>2</sub></sub>.

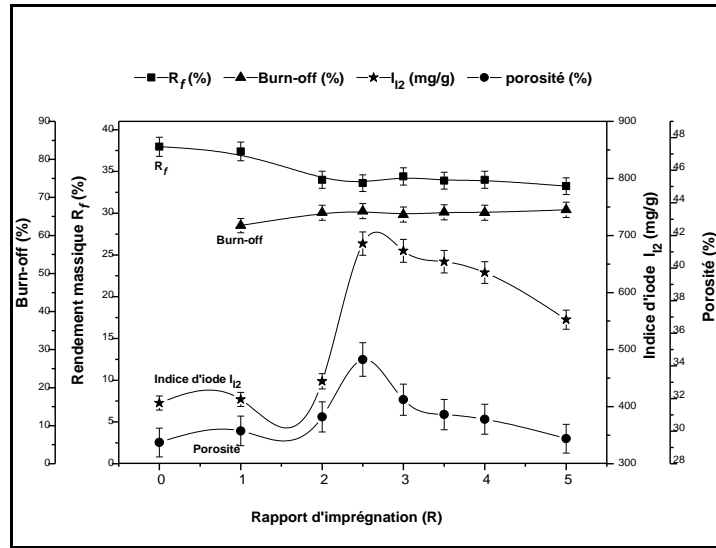
Par conséquent, le meilleur résultat a été enregistré pour un taux (ratio) d'imprégnation égale à 2,5 et considérée comme la valeur du rapport d'imprégnation appropriée pour 700 mg/g et 34% pour l'indice d'iode et la porosité respectivement. Aucun grand changement n'est observé pour le rendement massique R<sub>f</sub>(%) et le Burn-off(%)

##### 4.2.2.2. Effet du temps d'activation

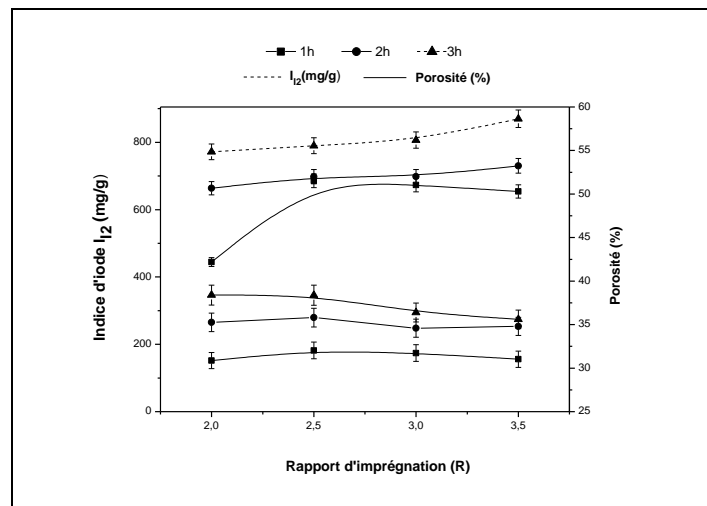
L'effet de temps d'activation (de chauffe) sur l'indice d'iode (Fig.4.3) démontre que ; plus le temps de chauffe et le rapport d'imprégnation augmentent plus l'indice d'iode augmente, ce qui traduit, un meilleur développement de la structure microporeuse. Cependant il a été constaté qu'une légère diminution sur la porosité a été observée et accompagnée d'une élévation du rapport d'imprégnation. En conséquent, une durée d'activation de 3 heures donnant un meilleur résultat avec un rapport d'imprégnation R=2,5 qui semble tout à fait satisfaisant à notre recherche.



Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé



**Fig.4.2:** Effet du rapport d'imprégnation (R) sur R<sub>f</sub>(%), Burn-off(%), I<sub>2</sub>(mg/g) et porosité (%) sur le charbon actif calciné à T<sub>cal.</sub>= 450°C, t<sub>cal.</sub>= 30min, T<sub>chauf.</sub>= 100°C, t<sub>chauf.</sub>= 1h



**Fig.4.3:** Effet du temps d'activation sur l'indice d'iode et la porosité pour le charbon actif calciné à T<sub>cal.</sub>= 450°C, t<sub>cal.</sub>= 30min, T<sub>chauf.</sub>= 100°C

Les résultats ci-dessus montrent que le charbon actif qui sera noté par la suite CA<sup>2,5</sup> est considéré comme un adsorbant le plus efficace obtenu dans les conditions optimales suivante:

- ✓ Rapport d'imprégnation **R=2,5**
- ✓ Temps de chauffe (activation) **t<sub>chauf</sub>' =3h**
- ✓ Température de calcination **T<sub>cal.</sub>=450°C**
- ✓ Temps de calcination **t<sub>cal.</sub>=30min**
- ✓ Température d'activation ou de chauffe **T<sub>chauf.</sub>=100°C.**

Ces conditions sont très utiles afin de lui faire acquérir des propriétés ferromagnétiques

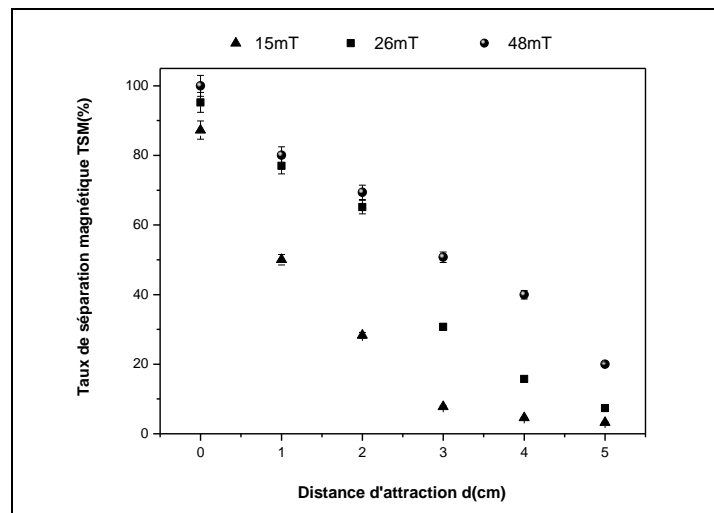
### 4.2.3. Fabrication de charbon actif à propriétés ferromagnétiques

La fabrication d'un tel adsorbant nécessite l'ajout d'une concentration élevée de la magnétite ( $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_4$ ) afin de lui acquérir des propriétés ferromagnétiques permanentes. Le protocole de la préparation est donné en détail dans le chapitre « matériel et méthodes ». Le charbon actif à propriétés ferromagnétiques est dénommé CAPF<sup>2,5</sup>.

Rappelons qu'en pratique, la solution d'un sel de transition comme le chlorure de fer III hexahydraté ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été choisi comme réactif chimique au lieu de  $\text{ZnCl}_2$ , car ce dernier est considéré comme un réactif ou un traceur magnétique plus polluant que le  $\text{FeCl}_3$ .

#### 4.2.3.1. Effet de la distance d'attraction (d) et le temps de stockage ( $t_s$ ) sur la magnétisation

L'étude du taux de séparation magnétique TSM(%) par rapport à la distance d'attraction d(cm) qui sépare l'aimant dur et le charbon actif à propriétés ferromagnétiques a été effectué en variant l'induction magnétique de l'aimant dur B(mT). Les trois valeurs de l'induction B(mT) sont représentées sur la **Figure 4.4**.



**Fig.4.4:** Évolution du taux de séparation magnétique TSM(%) en fonction de la distance d'attraction par trois aimants durs du CAPF<sup>2,5</sup>

Les résultats montrent que les trois courbes suivent la même allure avec un certain écart qui peut être traduit par la puissance du champ magnétique B(mT). Il est évident que le pouvoir le plus attracteur est celui de l'aimant d'intensité magnétique la plus élevée (c.-à-d. B= 48mT) avec des taux de séparation magnétique meilleurs.

## 4.3. Caractéristiques des adsorbants

### 4.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants

Le **Tableau 4.1** regroupe toutes les caractéristiques physico-chimiques des adsorbants et des adsorbants magnétiques fabriqués

Les molécules d'iodes et phénols (de petites tailles), nous renseignent sur la microporosité de l'adsorbant et peuvent être utilisées dans le traitement des eaux destinées à la

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

consommation humaine pour l'élimination des micropolluants de faibles dimensions. (BACCAR R., *et al.*, 2010). Par contre, la molécule de bleu de méthylène nous renseigne sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant vis-à-vis des grosses molécules et peuvent donner d'utiles informations sur l'état d'ouverture des pores. Ceci est dû grâce à l'imprégnation d'acide phosphorique qui présente une bonne affinité vis-à-vis de la molécule de bleu de méthylène (grosses molécules).

Selon les valeurs de la conductivité nos adsorbants sont non électrolytes (non conducteurs).

Le pH basique était prévisible pour les charbons physiquement activés, étant donné que l'activation à 800°C favorisait la formation de fonctions basiques à la surface du matériau (HAZOURLI S., *et al.*, 2007). Par contre, le pH acide a été enregistré pour les charbons chimiquement activés par l'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

À noter qu'une augmentation de 10% de l'effet de l'aimantation a été observée pour le l'adsorbant CAPF<sup>2,5</sup> vis-à-vis de l'adsorbant CAPM<sup>5</sup>. Ceci peut être expliqué par le pouvoir attracteur élevé de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) par rapport à l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) incrustée dans la matière carbonée.

### 4.3.2. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques

Une connaissance des caractéristiques d'IR et de MEB pour la matière première (résidu ou grignons d'olive), le charbon actif et le charbon actif à propriétés ferromagnétiques effectués sous des conditions opératoires optimales est donc, nécessaire afin de voir les modifications apportées sur leurs structures et leurs surfaces. Ils seront respectivement notés : résidu, CA<sup>2,5</sup> et CAPF<sup>2,5</sup>. Les conditions opératoires optimales sont :

- ✓ Charbon actif (CA<sup>2,5</sup>) → Rapport d'imprégnation R=2,5, température d'activation 100°C, durée d'activation 3h, température de calcination 450°C et temps de calcination 30min
- ✓ Charbon actif à propriétés ferro-magnétiques (CAPF<sup>2,5</sup>) → 5g d'adsorbant, 20ml de l'acide chlorhydrique HCl (50%) et un temps de vieillissement d'une semaine

#### 4.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges des trois adsorbants sont représentés sur la **Figure 4.5**. Une large bande d'absorption à 3600-3300cm<sup>-1</sup> avec un maximum vers 3400cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la vibration d'élongation (stretching) de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols, ou alcools « alcool libre (de l'eau) (H-OH --- H) » (CESTARI A. R., *et al.*, 2008). Ces bandes situées à 3444, 3455 et 3434cm<sup>-1</sup> respective aux résidu, CA<sup>2,5</sup> et CAPF<sup>2,5</sup>.

**Tableau 4.1:** Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants et des adsorbants magnétiques fabriqués

Condition de la préparation des adsorbants et des adsorbants magnétiques	Masse (g)		Rendement (%)		Taux humidité (%)	Porosité (%)	Taux de cendre (%)	Indice phénol I <sub>ph</sub> (mg/g)	Indice diode I <sub>2</sub> (mg/g)	Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Volume poreux total VPT (cm <sup>3</sup> /g)	pH	Conductivité (µS)	Test de magnétisation				
	Masse calcinée (g)	Masse activée (g)	Burn-off (%)	R <sub>f</sub> (%)											Effet de stockage (6mois) t <sub>s</sub> (%)	TSM(%)	Cl <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	
<b>Chapitre 4</b>	<b>Charbon (C)</b> T <sub>cal.</sub> = 450°C, t <sub>cal.</sub> = 30min Char.		01,89	-	37,96	02,49±0,07	24,00±0,30	03,58±0,10	12,50±3,32	681,05±12,3	-	-	-	07,60±0,1	21,30±0,25	-	-	-	-
	<b>Charbon actif (CA<sup>2,5</sup>)</b> T <sub>cal.</sub> = 450°C, t <sub>cal.</sub> = 30min, R=2,5, T <sub>chauf.</sub> =100°C, t <sub>chauf.</sub> = 3h C.Actif		01,69	04,41	65,50	34,50	12,98±0,09	34,39±0,42	02,65±0,15	93,75±4,32	685,80±11,4	0,90±0,01	2,015±0,02	02,50±0,1	01,69±0,28	-	-	-	-
	<b>Ferrite/Charbon actif (CAPF<sup>2,5</sup>)</b> m <sub>adsorbant</sub> = 5g, V <sub>HCl</sub> = 20ml à (50%), t <sub>vieillessement</sub> = 7jours		-	-	-	-	01,66±0,06	33,89±0,28	8,20±0,11	90,46±2,34	869,95±10,3	0,81±0,02	2,214±0,03	4,60±0,1	43,4±0,26	0,133±0,01	0,704±0,01	50,49±2,34	90±6,36
<b>Chapitre 3</b>	<b>Charbon actif (CA<sup>5</sup>)</b> T <sub>cal.</sub> = 500°C, t <sub>cal.</sub> = 30min, T <sub>activ.</sub> =800°C, t <sub>activ.</sub> = 1h		-	-	33,62	26,30	02,99±0,05	36,50±0,45	8,81±0,36	476,25±12,3	694,76	441,30	7,89	17,6	-	-	-	-	-
	<b>Charbon actif (CAPM<sup>5</sup>)</b> [HCl]= 12N, R <sub>v</sub> p= 1,125, B= 6mT, t <sub>r</sub> = 2jours		-	-	-	-	8,73±0,08	35,10±0,49	7,02±0,27	-	649,35	421,42	0,702	19,5	-	-	-	42,62±2,28	80±5,32

Le spectre (résidu) montre deux bandes d'absorption à 2960 et 2849 $\text{cm}^{-1}$  résultants principalement à des vibrations C-H en méthyle et méthylène (LUZARDO F. H. M., *et al.*, 2015; BACCAR R., *et al.*, 2009) et des vibrations d'élongation des C-H aliphatiques, dans les groupes méthoxyls aromatiques. Ces groupes dispersaient sur les spectres CA<sup>2,5</sup> et CAPF<sup>2,5</sup>. Ceci suggère que ces adsorbants contiennent moins de groupe C-H que la matière première (résidu). La bande située à 1742 $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones (HAIDER S., *et al.*, 2011; GARG U. K., *et al.*, 2009). Cette bande disparaît après l'activation chimique et notamment après l'aimantation. Ceci est peut-être dû à l'activation chimique à haute température.

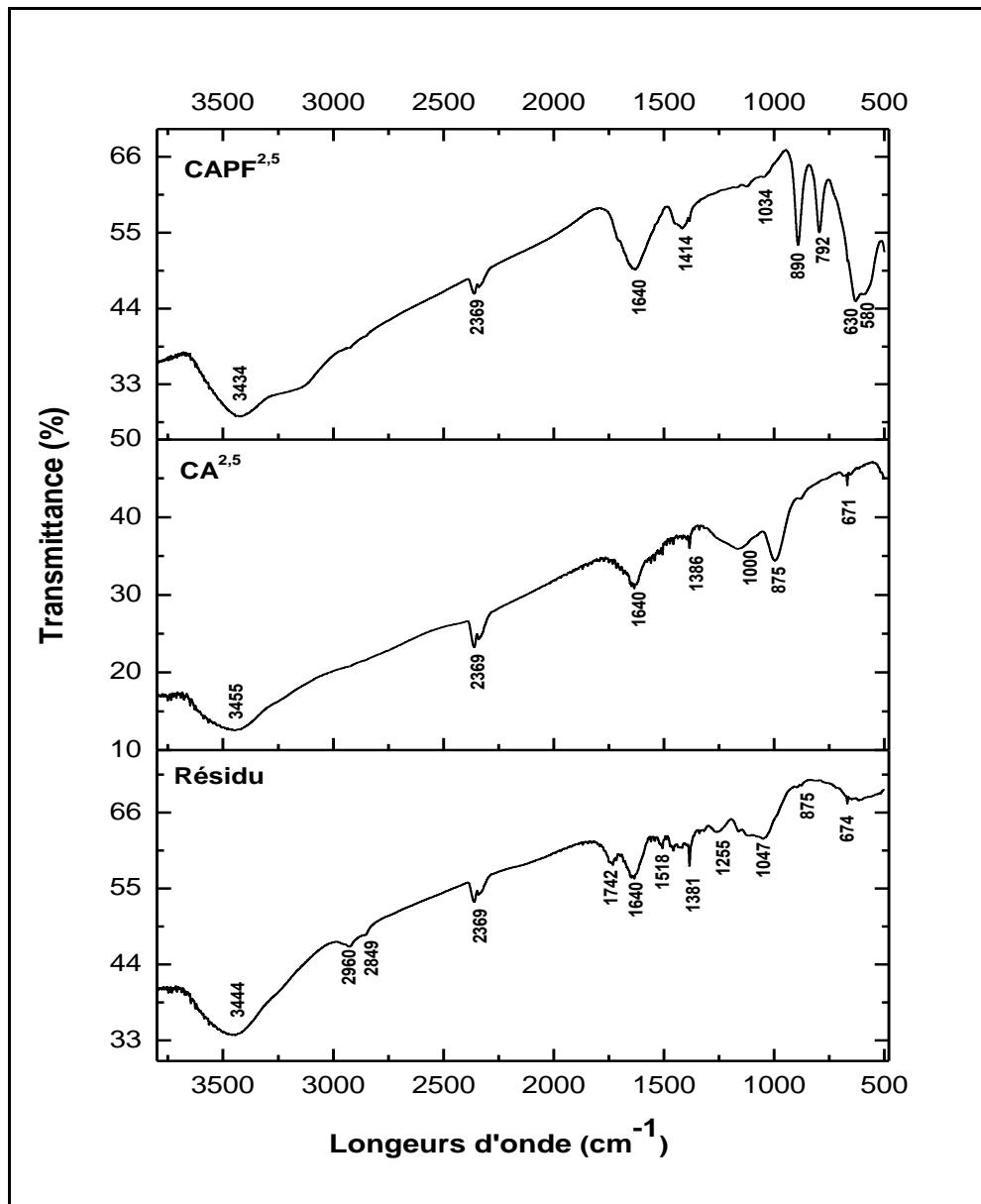


Fig.4.5: Spectroscopie IR pour les trois adsorbants dans le domaine 3600-500 $\text{cm}^{-1}$

#### Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

Les vibrations oléfines (C=C) provoquent l'apparition de la bande aux environs de  $1640\text{cm}^{-1}$  dans les cycles aromatiques pour tous les spectres (BACCAR R., *et al.*, 2009; HAIDER S., *et al.*, 2011; GARG U. K., *et al.*, 2009).

Par contre, les vibrations « skeletal » dans les cycles aromatiques provoquent deux bandes à  $1558$  et  $1540\text{cm}^{-1}$  sur le spectre résidu. Pour le spectre  $\text{CA}^{2,5}$  envers  $1556$  et  $1541\text{cm}^{-1}$  et une seule bande à  $1541\text{cm}^{-1}$  pour le spectre  $\text{CAPF}^{2,5}$ . Ceci montre que l'adsorbant magnétique est riche en groupe aromatique.

La bande de vibration asymétrique du groupement  $\text{COO}^-$  se trouvant à  $1510\text{cm}^{-1}$ , sur le spectre IR de résidu, s'est déplacée vers les faibles énergies sur les spectres  $\text{CA}^{2,5}$  et  $\text{CAPF}^{2,5}$  (c.-à-d. à  $1500$  et  $1448\text{cm}^{-1}$ ). En revanche sa bande de vibration symétrique étant à  $1460\text{cm}^{-1}$  sur le spectre IR de résidu a subi un déplacement vers les faibles énergies sur les spectres  $\text{CA}^{2,5}$  et  $\text{CAPF}^{2,5}$  (c.-à-d. à  $1452$  et  $1414\text{cm}^{-1}$ ).

Les bandes  $1381$  et  $1336\text{cm}^{-1}$  dans le spectre (résidu) (**Fig.4.6**) sont peut être attribuées à la fois aux vibrations de déformation asymétrique «bending» (dans le plan)  $\delta_{\text{as}}$  (de  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  ciseau) et/ou à la bande de déformation « bending » de O-H soutenue par l'existence des phénols puisque ce charbon actif ne contient pas de groupes carboxyliques. De plus, ces bandes sont enregistrées dans le spectre  $\text{CA}^{2,5}$  aux alentours de  $1386$ ,  $1336$  et à  $1382\text{cm}^{-1}$  pour le spectre  $\text{CAPF}^{2,5}$  (BACCAR R., *et al.*, 2009).

La bande  $1317\text{cm}^{-1}$  observée sur le spectre résidu est peut être attribuée à la vibration  $\nu(\text{C-O})$  dans les groupes carboxylates. Cette bande disparaît sur les spectres  $\text{CA}^{2,5}$  et  $\text{CAPF}^{2,5}$ . Ceci suggère que le charbon activé contient moins de groupe C-O que la matière première (résidu) (**Fig.4.6**).

Aussi, la bande  $1260\text{cm}^{-1}$  enregistrée sur le spectre (résidu) est peut être attribuée aux esters  $\text{R-CO-O-R}'$ , les éthers  $\text{R-OR}'$  ou le phénol. Cette bande disparaît sur les spectres  $\text{CA}^{2,5}$  et  $\text{CAPF}^{2,5}$ . Un déplacement de la bande C-O située à  $1045\text{cm}^{-1}$  sur le spectre résidu vers  $1158\text{cm}^{-1}$  pour le  $\text{CA}^{2,5}$  et vers  $1117\text{cm}^{-1}$  pour le  $\text{CAPF}^{2,5}$ .

L'épaule à  $1000\text{cm}^{-1}$  est clairement observé dans le spectre  $\text{CA}^{2,5}$  (**Fig.4.6**), pourrait correspondre aux vibrations d'élongation de P-O-C (aliphatique), d'élongation asymétrique de P-O-C (aromatique), d'élongation de P-O dans  $>\text{P=OOH}$ , de déformation de P-OH, d'élongations asymétrique P-O-P dans les polyphosphates et/ou d'élongation asymétrique de  $\text{PO}_2$  et de  $\text{PO}_3$  dans des complexes phosphate-carbone. Un déplacement des longueurs d'onde est enregistré sur le spectre  $\text{CAPF}^{2,5}$  et ce après magnétisation.

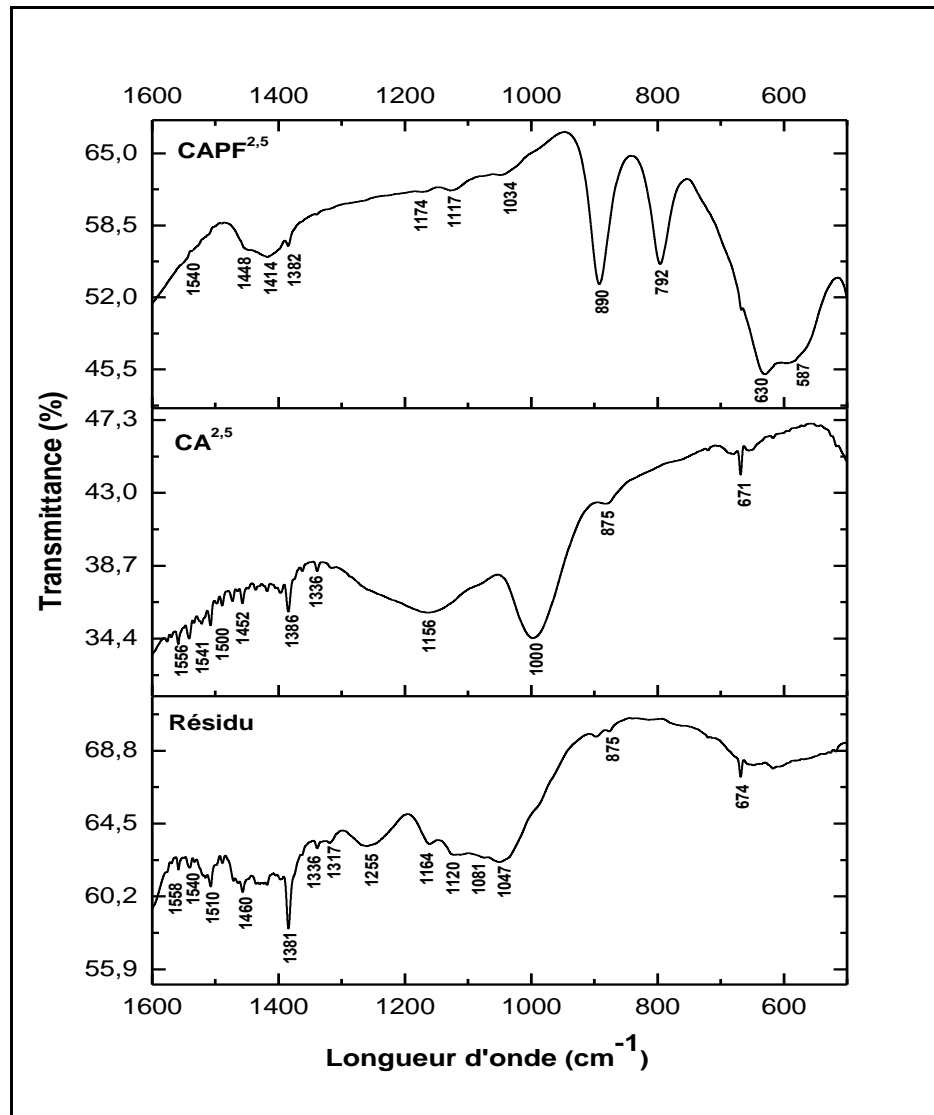


Fig.4.6 : Spectroscopie IR pour les trois adsorbants dans le domaine 1600-400 cm<sup>-1</sup>

Les bandes localisées à (875, 674), (875, 671), et (890, 792) cm<sup>-1</sup> sont respectivement dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques (dérivé du benzène) pour les adsorbants résidu, CA<sup>2,5</sup> et CAPF<sup>2,5</sup>.

Les bandes 587 et 630cm<sup>-1</sup> indiquant la fixation du fer sur le spectre CA<sup>2,5</sup>. Ces résultats prouvent qu'il y a effectivement des interactions magnétiques entre le charbon chimiquement activé (CA<sup>2,5</sup>) et des particules de la ferrite (LIN C. L., *et al.*, 2005; WANG X., 2011).

#### 4.3.2.2. Études de la Microscopie à Balayage Électronique (MEB)

La répartition de la morphologie et de la taille de la matière première (résidu), CA<sup>2,5</sup> et CAPF<sup>2,5</sup> montrent des vues générales de la surface des adsorbants fabriqués dans les conditions opératoires optimales par la microscopie à balayage électronique (MEB) (Figure 4.7).

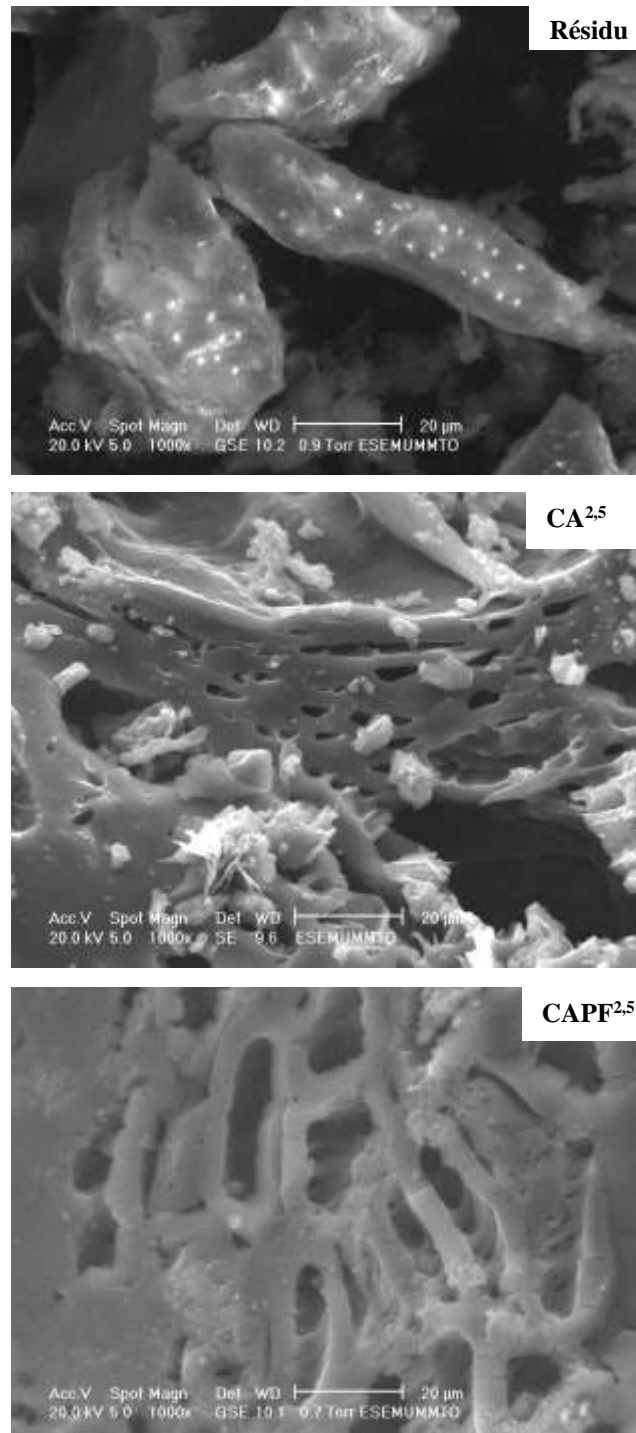


Fig.4.7: Images de la microscopie à balayage électronique (MEB) (20µm) des adsorbants effectués sous des conditions opératoires optimales



## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

Les résultats de MEB montrent que des petits agrégats sont observés et semblent plus lumineux (image résidu\_ grossissement 20 $\mu$ ). La présence de plusieurs cristaux d'oxydes métalliques de magnétite (Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sous le traitement font éclater les pores du charbon actif et sont par la suite intimement incrustés dans le squelette carboné et ne risquent pas d'être évacués lors d'un lavage ou d'autres traitements. À noter que, le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Cette incrustation, si importante, résulte à la fois de l'imprégnation de la matière première avec le sel de métal en donnant des propriétés ferromagnétiques (HAZOURLIS., *et al.*, 2007; OULD-IDRISS A., *et al.*, 2011; RAMAKRISHNA G., *et al.*, 2010; WANG X., 2011; ZABANIOTOU A., *et al.*, 2008).

### **4.4. Modélisation et optimisation des adsorbants**

Dans cette partie de travail, on s'est intéressé à se limiter à la présentation des plans factoriels complets et des plans de surfaces de réponses à deux niveaux, notamment, le plan de Plackett et Burmann (Matrice d'Hadamard). Ces plans présentent des caractéristiques assez, remarquables à l'introduction des éléments méthodologiques, leur simplicité et leur utilité sur le plan technique. On a fait appel aussi à l'Analyse en Composantes Principales (ACP) pour améliorer l'estimation des variables et de traiter l'étude qualitative ainsi que les corrélations entre les variables.

En fait, l'objectif de cette étude est de chercher les coefficients des facteurs (les paramètres d'estimation) ainsi que de connaître leur influence et leur interactions importantes lors de la fabrication des adsorbants. Deux principaux facteurs ont été retenus à savoir la température et le temps de calcination pour le charbon. Le rapport d'imprégnation a été ajouté pour le cas du charbon actif. On s'est intéressé également à vérifier les conditions optimales des préparations des adsorbants en maximisant les réponses tels que : le rendement massique  $R_f$  (%) et l'indice d'iode  $I_2$  (mg/g).

Le dépouillement de tel plan est avant tout une analyse de variance effectuée pour chaque réponse. Au premier pas, un modèle est établi en prenant en compte tous les facteurs et les interactions. Après un test de probabilité est un test de Fisher, seulement les facteurs et les interactions qui ne sont statistiquement significants seront supprimés.

#### **4.4.1. Modélisation du charbon (Char.)**

Les méthodes conventionnelles pour étudier l'effet de certains paramètres sur un processus sont effectuées en faisant varier un paramètre et maintenir tous les autres paramètres constants. Ensuite, la meilleure valeur obtenue par cette procédure est fixée et d'autres paramètres sont modifiés. L'inconvénient de cette procédure univariée, c'est que les meilleures conditions ne pourraient être atteintes, car les effets de l'interaction entre les paramètres sont ignorés. En outre, les méthodes classiques prennent du temps et nécessitent un grand nombre d'expériences pour déterminer les conditions optimales d'un processus.

Les inconvénients des méthodes conventionnelles peuvent être éliminés par l'étude de l'effet de tous les paramètres à l'aide de conception statistique (GOUPY J., CREIGHTON L. 2006). Il permet de mesurer les effets principaux de chaque paramètre et l'effet d'interaction entre les paramètres. L'étude de l'influence des facteurs sur la calcination des adsorbants fabriqués en appliquant le plan d'expérience a été jugée utile pour notre travail.

#### 4.4.1.1. Interprétations des résultats (Vérification des hypothèses du modèle linéaire)

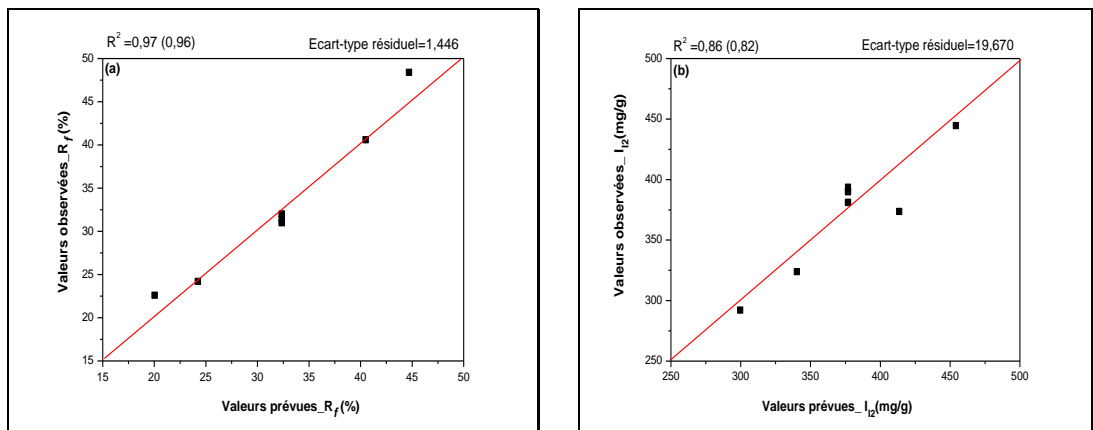
La validité du modèle mathématique choisi est représentée par une régression linéaire qui a été estimée par l'approche des points suivants : l'analyse de coefficient de détermination ( $R^2$ ), le  $R^2$  ajusté, le test de Fisher et le test de Student. La significativité des coefficients est donnée par l'analyse de variance (ANOVA) et l'analyse des résidus.

##### 4.4.1.1.1. Courbes de régressions

Les **Figures 4.8.a** et **b** montrent les valeurs observées (réelles) et prédites pour les deux réponses ; le rendement massique  $R_f$  (%) et l'indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g). Sachant que les valeurs observées sont les résultats expérimentaux et les valeurs prédites sont déterminés par des fonctions mathématiques en se rapprochant du modèle étudié. Les valeurs des réponses expérimentales (observées) et estimées (prévus) sont résumés en **Annexe-3-**

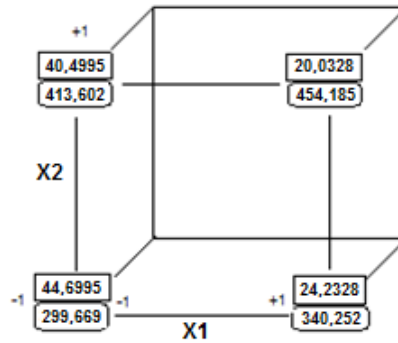
En effet, le modèle rend assez bien compte les réponses mesurées puisque les points du graphique ne s'éloignent pas trop de la première bissectrice. Le coefficient d'estimation  $R^2$  et le  $R^2$  (ajusté) vaut respectivement 0,97 et 0,96 pour la réponse rendement massique. Alors que, pour l'indice d'iode est 0,86 et 0,82. Ces valeurs sont très rapprochées entre eux.

L'erreur globale sur la réponse c.-à-d. l'écart-type résiduel est respectivement estimé à 1,446 et 19,670 pour les deux réponses. Ce qui est suffisant pour notre objectif et ce qui signifie également que le modèle est acceptable sans être parfait.



**Fig.4.8:** Valeurs observées et prévues pour le charbon  
(a) Rendement massique  $R_f$  (%) (b) Indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g)

L'ensemble d'expériences bien défini est représenté par une série de points disposés selon un ordre précis (ici aux sommets) du domaine d'étude (**Fig.4.9**). C'est une représentation géomatique qui représente une expérimentation par un ensemble de points dans un espace cartésien à 2 facteurs.



**Fig.4.9:** Points expérimentaux du rendement massique  $R_f(\%)$  et d'indice d'iode  $I_2(\text{mg/g})$

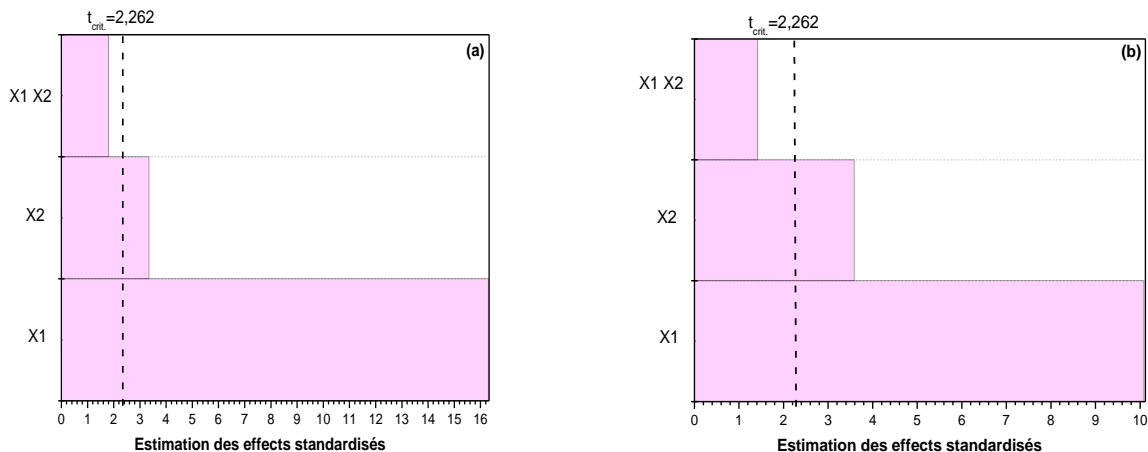
#### 4.4.1.1.2. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance indique que le modèle prend en charge la plus grande partie de l'explication des réponses mesurées (WEI Z. J., *et al.*, 2009). Le rapport des carrés moyens et le test de F-Fisher ( $F_{\text{obs.}}$ ) est de 221,466 et 105,901 pour  $R_f$  et 7441,960 et 19,233 pour  $I_2$  sont suffisants, significatifs pour notre modèle. La valeur F critique ( $F_{\text{crit}}$ ) lue sur la table de *Fisher-Snedecor* présentée en **Annexe-4-**, avec  $(p-1)=3$  et  $(n-p)=9$  degrés de liberté et un seuil de confiance égal à 95% ( $\alpha=0,05$ ), est de 3,86 pour les deux réponses (voir page 145). On remarque que, la valeur de la statistique  $F_{\text{obs.}} > F_{\text{crit.}}$ ; par conséquent, le modèle proposé est donc adéquat.

#### 4.4.1.1.3. Test de S Student (diagramme de Pareto)

Afin d'effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients  $a_i$ , le test de Student (le Rapport t) a été examiné. L'histogramme des effets des estimations (**Fig. 4.10**) montre l'effet de chaque facteur sur la calcination. Rappelons qu'un facteur est significatif à 5% ( $\alpha=5\%$ ) lorsque sa valeur de student observée expérimentalement ( $t_{\text{obs.}}$ ) en valeur absolue est supérieure ou égale à la valeur de student critique ( $t_{\text{crit.}}$ ) à un niveau de confiance égale à 95%. (C.-à-d. le rapport  $t_{\text{obs.}} > t_{\text{crit.}}$  doit être respecté, sinon il sera rejeté).

Le coefficient de Student tabulé  $t_{\text{crit.}}$  présenté en **Annexe-5-**, avec un degré de liberté : ddl = résidus  $(n-p)=9$  et un seuil de confiance de 95% est de 2,262 à savoir que **n** est le nombre des essais réalisés et **p** le nombre des coefficients du modèle (voir page 145).



**Fig.4.10:** Diagramme de Pareto des réponses par un plan factoriel complet  
(a) Rendement massique  $R_f(\%)$  (b) Indice d'iode  $I_2(\text{mg/g})$

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

Les effets et les interactions qui ne respectent pas les conditions citées ci-dessus ont été donc négligés. La **Figure 4.10** indique que la condition  $t_i > t_c$  est vérifiée pour le rendement massique  $R_f$  et l'indice d'iode  $I_{I_2}$ . Par conséquent le modèle est vérifié ; les deux facteurs  $X_1$  (T) et  $X_2$  (t) sont significatifs. Cela signifie que  $X_1$  et  $X_2$  influent sur les 2 réponses. En revanche, l'interaction  $X_1X_2$  est rejetée du modèle mathématique car, elle ne vérifié pas la condition de la probabilité ( $\text{Prob.} > |t|$ ) qui doit être inférieure à 0,05 (un seuil de confiance de 95%).

Donc, le modèle en variables codées s'écrit sous la forme générale :

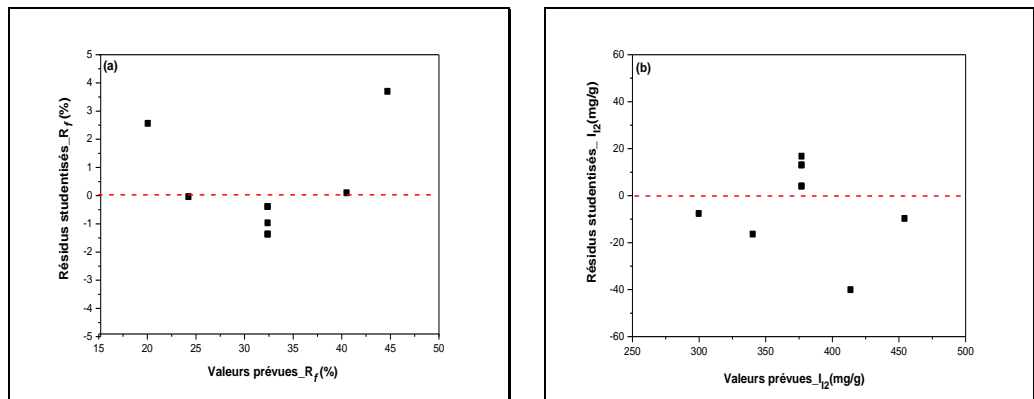
$$Y_{R_f(\%)} = 32,37 - 10,23X_1 - 2,10X_2 + 1,55X_1X_2 \quad \text{et} \quad Y_{I_{I_2}(\text{mg/g})} = 376,93 + 20,30X_1 + 57X_2 + 9,8X_1X_2$$

Le modèle est alors estimé avec les facteurs significatifs sous la forme suivante :

$$Y_{R_f(\%)} = 32,37 - 10,23X_1 - 2,10X_2 \quad \text{et} \quad Y_{I_{I_2}(\text{mg/g})} = 376,93 + 20,30X_1 + 57X_2$$

### 4.4.1.1.4. Diagramme des résidus (normalité et homoscédasticité des résidus)

L'hypothèse de normalité des résidus peut être vérifiée par un test classique de normalité comme le test de Shapiro-Wilk. Par contre, l'homoscédasticité peut quant à elle être vérifiée visuellement en représentant le nuage des résidus ( $X_i, t_i$ ), où  $t_i$  sont une normalisation des résidus (résidus studentisés). Ce nuage de point devrait se répartir uniformément de part et d'autre de l'axe des abscisses si les résidus ont bien une variance constante (**Fig.4.11**).



**Fig.4.11:** Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues des deux réponses  
(a) Rendement massique  $R_f$  (%) (b) Indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g)

### 4.4.1.1.5. Effets des facteurs

La réponse de  $R_f$  au centre du domaine d'étude est de 32,37%. L'effet du facteur température  $X_1$  est de -10,23, donc c'est un effet négatif. Cela signifie que lorsque la température augmente, le  $R_f$  mesuré diminue et passe de 32,37 à (32,37-10,23) quand on passe du centre de domaine à la moyenne des réponses des niveaux (+1) de température. Donc,  $R_f$  mesuré vaut 22,14. En revanche la réponse d'indice d'iode  $I_{I_2}$  au centre du domaine d'étude est de 376,93. L'effet du même facteur est de 20,30, donc, augmente et passe de 376,93 à (376,93 + 20,30) quand on passe du centre de domaine à la moyenne des réponses des niveaux (+1) de la température.  $I_{I_2}$  mesuré vaut 397,23. (Même observation pour le facteur temps)

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

ZHAO Y. et collaborateurs ont exprimé le volume de l'effet des facteurs par des sphères exécuté sur le logiciel d'analyse statique "Excel". Le facteur température X1 est le plus influent sur le  $R_f$  (ZHAO Y., *et al.*, 2009). La réponse diminue rapidement avec la température X1 que le facteur temps X2, cette diminution est indiquée par le signe (-) de X1. L'effet de la température est de -10,23% pour une variation de -2,1% en degré Celsius et vice versa (c.-à-d., l'effet du temps est de -2,1% pour une variation de 10,23%) (Fig.4.12). Il en résulte qu'il faut donc baisser la température et le temps de la calcination pour améliorer le rendement massique.

En revanche, pour améliorer l'indice d'iode  $I_{I_2}$ , il faut améliorer la température et le temps de la calcination car, l'effet de la température X1 est de 20,30% pour une variation de 57% en degré Celsius et vice versa (l'effet du temps est de 57% pour une variation de 20,30%).

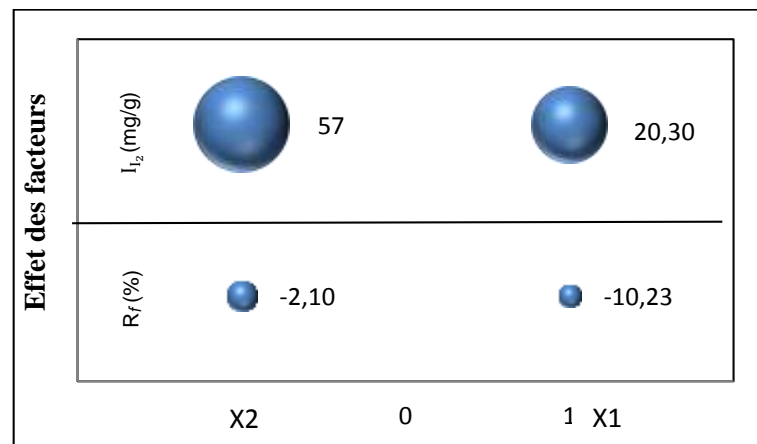
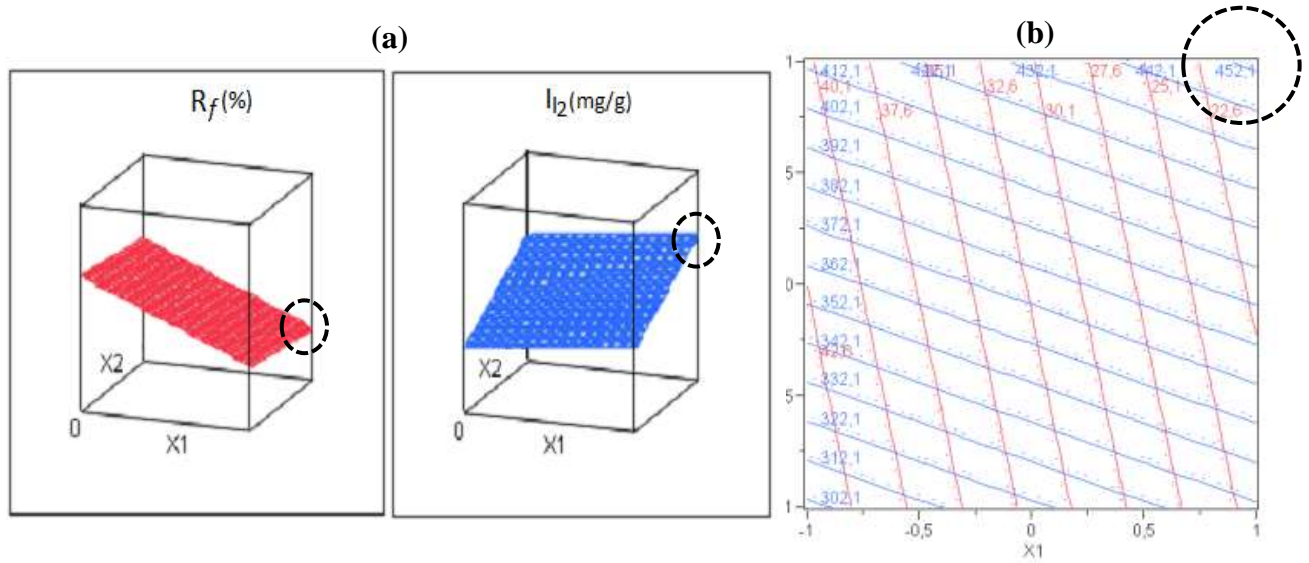


Fig.4.12: Effet des coefficients température X1 et le temps X2 sur les deux réponses

Le facteur temps X2 n'a que peu d'influence sur le  $R_f$  (-2,10). C'est un effet négatif. Cela signifie que lorsque le temps augmente,  $R_f$  diminue. Ce facteur a un effet 5 fois plus faible que le facteur température sur le  $R_f$ . Par contre, sur  $I_{I_2}$  est 2 fois plus grand que le facteur température (+20,30) contre (+57).

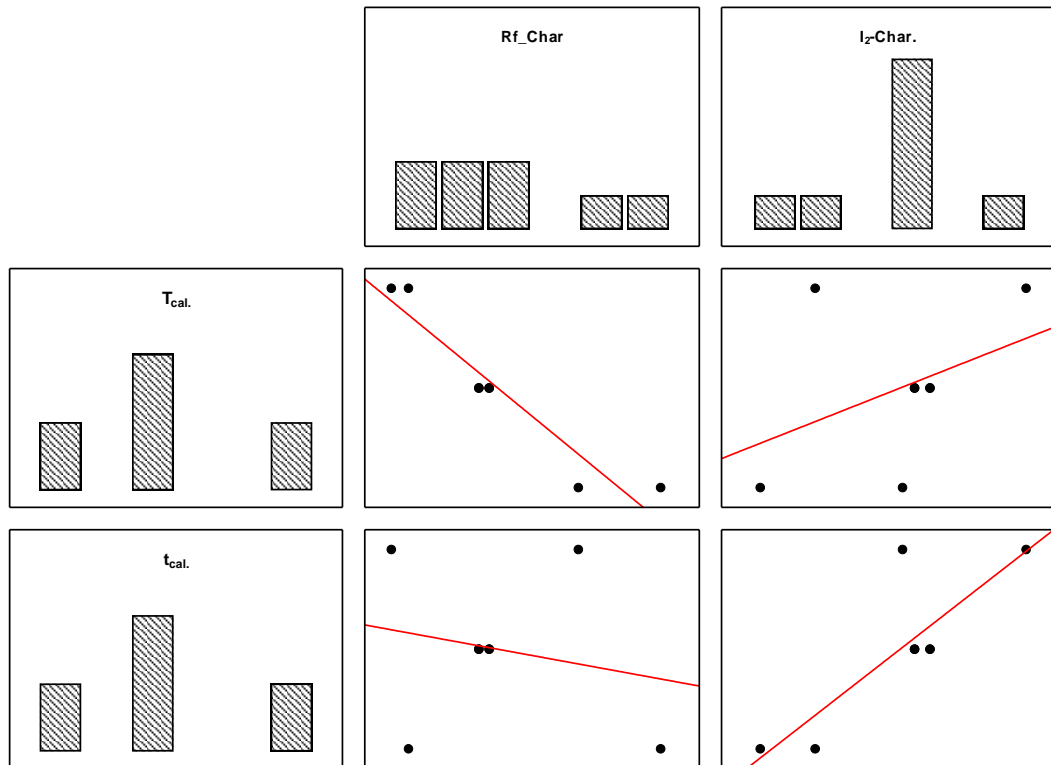
Si on veut avoir une meilleure vision du phénomène, il faut faire intervenir les deux facteurs en même temps sans en fixer un. Pour cela on fait intervenir le traceur de courbe isoréponse. La courbe isoréponse constitue une projection de la surface de réponse sur un plan horizontal. L'analyse de celle-ci montre une diminution de la réponse  $R_f$  avec une augmentation de la température et le temps de calcination jusqu'à la zone moyenne de la courbe (pour  $R_f$ ). Une augmentation net au-delà de la réponse  $I_{I_2}$  est observées (Fig.4.13.a.). Pour une vue d'ensemble des résultats, on trace les courbes iso-rendements et iso-indice d'iode  $I_{I_2}$  dans le domaine d'étude montrent l'influence de la température et le temps de calcination sur le rendement massique  $R_f$  et l'indice d'iode  $I_{I_2}$ . Les représentations des plans à trois dimensions des variations des réponses  $R_f$  et  $I_{I_2}$  en fonction de X1 et X2 sont illustrées sur la Figure 4.13.b ce qui justifié le choix du plan factoriel complet.



**Fig.4.13:** Représentation en fonction de  $X_1$  et  $X_2$  des réponses  $R_f$  et  $I_2$   
 (a) en cube (b) en isoréponses (plan horizontale)

**4.4.1.1.6. Corrélation entre les réponses et les facteurs**

La **Figure 4.14** montre les corrélations sous forme graphique entre les réponses et les facteurs du charbon. Une corrélation linéaire négative est observée pour les deux facteurs  $X_1$  (T) et  $X_2$  (t) avec la réponse  $R_f$  (%). Par contre, une corrélation linéaire positive pour la réponse  $I_2$  (mg/g). À noter qu'une absence des corrélations entre la température  $X_1$  et le temps de calcination  $X_2$  a été enregistrée.



**Fig.4.14:** Corrélation sous forme graphique entre les réponses et les facteurs du charbon

4.4.1.1.7. Profils des valeurs prévues et la Fonction désirabilité

La Figure 4.15 considère les deux réponses en même temps. Les résultats montrent que le facteur température a un effet négatif sur la réponse  $R_f$  et positif sur la réponse  $I_{I_2}$ . Quand on augmente la température, on diminue  $R_f$  et on augmente  $I_{I_2}$ . Le facteur temps a un effet peu négatif sur le  $R_f$  et un fort effet positif sur  $I_{I_2}$  c.-à-d. quand on augmente le temps, on augmente  $I_{I_2}$  et on diminue  $R_f$ . En plus quand on modifie le temps, on modifie peu le  $R_f$  mais beaucoup plus l' $I_{I_2}$ .

La figure suivante montre le profil des valeurs prévues et ne deviennent commodes et significatives que si on utilise la fonction Désirabilité. On peut chercher en tâtonnant quels sont les niveaux des deux facteurs qui permettent d'obtenir la plus haute désirabilité. Cette manipulation est très instructive car, elle montre comment se déplace le maximum d'un facteur quand on modifie le niveau d'un autre facteur.

On peut simultanément obtenir un rendement massique  $R_f=36,374\%$  et un indice d'iode  $I_{I_2}$  aux alentours de  $409,78\text{mg/g}$ . Une solution donnée par la fonction Désirabilité pour un charbon qui sera noté « Char. » et en symbole « C » :

Température de calcination : niveau  $-0,531$  (soit  $450^\circ\text{C}$ ) ;  
 Temps de calcination : niveau  $+0,969$  (soit  $30\text{min}$ ) ;

La recherche de l'optimum consiste à déterminer analytiquement les coordonnées sur le domaine expérimental étudié.

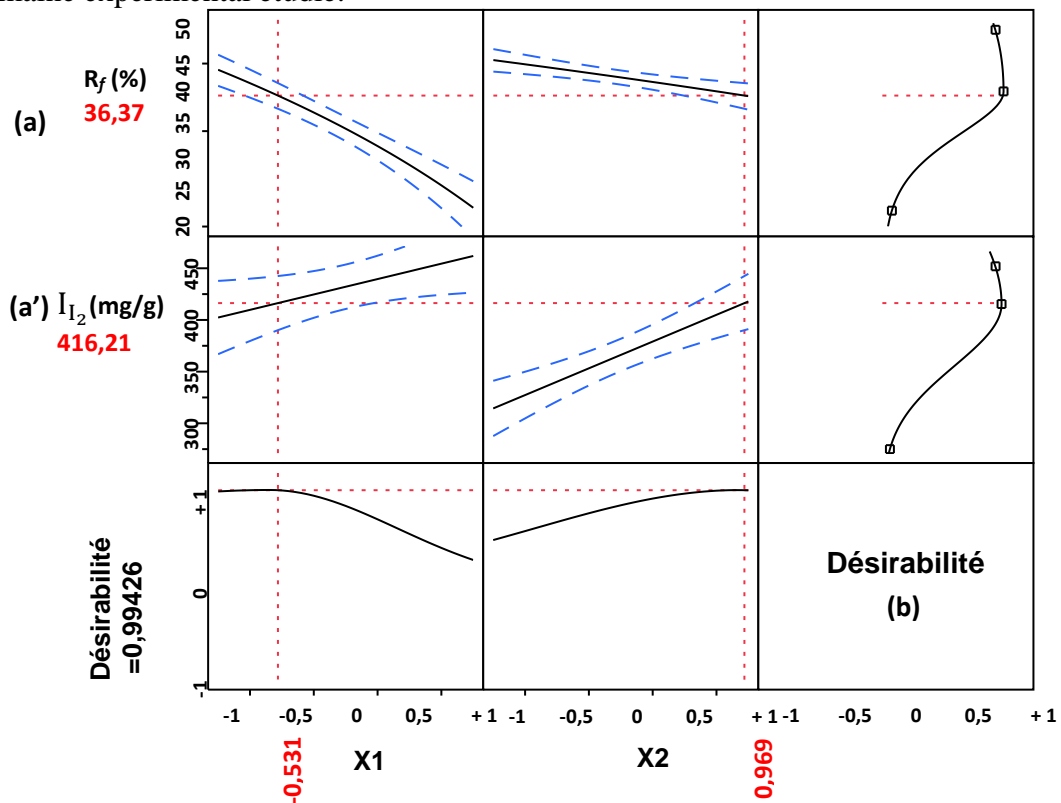


Fig.4.15: Profils des valeurs prévues pour les deux réponses (a)  $R_f$  (a')  $I_{I_2}$  (b) Profile des valeurs prévues accompagné de la fonction Désirabilité

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

Ces résultats montrent que les valeurs prévues (données par le modèle) sont en parfaite concordance avec les valeurs observées (données par l'expérimental) indiquant une parfaite corrélation pour les paramètres étudiés avec une désirabilité s'approche de 1. Sachant que la fonction Désirabilité prend des valeurs entre 0 et 1 quand la réponse s'améliore progressivement. Le **Tableau 4.2** récapitule les valeurs prévues et observées avec la fonction désirabilité. La relation entre les valeurs codées et réelles a été donnée par la relation du centré réduite (voir page 95 chapitre 2).

**Tableau 4.2:** Comparaison entre les valeurs codées et réelles accompagnée de la fonction Désirabilité

Facteur (réel)	Désirabilité (0,99426≈1)	
	T(C°)	t(min)
Facteur (modèle)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
Valeur centrée réduite maximale	- 0,531	+0,969
Valeur réelle maximale	446,950	29,690
Valeur prise de l'expérimental	<b>450,00</b>	<b>30,00</b>

### 4.4.2. Modélisation et optimisation des paramètres de charbon actif

Des études approfondies ont été menées à la fois théoriquement et expérimentalement afin de comprendre l'influence de la plupart de ces paramètres sur la préparation du charbon actif ainsi de chercher et de vérifier les conditions optimales qui maximisent le rendement massique  $R_f$ , l'indice d'iode  $I_{I_2}$ . Trois facteurs ont été retenus à savoir : le rapport R, la température de calcination T(°C), et le temps de calcination t(min). Ceci a pour but de pouvoir comparer ces résultats théorique avec ceux obtenus en pratique.

#### 4.4.2.1. Interprétation des résultats

Un modèle est établi en prenant en compte tous les facteurs et les interactions. Après un test de probabilité est un test de Fisher, seulement les facteurs et les interactions qui ne sont statistiquement pas significatifs seront supprimés.

##### 4.4.2.1.1. Courbes de régressions

Les paramètres du modèle établis sont déterminés par la régression linéaire multiple. Les valeurs des réponses expérimentales (observées) et prédites par le modèle pour les trois réponses (rendement massique  $R_f$ , taux d'activation Burn-off et indice d'iode  $I_{I_2}$ ) du charbon actif noté «C.Actif» sont représentées dans les **Figures 4.16.a,b,c**. Ces diagrammes montrent un ajustement convenable du modèle aux résultats expérimentaux. Le test statistique qui mesure la qualité de la modélisation est le coefficient de détermination  $R^2$  et le coefficient de détermination  $R^2$  ajusté. Ces valeurs sont à la fois proche de 1, ce qui indique un degré relativement élevé de corrélation entre les réponses réelles et prédites (CASIN P., 1999). Leurs coefficients de détermination  $R^2$  ( $R^2$  ajusté) pour les trois réponses ont été respectivement évalués à 0,99 (0,98), 0,99 (0,98), 0,98 (0,97). Par contre, leur écart-type résiduel est respectivement 0,6819 - 0,6819 - 21,1377.

##### 4.4.2.1.2. Analyse de la variance (ANOVA ou ANalysis Of VAriance)

Après l'estimation des effets principaux, les facteurs en interaction qui affectent le processus ont été déterminés en effectuant l'analyse de la variance (ANOVA). Elle permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse



## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

constitue aussi un test statistique (*test de Fisher-Snedecor*). Les principaux effets et les interactions de chaque modèle ayant des valeurs  $P < 0,05$  sont considérés comme potentiellement significatifs. Sur la base du rapport valeur F et valeur P, les facteurs sont statistiquement significatifs. La valeur P, définie comme étant le plus petit niveau de signification conduisant à un rejet de l'hypothèse nulle, est inférieure à 0,05.

La grandeur  $F_{crit}$  représente  $F(\alpha, p-1, n-p)$  est lue sur la table de Fisher-snedecor (**Annexe-4-**); tel que  $\alpha=0,05$ ,  $(p-1)=10$  et  $(n-p)=9$  degré de liberté et un seuil de confiance égal à 0,95%.  $F_{crit}$  est égal à 3,14. Le rapport  $F_{obs}$  pour le rendement massique  $R_f$ , le taux d'activation Burn-off et l'indice d'iode  $I_{I_2}$  est de 169,833 - 169,833 et 62,45 respectivement (voir page 145). On remarque que  $F_{obs}$  est beaucoup plus élevé par rapport à  $F_{crit}$  ( $F_{obs} > F_{crit}$ ). L'hypothèse est donc vérifiée, alors on peut dire que la régression ou le modèle est globalement significatif.

### 4.4.2.1.3. Test de s Student (diagramme de Pareto)

Une méthode qualitative simple consiste à utiliser un diagramme de Pareto pour classer "visuellement" les valeurs absolues des contrastes en importants et faibles. Le diagramme de Pareto (**Figs.4.17.a - b**) représente les estimations standardisées pour les trois réponses respectives au (rendement massique  $R_f$ , taux d'activation Burn-off) et l'indice d'iode  $I_{I_2}$  du charbon actif (C.Actif). Ces dernières nous révèlent l'existence de l'effet quadratique pour le facteur température. La nature de la surface de réponse est déterminée par les signes, notamment par l'amplitude relative des valeurs propres de la matrice du facteur température et ce pour les trois réponses.

Le coefficient de Student tabulé présenté en **Annexe -5-** et en tenant compte de la valeur du modèle  $(n-p)=9$  degré de liberté et un seuil de confiance de 95% est  $t_{crit.}=2,2622$ , on remarque que le  $t_{obs.} > t_{crit.}$  (voir page 145). Les résultats obtenus indiquant que les trois facteurs sont significatifs, cela signifie que le rapport R, la température T(°C) et le temps t(min) influent relativement sur la préparation du charbon actif.

Les valeurs des coefficients significatifs du modèle du second degré permettent d'écrire les équations de la prévision pour les trois réponses :

$$Y_{R_f} = 31,9595 - 2,122X_1 - 8,21X_2 - 1,881X_3 - 0,28X_1X_2 - 0,55X_1X_3 + 0,015X_2X_3 \\ + 0,1086364X_1^2 + 2,3586364X_2^2 + 0,1536364X_3^2 - 0,235X_1X_2X_3$$

$$Y_{Burn-off} = 68,040455 + 2,122X_1 + 8,21X_2 + 1,881X_3 + 0,28X_1X_2 + 0,55X_1X_3 - 0,015X_2X_3 - \\ 0,1086364X_1^2 - 2,3586364X_2^2 - 0,1536364X_3^2 + 0,235X_1X_2X_3$$

$$Y_{I_{I_2}} = 491,89409 + 69,85X_1 - 128,27X_2 + 30,48X_3 - 23,01875X_1X_2 - 2,38125X_1X_3 - \\ 18,25625X_2X_3 - 15,29773X_1^2 - 78,79773X_2^2 - 15,29773X_3^2 - 5,55625X_1X_2X_3$$

À noter que, les interactions  $X_1X_2$ /  $X_2X_3$ /  $X_1X_3$  sont faibles pour le  $Y_{R_f}$  et  $Y_{Burn-off}$ . On peut donc les négliger. Par contre, pour  $Y_{I_{I_2}}$  seulement  $X_1X_3$  est négligeable. Mais on constate que tous les facteurs influent sur les réponses.

Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé.

$$Y_{Rf} = 31,9595 - 2,122X_1 - 8,21X_2 - 1,881X_3 - 0,55X_1X_3 + 2,3586364X_2^2$$

$$Y_{\text{Burn-off}} = 68,040455 + 2,122X_1 + 8,21X_2 + 1,881X_3 + 0,55X_1X_3 - 2,3586364X_2^2$$

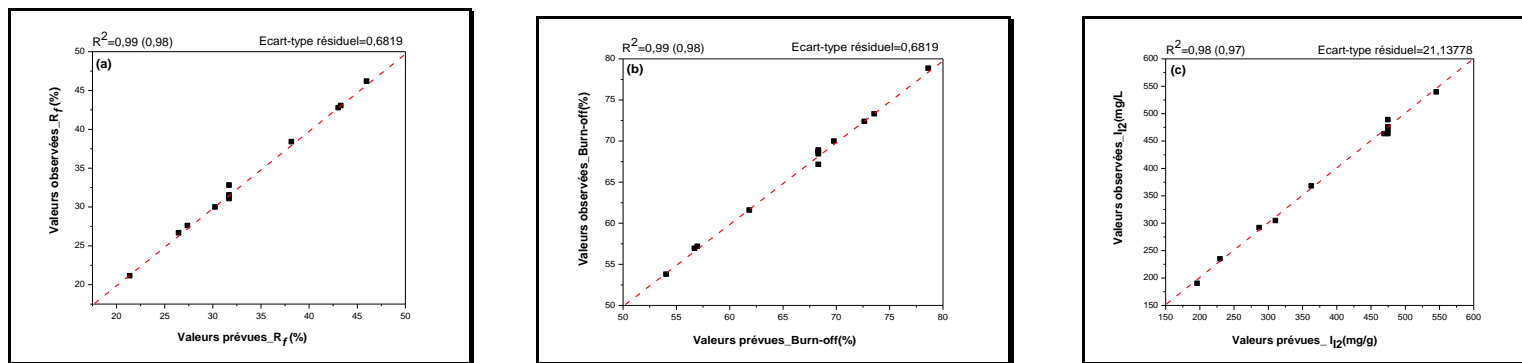
$$Y_{I_2} = 491,89409 + 69,85X_1 - 128,27X_2 + 30,48X_3 - 23,01875X_1X_2 - 18,25625X_2X_3 - 78,79773X_2^2$$

Une valeur élevée de l'effet de  $X_2$  (T) signifie que la réponse varie rapidement lorsqu'on se déplace le long de  $X_2$  (T). De plus, l'effet  $X_3$  (t) est plus faible que celui de  $X_1$  (R) et  $X_2$  (T), cela signifie que la réponse varie lentement avec la variable  $X_3$  (t). Il faut noter que l'effet linéaire de la variable  $X_2$  (T) est presque trois fois plus grand que son effet quadratique (TURAN G. N., *et al.*, 2011).

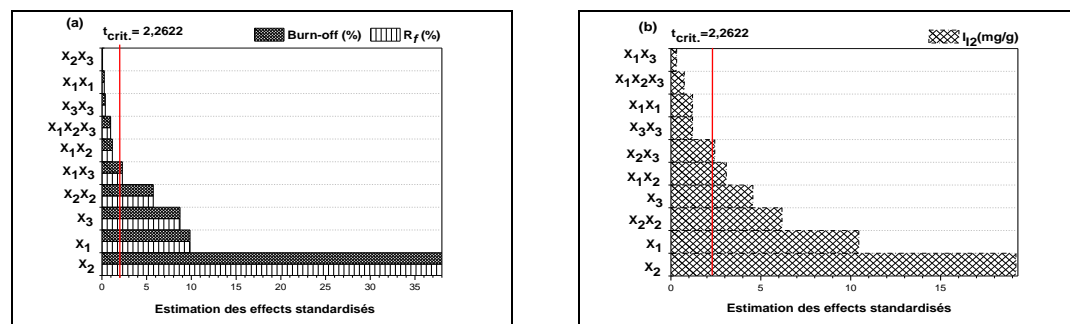
Les **Figures 4.18 a, b, c** montrent la probabilité normale et résidus de Student pour les trois réponses  $Y_{Rf}$ ,  $Y_{\text{Burn-off}}$  et  $Y_{I_2}$  du charbon actif. Les résidus ont montré à quel point le modèle satisfait les hypothèses de la variance où les résidus studentisés mesurés le nombre d'écart types, qui séparent les valeurs réelles et prédites (CHEN J. P., *et al.*, 2003).

En effet, le **Tableau 4.3** présente l'analyse de la variance du modèle général (degrés de liberté, la somme des carrés (SS), carrés moyens, valeurs de Fisher et de Student observées et critiques). L'examen de coefficient de détermination  $R^2$  et le coefficient de détermination ajusté  $R^2_{(\text{Adjusté})}$  nous indique la bonne qualité d'ajustement des modèles. La somme des carrés due aux résidus (c.-à-d. à l'erreur d'ajustement) à l'erreur est très faible devant la somme des carrés totale. Ceci indique que le modèle semble être bien ajusté.

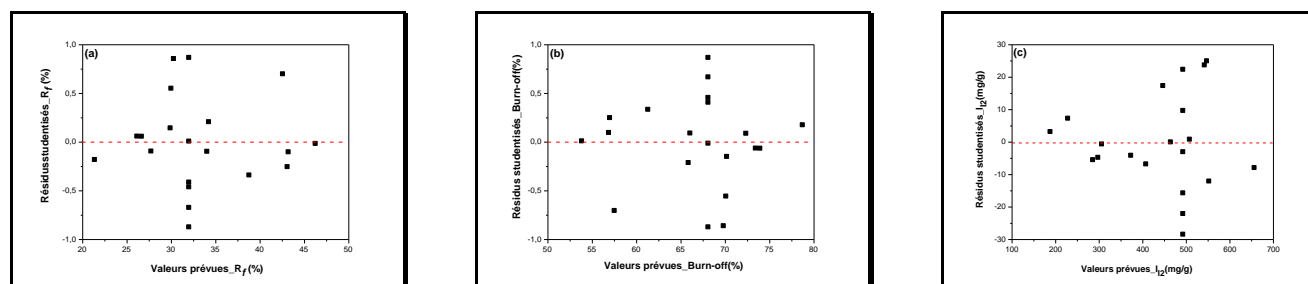
Les différents résidus peuvent une nouvelle fois être représentés sous forme graphique (**Fig.4.18**). La plus grande erreur d'ajustement commise (de l'ordre de 30 pour une réponse observée de 463,550 mg/g correspond à l'une des expériences notée (000) pour une valeur prédite de l'indice d'iode  $I_{I_2}$  égale à 491,894 mg/g (annexe -6-).



**Fig.4.16:** Valeurs observées et prévues pour le charbon actif  
 (a) Rendement massique  $R_f$  (%) (b) Burn-off(%) (c) Indice d'iode  $I_2$  (mg/g)



**Fig.4.17:** Diagramme de Pareto des réponses pour le charbon actif  
 (a) Rendement massique  $R_f$  (%) et Burn-off(%) (b) Indice d'iode  $I_2$  (mg/g)



**Fig.4.18:** Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues  
 (a) Rendement massique  $R_f$  (%) (b) Burn-off(%) (c) Indice d'iode  $I_2$  (mg/g)

Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

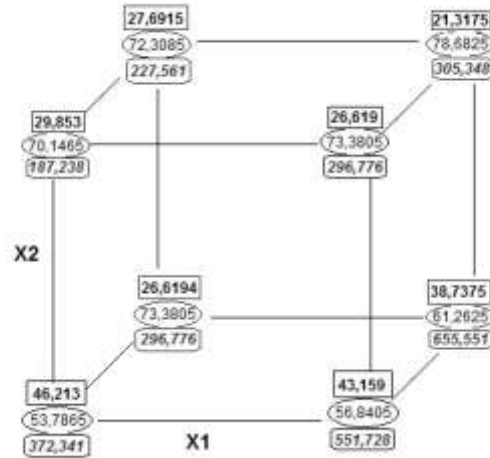
**Tableau 4.3:** Analyse de la variance (ANOVA) des réponses  $Y_{Rf}$ ,  $Y_{\text{Burn-off}}$  et  $Y_{I_2}$  des adsorbants

Les réponses	Charbon (Char.)		Charbon actif (C.Actif)		
	Rendement massique $R_f$ (%)	Indice d'iode $I_2$ (mg/g)	Rendement massique $R_f$ (%)	Taux d'activation Burn-off (%)	Indice d'iode $I_2$ (mg/g)
Formules de prévisions des réponses	$Y_{Rf(\%)} = 32,37 - 10,23X_1 - 2,10X_2$	$Y_{I_2(\text{mg/g})} = 376,93 + 20,30X_1 + 57X_2$	$Y_{Rf(\%)} = 31,9595 - 2,122X_1 - 8,21X_2 - 1,881X_3 - 0,55X_1X_3 + 2,3586364 X_2^2$	$Y_{\text{Burn-off}(\%)} = 68,040455 + 2,122X_1 + 8,21X_2 + 1,881X_3 + 0,55X_1X_3 - 2,3586364X_2^2$	$Y_{I_2(\text{mg/g})} = 491,89409 + 69,85X_1 - 128,27X_2 + 30,48X_3 - 23,01875X_1X_2 - 18,25625X_2X_3 - 78,79773X_2^2$
$R^2$	0,972452	0,865068	0,994729	0,994729	0,985795
$R^2$ (Adjusté)	0,963269	0,820091	0,988872	0,988872	0,970012
SS modèle	664,39667	22325,877	789,74689	789,74689	279064,87
dl modèle (p-1)	3	3	10	10	10
SS totale	683,21791	25808,233	793,932	793,932	283086,13
Ecart-type résiduaire	1,446115	19,6705	0,681918	0,681918	21,13778
dl résidus (n-p)	9	9	9	9	9
SS rrésidus	18,82124	2482,356	4,18511	4,18511	4021,25
F(obs.)	105,9011	19,2334	169,8334	169,8334	62,457
F(cri.)	3,86	3,86	3,14	3,14	3,14
t(cri.) (n-p)	2,2622	2,2622	2,2622	2,2622	2,2622
Moyenne	32,36615	376,9269	33,27	66,73	437,1975
dl total (n-1)	12	12	19	19	19
Somme pondérées	13	13	20	20	20
Carré moyen (modèle)	221,466	7441,96	78,9747	78,9747	27906,5
Carré moyen (résidus)	2,091	386,93	0,4650	0,4650	446,8

n: nombre des essais réalisés p: nombre des coefficients

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

L'ensemble d'expériences illustre une représentation géométrique qui représente une série de points disposés selon un ordre précis (ici aux sommets) du domaine d'étude (**Fig.4.19**) dans un espace cartésien à 2 facteurs. C'est une expérimentation par un ensemble de points (VENUGOPALAN R., *et al.*, 2006).



**Fig.4.19:** Diagramme en cube exprimant les points expérimentaux des trois réponses à 2 facteurs

### 4.4.2.1.4. Effet des interactions

Les diagrammes d'interaction sur la réponse indice d'iode  $I_{I_2}$  pour le charbon actif (**Figs.4.20.a.b.c**) ont montré que le facteur  $X_1$  (R) interagit fortement avec le facteur  $X_2$  (T) indiquant une influence prédominante pendant la calcination. L'interaction  $X_1X_2$  (RT) est de -23,018, cela signifie que l'effet de  $X_1$  (R) est très élevé quand  $X_2$  (T) est petit. L'interaction  $X_2X_3$  (Tt) à un moitié d'effet, on peut dire alors que ces interactions sont statistiquement significatives).

Le profil des interactions qui ne présente pas des droites parallèles indique que ces interactions ne sont pas négligeables ou qu'il y a une interaction significative comme le cas de l'interaction  $X_1X_3$  (Rt) (**Fig.4.20-a,b**).

Il est intéressant de tracer les courbes isoréponses pour prévoir graphiquement les réponses (GOSWAMI D., *et al.*, 2009; GU F., *et al.*, 2009). (**Fig.4.21**).

Le **Tableau 4.4** regroupe les réponses: le rendement massique  $R_f$  (%), le Burn-off(%), l'indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) et la porosité  $\epsilon$  (%) à différent rapport d'imprégnation (R).

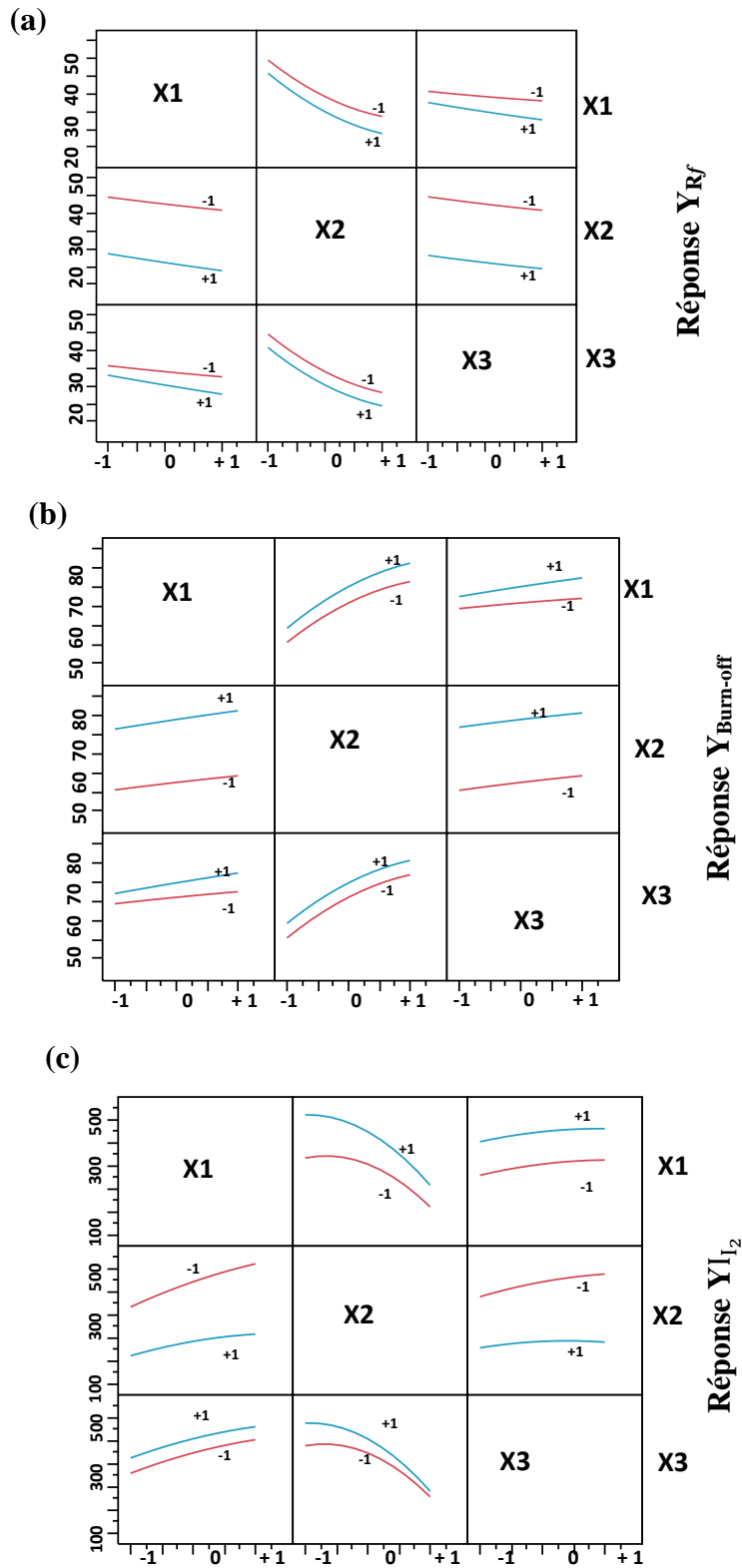


Fig.4.20 : Profil des interactions sur les réponses  $Y_{Rf}$ ,  $Y_{Burn-off}$  et  $Y_{I_{12}}$

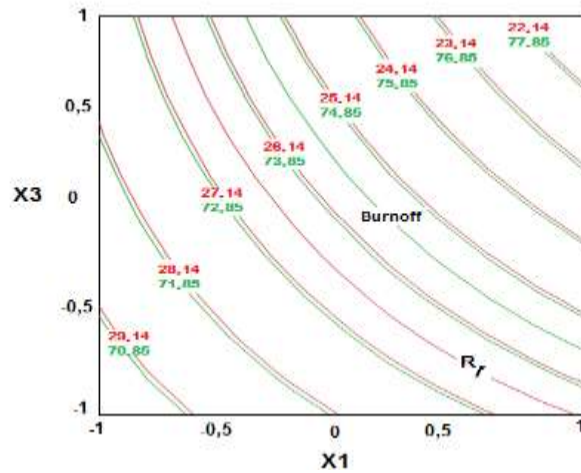


Fig.4.21: Représentation en isoréponses pour les deux réponses (plan horizontale)  $R_f$  et Burn-off en fonction de  $X_1$  et  $X_2$

On constate effectivement que les plus fortes valeurs d'indice d'iode  $I_2$  sont obtenues pour les valeurs de température ( $X_2$ ) les plus petites et le temps ( $X_1$ ) et ( $X_3$ ) les plus élevés (Fig.4.22-a,b).

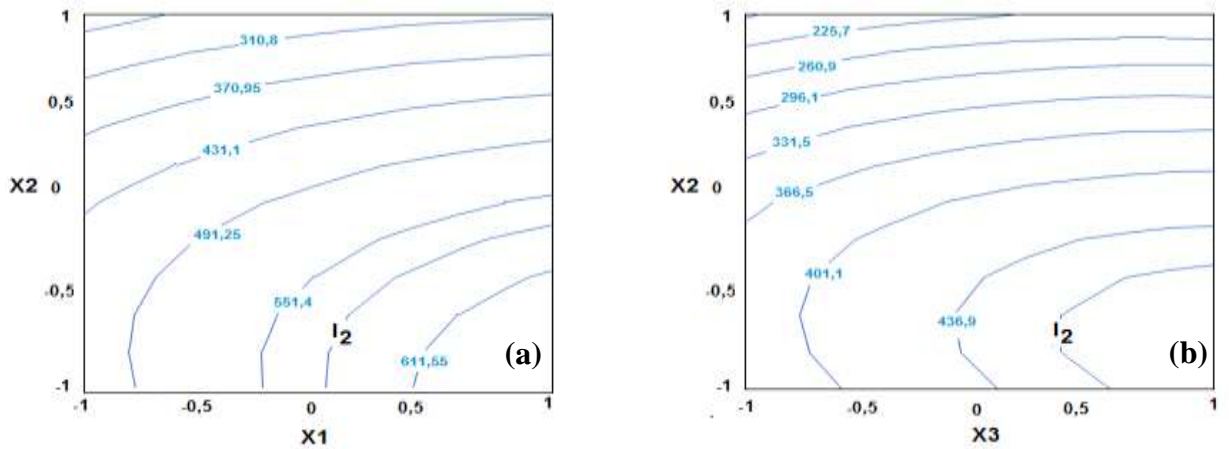


Fig.4.22: Représentation en isoréponses pour  $I_2$  (a) en fonction de  $X_1$  et  $X_2$  et (b) en fonction de  $X_2$  et  $X_3$

La valeur de la réponse d'indice d'iode  $I_2$  correspond au point optimal égal donc à 304,8mg/g lorsque  $X_1= 1$  et  $X_2= 1$  qui correspondant aux valeurs réelles  $T= 600^\circ\text{C}$  et  $t= 30\text{min}$ . Il est bon de signaler que le modèle obtenu ne peut être utilisé qu'à l'intérieur du domaine d'étude (voir annexe 6).

Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

**Tableau 4.4:** Effet du rapport d'imprégnation R par l'acide ortho-phosphorique d'un charbon actif (C.Actif) préparé à  $T_{cal.}= 450^{\circ}C$ ,  
 $t_{cal.}=30min$  et  $T_{chauf.}=100^{\circ}C$

Rapport (valeur réelle) $T=450^{\circ}C$ , $t=30min$	Rapport (centrée réduite) $X2= -0.5$ et $X3=1$	Rf (%)		Burn-off(%)		$I_{L_2}$ (mg/g)		Porosité ( $\epsilon$ ) (%) Exp. (Obs.)
		Exp.(Obs.)	Théo.(Préd.)	Exp.(Obs.)	Théo.(Préd.)	Exp.(Obs.)	Théo.(Préd.)	
0	-1,66	37,96	-	-	-	406,40	-	29,30
1	-1	37,40	29,520	62,60	70,480	412,75	406,798	30,01
2	-0,33	34,00	25,578	66,00	74,421	444,50	542,819	30,87
2,5	0	34,50	24,560	65,50	75,440	685,80	578,644	34,39
3	0,33	33,60	24,149	66,40	75,850	673,10	593,897	31,93
3,5	0,66	33,90	24,348	66,10	75,651	654,05	588,577	31,02
4	1	34,00	25,190	66,00	74,810	635,00	561,579	30,73
5	1,66	33,24	-	66,76	-	552,45	-	29,53



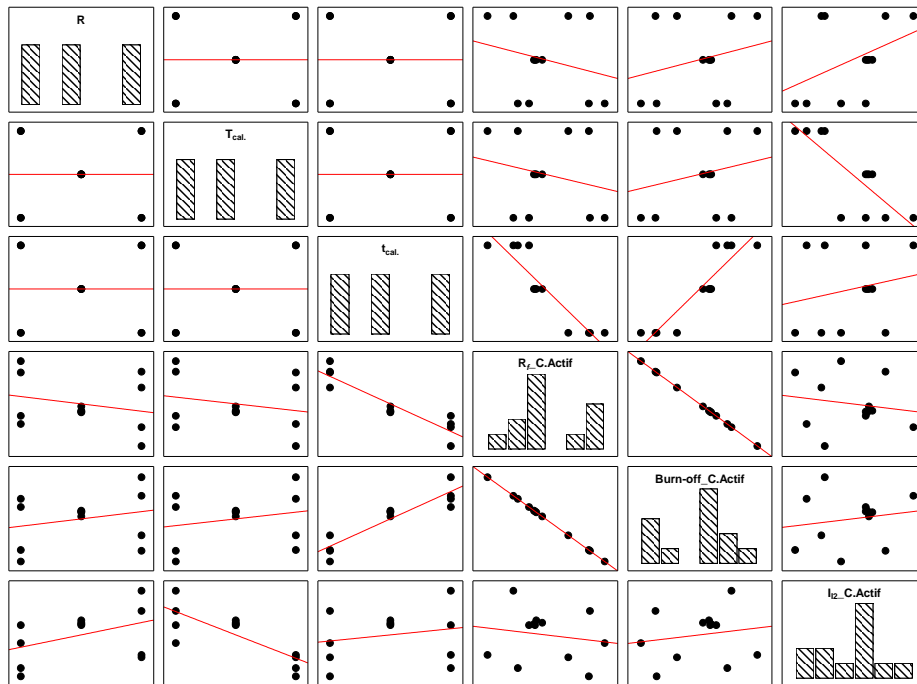
**4.4.2.1.5. Effet de l'imprégnation**

Rappelons que le rapport entre la masse d'adsorbant et la masse adsorbée d'un même composé peut varier de 0,5 à 1,5 et/ou de 1 à 3 selon le charbon utilisé (BACCAR R., *et al.*, 2009). Dans notre étude, le rapport était varié de 1 à 5 et ce dans le but de mieux détecter le meilleur rapport d'imprégnation.

**4.4.2.1.6. Corrélation entre les réponses et les facteurs du charbon actif**

La corrélation entre les réponses et les facteurs du charbon actif X1, X2, et X3 traduit par R, T<sub>cal.</sub> et t<sub>cal.</sub> est très lisible sur la **Figure 4.23**. Cette figure est intéressante car, nous permet d'identifier et de confirmer l'influence des facteurs sur les réponses étudiées à savoir : Y<sub>Rf</sub>(%), Y<sub>Burn-off</sub>(%) et YI<sub>I<sub>2</sub></sub>(mg/g). Les corrélations linéaires sont mises en évidence par une droite de régression lorsqu'elles sont statistiquement prouvées. On montre que :

- ✓ Absence des corrélations entre les 3 facteurs (R, T<sub>cal.</sub> et t<sub>cal.</sub>)
- ✓ Les facteurs R, T<sub>cal.</sub> et t<sub>cal.</sub> sont négativement corrélés avec R<sub>f</sub>\_C.Actif et positivement avec Burn-off\_C.Actif.
- ✓ Le R<sub>f</sub>\_ C.Actif dépend du Burn-off\_C.Actif (tous les points sont sur la diagonale) ce qui nous prouve qu'il y a une forte corrélation c.-à-d. (R<sub>f</sub> + Burn-off)=100%.
- ✓ Les facteurs R et t<sub>cal.</sub> sont positivement corrélés avec I<sub>I<sub>2</sub></sub>\_C.Actif. Ce dernier est négativement corrélé avec T<sub>cal.</sub>



**Fig.4.23:** Corrélation sous forme graphique entre les réponses et les facteurs du charbon actif

**4.4.2.1.7. Optimisation de la fonction Désirabilité pour le charbon actif**

L'intérêt de cette fonction est de pouvoir l'utiliser pour plusieurs réponses à la fois. Il est ainsi possible de trouver le meilleur compromis lorsque des contraintes pèsent sur chacune des réponses. La **Figure 4.24** montre l'utilité graphique via l'optimisation de la fonction Désirabilité pour le charbon actif.

Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

On peut obtenir simultanément un rendement massique  $R_f = 34,84\%$ , Burn-off =  $65,15\%$  et indice d'iode  $I_{I_2}$  aux alentours de  $561,80\text{mg/g}$  avec une Désirabilité de  $0,99$  qui est très proche de 1. Donc, le meilleur compromis est obtenu pour la plus forte valeur de la Désirabilité globale. Une solution donnée par la fonction Désirabilité est:

- ✓ Rapport d'imprégnation R (X1): niveau 0,01 (soit 2,515);
- ✓ Température de calcination T(X2): niveau -0,495 (soit  $450,5^\circ\text{C}$ );
- ✓ Temps de calcination t(X3): niveau +1 (soit 30min);

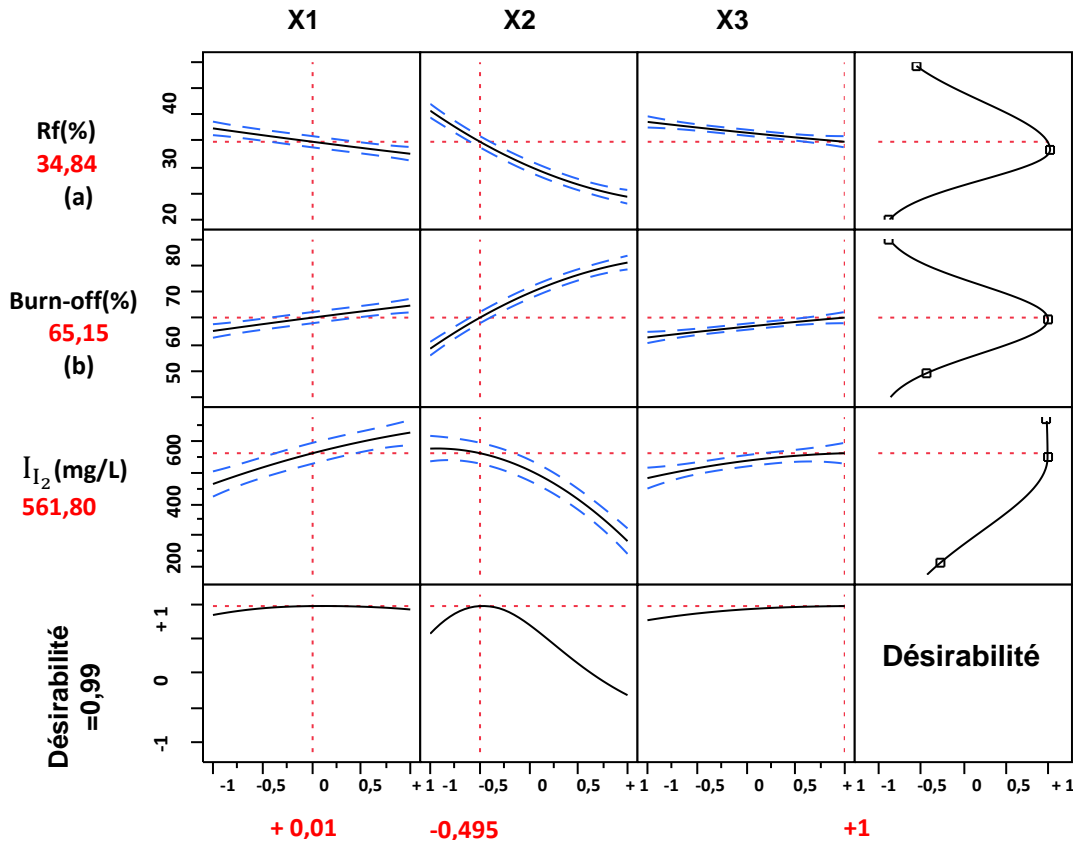


Fig.4.24 : Optimisation des conditions de la fabrication du charbon actif pour les trois réponses par la fonction Désirabilité

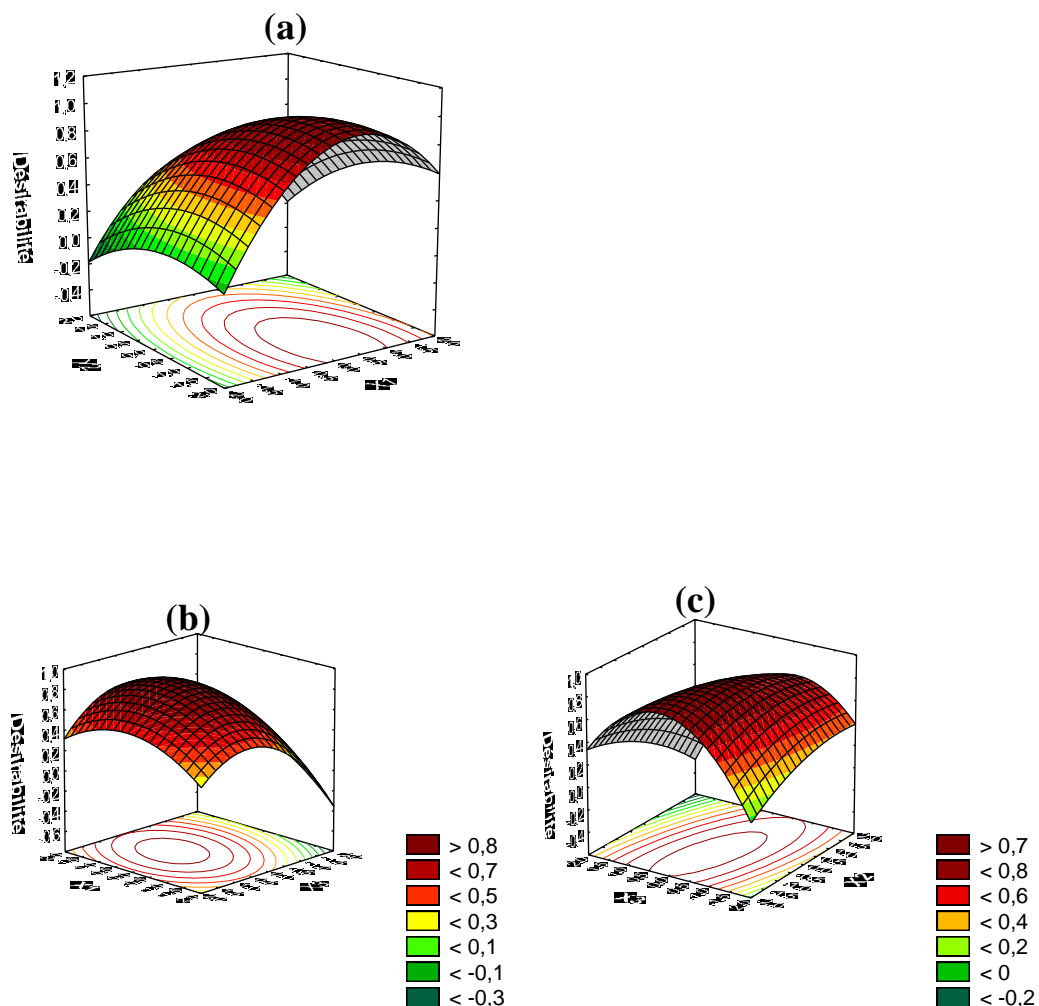
La colonne située à l'extrême droite représente la fonction Désirabilité pour les trois réponses. La dernière ligne du graphique représente les coupes de la surface de réponse de la désirabilité pour les niveaux affichés de chacun des trois facteurs. Un maximum au centre du domaine d'étude pour X2 a été observé. La figure (a) favorise les faibles valeurs de la réponse du rendement massique par contre la figure (b) représente la réponse du Burn-off dont les fortes valeurs.

Le **Tableau 4.5** récapitule les valeurs prévues et observées avec la fonction Désirabilité. Ces résultats montrent que les valeurs prévues (données par le modèle) sont en parfaite concordance avec les valeurs observées (données par la pratique), indiquant une parfaite corrélation pour les paramètres étudiés.

**Tableau 4.5 :** Comparaison entre les valeurs codées et courantes accompagnée de la fonction Désirabilité

Facteur (Réal)	Désirabilité (0,99)		
	R	T(°C)	t(min)
Facteur (modèle)	X1	X2	X3
Valeur centrée réduite maximale (codées)	0,010	-0,495	+1
Valeur réelle maximale (courante)	2,515	450,50	30
Valeur prise de l'expérimental	<b>2,500</b>	<b>450,00</b>	<b>30,00</b>

Si on veut avoir une meilleure vision du phénomène, il faut faire intervenir les deux facteurs en même temps sans en fixer un. Pour cela on fait intervenir le traceur de la courbe isoréponse. La représentation spatiale de la désirabilité avec les courbes d'isoréponses sont données sur la **Figure 4.25**.



**Fig.4.25:** Représentation de la courbe de la Désirabilité avec les courbes isoréponses du charbon actif (a) en fonction de X1X2, (b) en fonction de X1X3, (c) en fonction de X2 X3

### 4.4.3. Analyse en Composantes Principales (ACP)

La Figure 4.26 présente l'Analyse en Composantes Principales (ACP) utilisée comme une approche statistique. Sur le facteur 1 avec l'inertie de 81,37% est défini: la température ( $T_{cal.}$ ) de calcination, le temps de calcination ( $t_{cal.}$ ), le  $R_f\_Char.$ , le  $R_f\_C.Actif$ , l' $I_{I_2\_Char.}$  et l' $I_{I_2\_C.Actif}$ . En fait,  $T_{cal.}$ ,  $t_{cal.}$  sont positivement corrélés avec  $I_{I_2\_Char.}$  et  $I_{I_2\_C.Actif}$ , ce qui traduit que l'indice d'iode augmente avec l'augmentation de la température de calcination, cette dernière lui procure des pores plus larges. Ce qui fait augmenter le pouvoir adsorbant. Cette adsorption est interprétée par le dosage d' $I_2$  qui représente la matière organique décomposée. Par conséquent, on peut dire qu'au cours de la calcination, le facteur  $T_{cal.}$  et  $t_{cal.}$  agissent positivement sur le traitement.

Par ailleurs, le rendement massique des adsorbants  $R_f\_Char.$  et  $R_f\_C.Actif$  sont négativement corrélés avec  $T_{cal.}$  et  $t_{cal.}$ . A chaque fois que nous augmentons la température avec le temps du traitement, la masse de la matière carbonée diminue progressivement. On dit que la température et le temps joue un rôle très important dans l'étape de la calcination et l'activation. En revanche, aucune variable n'est définie sur le facteur F2 qui porte une faible inertie égale à 17,08%.

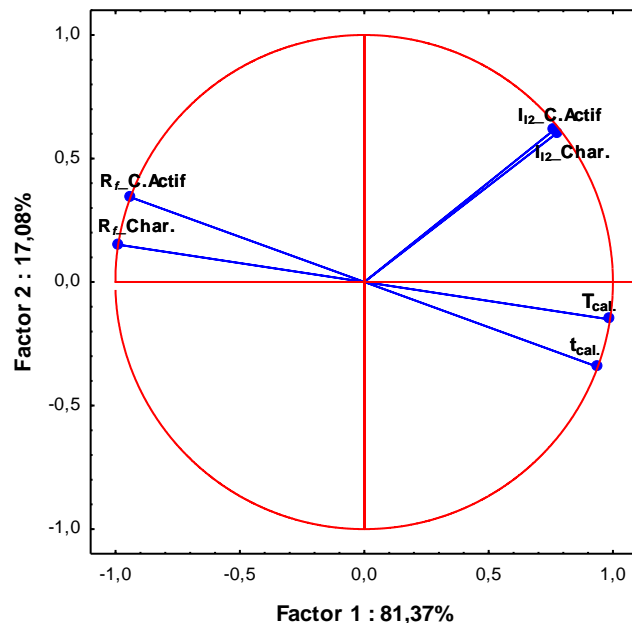
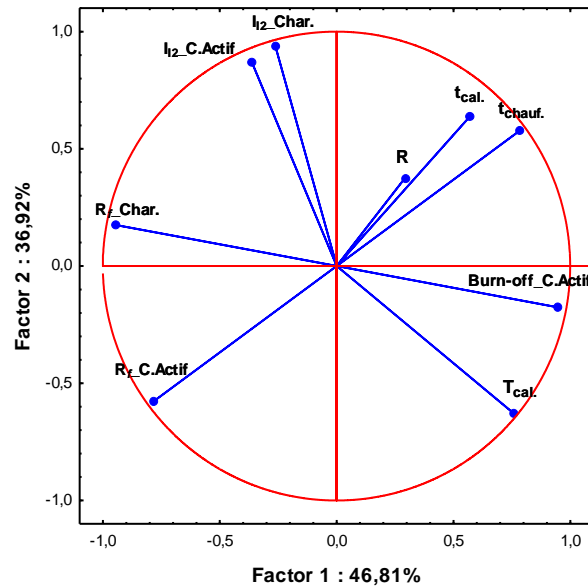


Fig.4.26: Cercle des corrélations entre variables: inertie (F1=81,37% et F2= 17,08%)

L'analyse en composantes principales de la Figure 4.27, nous renseigne que sur le facteur 1 (inertie = 46,81%) est défini; la température  $T_{cal.}$ , le temps de chauffe ( $t_{chauf.}$ ), le  $Burn-off\_C.Actif$ , le  $R_f\_Char.$  et le  $R_f\_C.Actif$ . La température et le temps de chauffe sont négativement corrélés avec  $R_f\_C.Actif$  et  $R_f\_Char.$ . Ce qui sous-entend que quand la température de calcination et le temps de chauffe augmentent, la perte de masse est considérable. En plus, le  $t_{chauf.}$  et le  $Burn-off\_C.Actif$  sont positivement corrélés c.-à-d. plus la durée d'activation augmente plus le  $Burn-off\_C.Actif$  augmente, ce qui vérifie l'hypothèse. Par ailleurs, le temps de chauffe et le temps de calcination jouent un rôle très important dans l'étape d'activation. De plus, le  $Burn-off\_C.Actif$  et le  $R_f\_C.Actif$  sont négativement corrélés, ce qui veut dire que quand la perte de masse est petite, le  $Burn-off$  est grand et vice-versa.

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé



**Fig.4.27:** Cercle des corrélations entre variables: inertie (F1=46,81% et F2= 36,92%)

$I_{I_2\_Char.}$  et  $I_{I_2\_C.Actif}$  et temps de calcination ( $t_{cal.}$ ) sont définis sur le facteur F2 avec une faible inertie (36,92%). Ils sont positivement corrélés c.-à-d. plus le temps de calcination accroît plus l'adsorption en  $I_2$  augmente. Par conséquent, fait augmenter le pouvoir adsorbant. Ainsi, ces facteurs agissent positivement sur le traitement. Notons que cette projection montre aussi que le rapport d'imprégnation (R) ne participe pas à ce plan (projection sur axes F1 et F2).

La **Figure.4.28** et sur le facteur F1, est défini, avec l'inertie 88,75%; le temps de chauffe ( $t_{chauf.}$ ), le rapport d'imprégnation (R), le  $R_f\_C.Actif$ , le  $Burn-off\_C.Actif$ , l' $I_{I_2\_C.Actif}$  et la porosité. D'après cette ACP, nous remarquons que les variables telles que: la porosité, le  $t_{chauf.}$ , l' $I_{I_2\_C.Actif}$  et le rapport d'imprégnation (R), sont positivement corrélés entre eux et qui sont corrélés de même avec le  $Burn-off\_C.Actif$ . Au cours de l'activation, le facteur  $t_{chauf.}$  et R agissent positivement sur le traitement. À chaque fois que nous augmentons ces deux facteurs l' $I_{I_2\_C.Actif}$ , le  $Burn-off\_C.Actif$  et la porosité augmentent progressivement. On peut dire alors que le temps de chauffe joue un rôle très important dans l'étape d'activation chimique de la matière carbonée.

De ce fait, on peut conclure que, ce traitement est efficace en fonction du temps de chauffe en présence d'agent activant comme l'acide ortho-phosphorique. Par contre, le temps de chauffe, le rapport d'imprégnation, le  $Burn-off\_C.Actif$ , l' $I_{I_2\_C.Actif}$  et la porosité sont négativement corrélés avec le  $R_f\_C.Actif$ . Ce qui signifie que plus le temps de chauffe et le rapport d'imprégnation augmentent plus le  $R_f\_C.Actif$  diminue au cours de l'activation chimique. De plus, il y a une forte corrélation négative entre le  $R_f\_C.Actif$  et le  $Burn-off\_C.Actif$ , ceci est bien illustré sur la figure de corrélation.

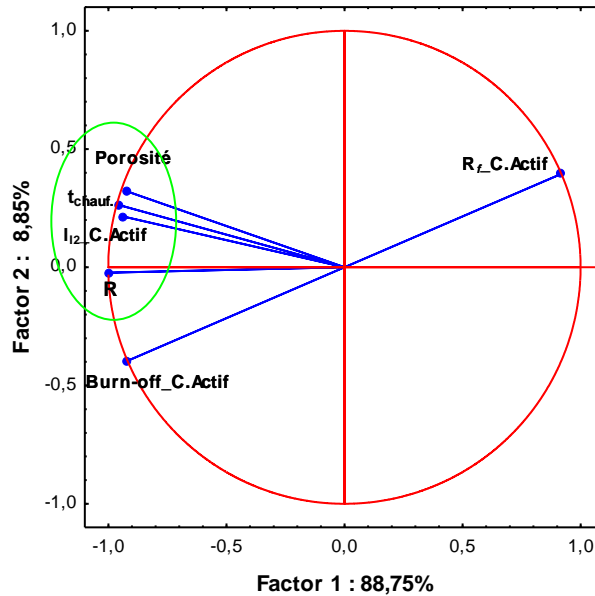


Fig.4.28: Cercle des corrélations entre variables: inertie (F1=88,75% et F2= 8,85%)

## 4.5. Ferrofluides

De nouveaux matériaux magnétiques ont reçu une attention considérable surtout dans les études de matériaux composites, biomédicaux et dans les domaines techniques. Les ferrofluides sont considérés comme des dispersions stables de particules magnétiques et se comportent comme des liquides possédant des nanoparticules paramagnétiques à propriétés magnétiques avec différents types de champs ferromagnétiques. Ces ferrofluides ont fait l'objet de diverses études de recherche en raison de leurs applications diversifiées (GUBIN S. P., *et al.*, 2005; LIN C. L., *et al.*, 2005; TARTAJ P., *et al.*, 2003). Cependant, peu d'études ont appliqué des méthodes statistiques et méthodologiques.

### 4.5.1. Modélisation des adsorbants à propriétés ferromagnétiques

Des séries de test ont été effectuées afin d'obtenir un bon charbon actif possédant des propriétés ferromagnétiques. Pour cela on a réalisé un plan de criblage "Plackett et Burman" qui correspond à  $\frac{1}{8}$  du plan complet donc à 8 essais au lieu de 32 (KALIL S. J., *et al.*, 2000). Ce plan permet notamment d'évaluer la pertinence du modèle du premier degré ainsi de sélectionner les facteurs les plus influençant pour éventuellement réaliser ensuite un plan du second degré. Par conséquent, un aperçu détaillé du modèle a été élaboré afin de fixer les facteurs influençant, intéressant et optimaux plutôt que sur la modélisation des réponses (HANCCO V., *et al.*, 2011; SERGENT M., *et al.*, 2009).

De plus, ce plan est très utile lorsqu'il y a beaucoup de facteurs à examiner et lorsqu'on est sûr que peu d'entre eux influent sur la réponse. Néanmoins, ce plan d'expérience n'est pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car, il ne permet jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié.

#### 4.5.1.1. Objectif de l'étude

L'objectif de plan de criblage (screening), par la matrice d'Hadamard était de rechercher et de déterminer, dans notre travail, les principaux facteurs influents sans évaluer les interactions sur le taux de séparation magnétique TSM(%) et l'indice d'iode  $I_{12}$  (mg/g) via

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

la synthèse de Ferrite/charbon actif. Les facteurs étudiés sont: le champ magnétique ( $B_{\text{champ}}$ ), la masse du charbon actif ( $M_{\text{char.}}$ ), la masse du tensioactif ( $M_{\text{surf.}}$ ), le rapport  $R_{[\text{HCl}/\text{Fe}]}$ , le temps d'agitation ( $t_{\text{agit.}}$ ) le temps d'ultra-son ( $t_{\text{ultra-son}}$ ) et le temps de séjours ( $t_{\text{séj.}}$ ).

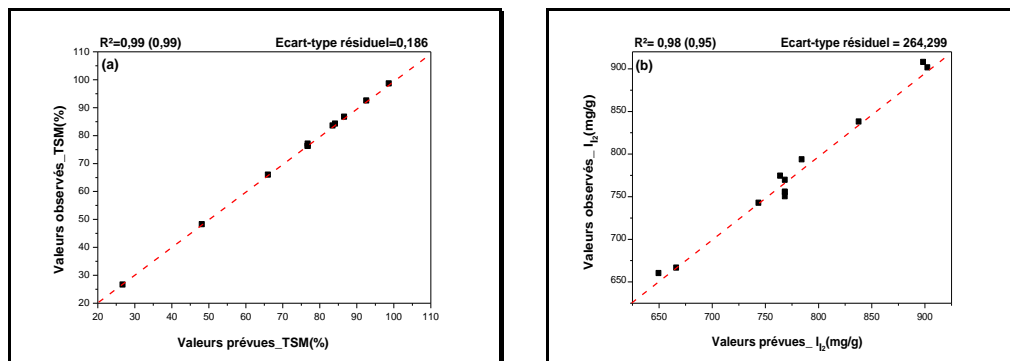
### 4.5.2. Interprétations des résultats du Ferrite/Charbon Actif (symbole Fer.C.Actif)

Une communication des résultats de Plan de Plackett et Burman sous forme graphique favorise et facilite l'interprétation des informations obtenues. Les résultats numériques sont enregistrés dans les tableaux (**Annexes 8-10**) qui présentent respectivement les valeurs observées et prévues, l'effet des estimations, les coefficients de régression, l'analyse de la variance ANOVA pour les réponses : Taux de Séparation Magnétique TSM(%) et indice d'iode  $I_{I_2}$ (mg/g) du Ferrite/Charbon Actif noté (Fer.C.Actif).

#### 4.5.2.1. Analyse graphique du modèle

##### 4.5.2.1.1. Courbe de régression

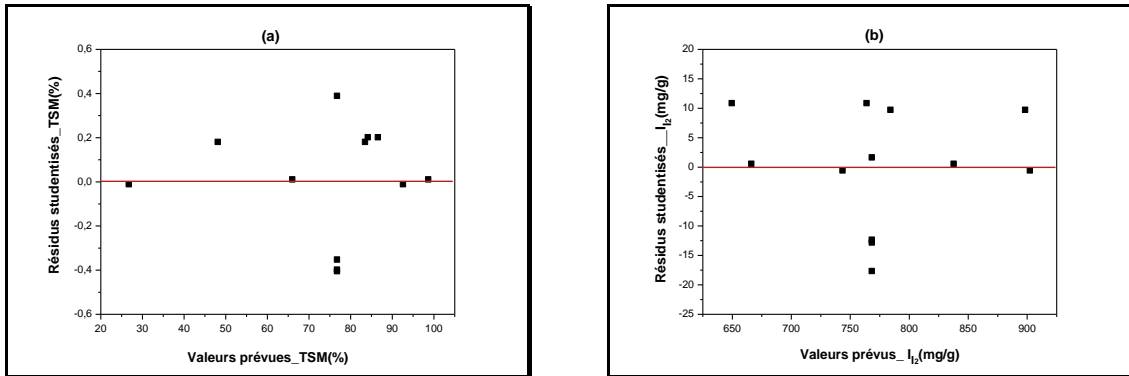
Les courbes de régression (**Figs.4.29.a et b**) montrent que les valeurs des réponses estimées de TSM(%) et  $I_{I_2}$ (mg/g) sont très proches à ceux des valeurs observées et sont alignées sur la diagonale avec un coefficient de détermination  $R^2$  qui s'approche de l'unité (voir annexe 8). L'examen de coefficients de détermination  $R^2$  et le coefficient de détermination ajusté ( $R^2_{\text{adj.}}$ ) nous indique une bonne qualité d'ajustement de ces résultats. Pour la réponse TSM(%) ( $R^2=0,99983$ ;  $R^2_{\text{(Adj.)}}=0,99952$ ). Par contre, ( $R^2=0,98382$ ;  $R^2_{\text{(Adj.)}}:0,95549$ ) pour la réponse  $I_{I_2}$ (mg/g).



**Fig.4.29:** Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues du Fer.C.Actif pour les réponses: (a) Taux de séparation magnétique TSM (%), (b) Indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g)

#### 4.5.2.1.2. Diagramme des résidus

Le diagramme des résidus (**Fig.4.30**) présente un nuage de point uniformément réparti de part et d'autre de l'axe des abscisses pour les deux réponses. Ces nuages de points représentent une méthode d'analyse bidimensionnelle (PONNUSAMI V., *et al.*, 2007).



**Fig.4.30:** Diagramme des résidus en fonction des valeurs prévues du Fer.C.Actif pour des réponses (a) Taux de séparation magnétique TSM(%), (b) Indice d'iode I<sub>2</sub>(mg/g).

La somme des carrés due aux résidus (c.-à-d. à l'erreur d'ajustement) est très faible devant la somme des carrés totale (SS) pour la réponse Y<sub>TSM</sub> (%) (0,745 contre 4300,728) (voir annexe 9) et 60 fois plus faible pour la réponse YI<sub>2</sub>(mg/g) (1057,20 contre 65323,98) (voir annexe 10). Ceci indique que le modèle semble être bien ajusté.

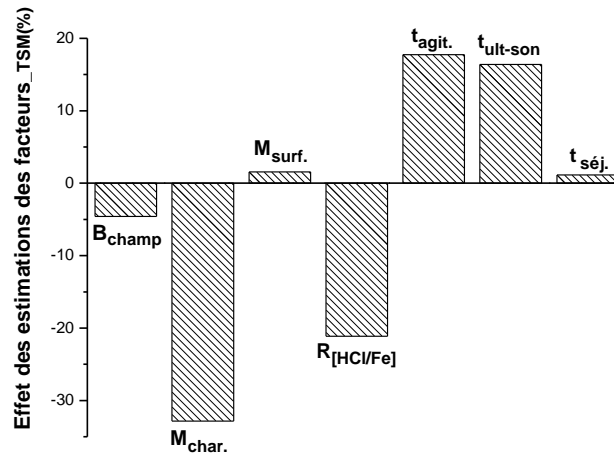
#### 4.5.2.1.3. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) (**Annexes 9 et 10**) montre que le rapport des carrés moyens est très significatif pour Y<sub>TSM</sub>(%) et YI<sub>2</sub>(mg/g). Aussi, le test de F-Fisher (F<sub>obs.</sub>) sont significatifs pour toutes les variables de la réponse Y<sub>TSM</sub>(%) contre 2 variables (B<sub>champ</sub>.et M<sub>surf</sub>. de la réponse YI<sub>2</sub>(mg/g)) qui sont inférieure à la valeur lue sur la table de *Fisher-Snedecor* c.-à-d. F<sub>obs.</sub>>F<sub>crit</sub>=**7,71**; (avec (p-1)= 1 et (n-p)= 4 degrés de liberté et un seuil de confiance égale à 95%) (voir annexe 4).

#### 4.5.2.1.4. Effet moyens des facteurs

La construction du tracé des effets moyens utilise les valeurs des coefficients de régression reportées en **Annexe 9** et sont présentées sous forme de diagramme en bâtons (**Fig.4.31**). La surface de chaque bâton est proportionnelle à la valeur de l'effet de ce facteur sur la variation de la réponse Y<sub>TSM</sub>(%) (GUEYE M., *et al.*, 2011). Toutes les variables sont estimées significatives. Le facteur M<sub>char</sub>. a le plus grand effet négatif sur la variation de la séparation magnétique TSM(%), on peut dire que c'est le facteur le plus significatif possédant une probabilité très élevée. De plus, les deux facteurs t<sub>agit</sub>. et t<sub>ultra-son</sub> ont un effet positif. Le rapport R<sub>[HCl/Fe]</sub> et le champ magnétique B<sub>champ</sub> ont un effet négatif. De plus, les facteurs t<sub>séj</sub>. et M<sub>surf</sub>. apparaissent comme des facteurs ayant une action beaucoup moins importante sur la réponse Y<sub>TSM</sub>(%).





**Fig.4.31:** Effet des estimations des facteurs sur la réponse Taux de Séparation Magnétique TSM(%) du Fer.C.Actif

La réponse  $Y_{\text{TSM}(\%)}$  au centre du domaine d'étude est de 73,2655% (annexe 9). L'effet négatif du facteur  $M_{\text{char.}}$  est de -32,8542. Cela signifie que lorsque la masse de charbon (Fer.C.Actif) augmente, le TSM mesuré augmente et passe de -32,8542 à (73,2655-32,8542) quand on passe du centre de domaine à la moyenne des réponses des niveaux (-1) de  $M_{\text{char.}}$ . Donc, TSM mesuré vaut 40,4113%.

Pour la réponse traduisant l'adsorption d'iode  $I_2$ , le tracé des effets moyens (Fig.4.32) fait ressortir immédiatement les facteurs importants. Les facteurs respectifs au rapport  $R_{[\text{HCl}/\text{Fe}]}$  et le temps d'agitation  $t_{\text{agit.}}$  ont un grand effet positif, par contre, un effet négatif de temps de séjours  $t_{\text{séj.}}$  sur la variation de l'adsorption d'iode  $I_2$ . De plus,  $t_{\text{ultra-son.}}$  et  $M_{\text{char.}}$  ont un effet positif et apparaissent comme des facteurs ayant une action moins importantes. Par conséquent, le facteurs le plus prédominant est celui du rapport  $R_{[\text{HCl}/\text{Fe}]}$  sur la réponse  $Y_{I_2(\text{mg/g})}$ .

Alors que le rapport  $R_{[\text{HCl}/\text{Fe}]}$  a un effet très positif (+102,7434) sur l'indice d'iode  $I_2$  (est proportionnel à  $I_2$ ). La réponse  $Y_{I_2}$  au centre du domaine d'étude est de 780,6670 (Annexe 10). L'effet du même facteur est de +102,7434, donc augmente et passe de 780,6670 à (780,6670+102,7434) quand on passe du centre de domaine à la moyenne des réponses des niveaux (+1) du rapport  $R_{[\text{HCl}/\text{Fe}]}$ . L'indice d'iode  $I_2$  mesuré vaut 883,4104. Par conséquent, la valeur de cette concentration dépendant de la matière première concernée. La solution aqueuse sera quant à elle de préférence à concentration élevée.

Notons que, les effets des facteurs tels que la masse du surfactant  $M_{\text{surf.}}$  et le champ magnétique  $B_{\text{champ}}$  sont considérés comme des effets redondants (peu influent). Ces effets sont des combinaisons linéaires des autres effets et ne peuvent être estimés (négligeable) (KARAM S., 2004).

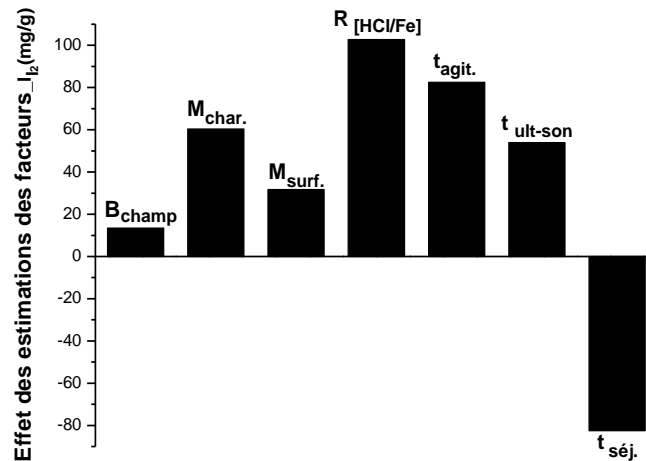


Fig.4.32: Effets des estimations des facteurs sur la réponse indice d'iode  $I_2$  (mg/g) du Fer.C.Actif

#### 4.5.2.1.5. Diagramme de Pareto

Il est possible de décomposer la variation d'une réponse à partir des contributions apportées par chacun des facteurs dans un modèle. Ces contributions sont ordonnées par ordre croissant puis représentées sous forme de diagramme en bâtons. Le diagramme de Pareto est complémentaire au tracé des effets moyens (LIU R. S., *et al.*, 2010). Il permet de déterminer les facteurs influents par ordre de contribution décroissante.

Le diagramme de Pareto relatif au Taux de Séparation Magnétique TSM(%) et à l'indice d'iode  $I_2$  (mg/g) (Figs.4.33.a-b) renforce la prédominance du rôle des facteurs respectifs aux  $M_{char.}$  et  $R_{[HCl/Fe]}$ , qui apparaissent les premiers avec un bâton beaucoup plus grand que les autres. La loi de Student montre que la valeur tabulée est  $t_{crit.} = 2,7765$  pour les deux réponses (Annexe 5), un degré de liberté:  $ddl = \text{résidus } (n-p) = 4$  et un seuil de confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ).

Les valeurs de student expérimentalement observées ( $t_{obs.}$ ) sont bien supérieures en valeur absolue à la valeur de student critique ( $t_{crit.}$ ) pour le cas de la réponse  $Y_{TSM(\%)}$ . En revanche, 2 facteurs ne sont pas significatifs pour la réponse  $Y_{I_2 (mg/g)}$  à savoir :  $M_{surf.}$  et  $B_{champ}$ .

#### 4.5.2.1.6. Diagramme de Pareto cumulée

Il est également possible de tracer la fonction cumulée de ces contributions, les valeurs normées de la figure 4.34.a,b sont reprises et additionnées au fur et à mesure (KARAM S., 2004). Ainsi, nous pouvons voir que les contributions expliquent plus de 85 et 95% de la variation de la réponse  $Y_{I_2 (mg/g)}$  et  $Y_{TSM(\%)}$  respectivement. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment et permettent de retirer ceux qui sont les plus importants et d'en décider les actions à mener (annexe 9-10).

Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

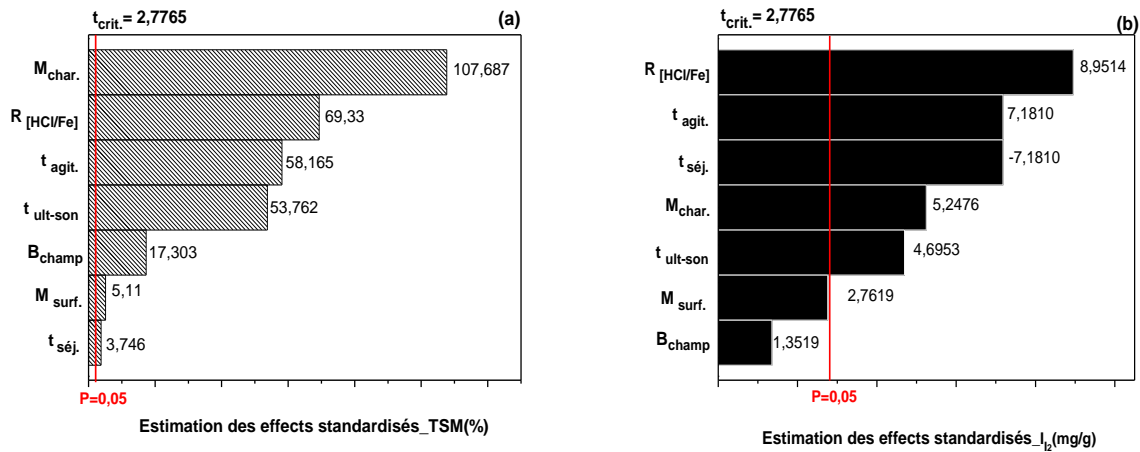


Fig.4.33: Diagramme de Pareto des réponses du Fer.C.Actif, (a) Taux de Séparation Magnétique TSM(%) et (b) Indice d'iode  $I_2$  (mg/g)

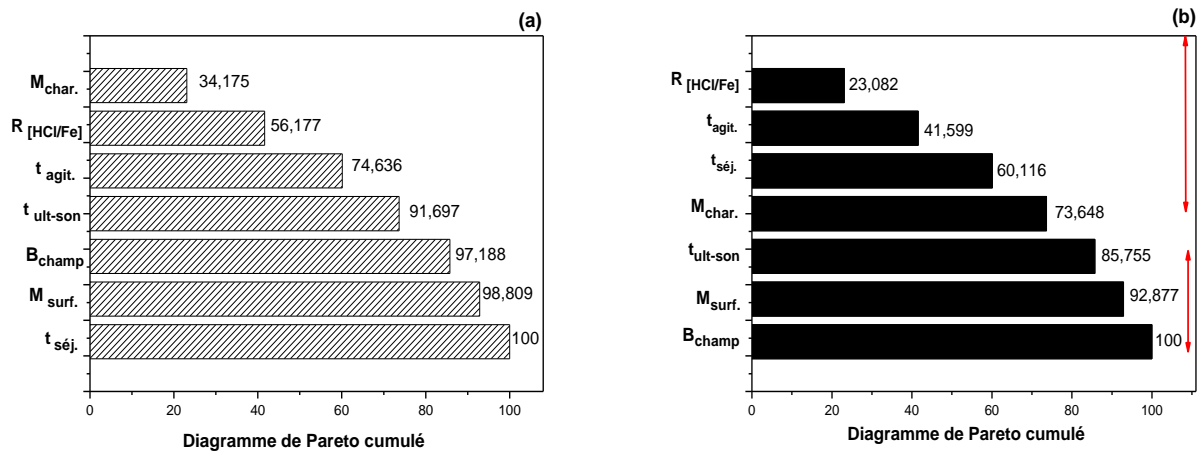


Fig.4.34: Diagramme de Pareto cumulé des réponses du Fer.C.Actif, (a) Taux de séparation magnétique TSM(%) (b) Indice d'iode  $I_2$  (mg/g)

4.5.2.1.7. Équations de prévision

L'équation de prévision pour la réponse TSM est exprimée :

**En unité codée :**

$$Y_{TSM(\%)} = 89,9076 - 0,3812X_1 - 16,4271X_2 + 1,9487X_3 - 0,2347X_4 + 0,4436X_5 + 0,5467X_6 + 0,2857X_7$$

**En unité réelle:**

$$Y_{TSM(\%)} = 89,9076 - 0,3812B_{champ} - 16,4271M_{Char.} + 1,9487M_{surf.} - 0,2347R_{[HCl/Fe]} + 0,4436 t_{agit.} + 0,5467t_{ult-son} + 0,2857t_{séj.}$$

L'équation de prévision pour la réponse  $YI_2(\text{mg/g})$  est exprimée :

**En unité codée :**

$$YI_2(\text{mg/g}) = 542,8991 + 1,1222X_1 + 30,1625X_2 + 39,6875X_3 + 1,1416X_4 + 2,0638X_5 + 1,7992X_6 - 20,6375X_7$$

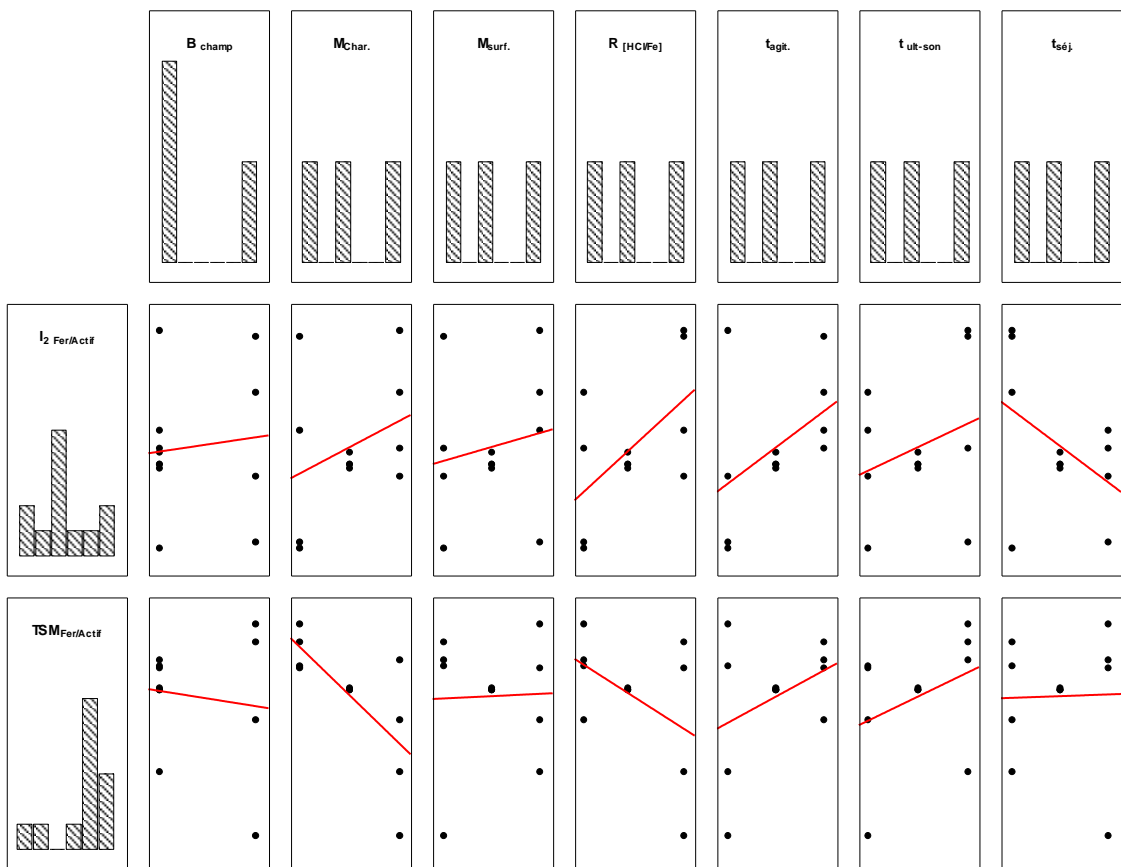
**En unité réelle:**

$$YI_2(\text{mg/g}) = 542,8991 + 1,1222 B_{champ} + 30,1625M_{Char.} + 39,6875M_{surf.} + 1,1416R_{[HCl/Fe]} + 2,0638t_{agit.} + 1,7992t_{ult-son} - 20,6375t_{séj.}$$

**4.5.2.1.8. Corrélation entre les réponses et les facteurs**

La matrice des corrélations est considérée comme une méthode d'analyse bidimensionnelle, la **Figure 4.35** montre les corrélations sous forme graphique entre les réponses et les facteurs du Ferrite/charbon actif. Rappelons qu'une corrélation linéaire positive est observée pour les pentes positives. Par contre, les pentes négatives pour les corrélations négatives.

Une forte corrélation négative est enregistrée pour le facteur  $M_{char.}$  sur la réponse de TSM(%). Par contre, le rapport  $R[HCl/Fe]$  est positivement corrélé sur la réponse de  $I_2$ (mg/g). En conclusion, pour avoir une adsorption maximale, il faut maximiser les facteurs tels que :  $R[HCl/Fe]$ ,  $t_{agit.}$   $M_{char.}$  et en minimisant  $t_{séj.}$ . Par contre, pour avoir un TSM(%) très élevé, il faut minimiser  $M_{char.}$ ,  $R[HCl/Fe]$  et maximiser  $t_{agit.}$  et  $t_{ultra-son.}$



**Fig.4.35:** Corrélation sous forme graphique entre les réponses et les facteurs du Fer.C.Actif

**4.5.2.1.9. Désirabilité fonction**

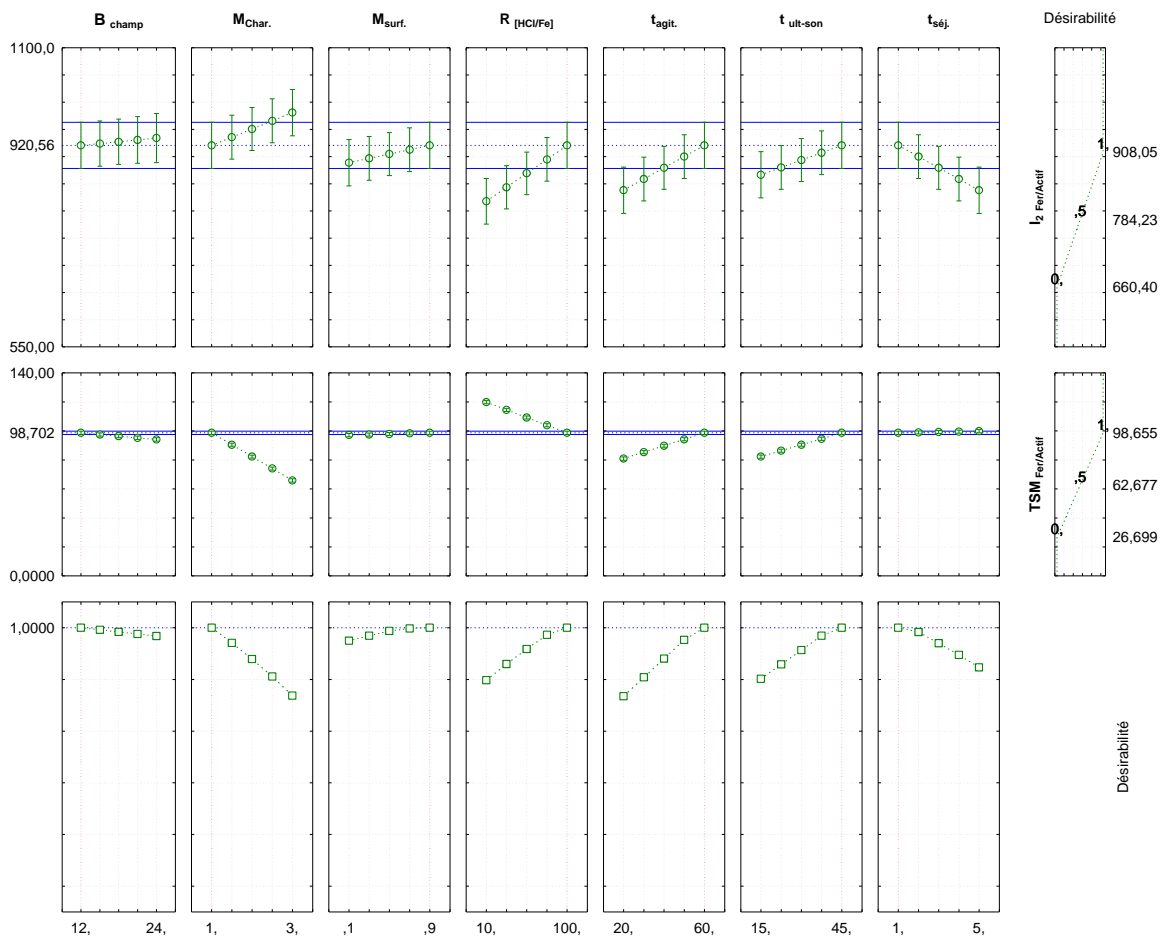
Le plan d'expérience permet de dégager, par ailleurs, un protocole favorable, c'est-à-dire de prévoir le niveau de réglage des facteurs qui ont un effet sur les réponses (HASAN S. H., et al., 2010). On cherche naturellement une solution qui maximise le taux de séparation magnétique TSM(%) et l'indice d'iode  $I_2$ (mg/g) (**Fig.4.36**). Le protocole optimal est obtenu avec TSM= 98,702% et  $I_2= 920,56$ mg/g, (**Tableau 4.6**). Les conditions des facteurs sont comme suit:

Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

**Tableau 4.6** : Conditions optimales des facteurs par la fonction Désirabilité

Facteurs	Symbole	Valeur codée	Valeur réelle
Champ magnétique	$B_{\text{champ}}$	-1	12mT
Masse du charbon actif	$M_{\text{char}}$	-1	1g
Masse du surfactant	$M_{\text{surf.}}$	+1	0,9g
Rapport	$R_{[\text{HCl}/\text{Fe}]}$	+1	100%
Temps d'agitation	$t_{\text{agit.}}$	+1	60min
Temps d'ultra-son	$t_{\text{ultra-son}}$	+1	45min
Temps de séjours	$t_{\text{séj.}}$	-1	1 jour

Le charbon actif à propriétés ferromagnétiques préparé avec la ferrite dans ces conditions opératoires sera noté Ferrite/CA.



**Fig.4.36:** Optimisation des conditions de la synthèse du Fer.C.Actif par la fonction Désirabilité

## Chapitre 4: Optimisation des paramètres lors de la fabrication par voie chimique d'un charbon actif magnétisé

### 4.6. Conclusion

Notre travail s'inscrit dans la synthèse, caractérisation et modélisation d'un adsorbant chimiquement activé par l'acide phosphorique à 60% avec les résidus d'huileries (grignons d'olive). L'optimisation lors de la fabrication de charbon et de charbon actif a été effectuée dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Charbon: température et temps de calcination :  $T_{\text{cal.}}=450^{\circ}\text{C}$  et  $t_{\text{cal.}}=30\text{min}$ .
- ✓ Charbon activé chimiquement :  $R=2,5$ ,  $t_{\text{chauf.}}=3\text{h}$ ,  $T_{\text{cal.}}=450^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{cal.}}=30\text{min}$

La conception des modèles d'optimisation et modélisation à savoir ; le plan d'expérience, la statistique descriptive perfectionnée et l'analyse des données ont été effectués, et ce, pour prédire les résultats avec un minimum d'expériences et décrire une corrélation entre les variables, notamment, l'application de l'ACP qui a permis d'avoir une corrélation entre les variables. Les principaux effets, l'analyse de variance (ANOVA) et l'interaction de différents paramètres sur les réponses  $Rf(\%)$ ,  $\text{Burn-off}(\%)$  et  $I_{I_2}(\text{mg/g})$  ont été également étudiés afin de fournir et extraire le maximum d'informations statistiques. Le plan central composite (ou le plan de surface) a pris facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Le plan composite est parfaitement adopté à une acquisition progressive des résultats notamment le traçage de contours.

L'optimisation des facteurs pour le charbon sur les réponses  $Rf(\%)$  et  $I_{I_2}(\text{mg/g})$  a été trouvée pour les valeurs codées suivantes :  $X1=-0,531$  et  $X2=+0,969$  correspondant respectivement à  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $t=30\text{min}$ . En revanche, les valeurs codées  $X1=0,01$ ,  $X2=-0,495$  et  $X3=1$  sur les réponses  $Rf(\%)$ ,  $\text{Burn-off}(\%)$  et  $I_{I_2}(\text{mg/g})$  sont respectivement attribuées à  $R=2,5$ ,  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $t=30\text{min}$  pour le charbon actif (trouver comme des points optimales) avec une désirabilité de présence très proche de l'unité. D'après les résultats, on peut dire que l'optimisation conventionnelle des données a abouti pratiquement aux mêmes résultats que ceux donnés par le plan d'expérience. Contrairement à l'ACP, le plan factoriel et le plan de surface de réponse permettent d'établir des relations entre la réponse et les facteurs et développer un modèle mathématique pour chacune des réponses observées.

La synthèse d'un ferrofluide à base de la ferrite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a été réalisée. L'effet du champ magnétique permanent sur les adsorbants préparés a été aussi discuté afin d'estimer leur pouvoir attracteur, notamment aimantable. Enfin, des essais de récupération magnétique en phase solide par un aimant dur ont permis d'établir un taux de récupération de 100%. Ces adsorbants à propriétés ferromagnétiques ont été jugés stables et possèdent des propriétés d'attraction magnétique très élevées qui envisagent, en outre, un meilleur adsorbant récupérable dans la réutilisation de la purification des eaux polluées.

En effet, l'incrustation des cristaux d'oxydes métalliques dans un adsorbant garantit la pérennité des propriétés ferromagnétiques, et permet considérablement sa récupération. Par conséquent, l'adsorbant magnétique obtenu ne se comporte pas comme un aimant naturel, mais il n'en est pas moins aisément récupérable de son milieu d'utilisation par application d'un champ magnétique externe au moyen d'un aimant permanent, même s'il est présent en phase liquide.

Le plan de Plackett et Burman ou le plan de criblage (c.-à-d. la matrice d'Hadamard) ciblant 7 facteurs à 2 niveaux a permis dans un premier temps de classer les facteurs par ordre de leur importance sur les propriétés de pouvoir adsorbant de la molécule d'iode et sur l'efficacité du pouvoir attracteur, et de connaître aussi, la nature des effets de ces facteurs notamment les plus influents et les plus significatifs. De plus, de nombreuses analyses en composantes principales ont été réalisées à 2 dimensions afin de déterminer toutes les corrélations existantes entre les variables.

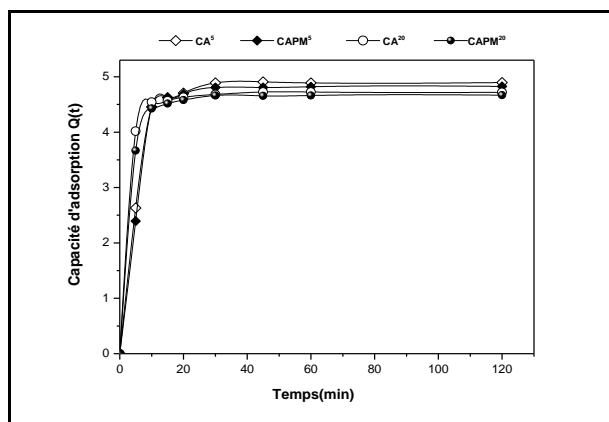
# **Chapitre 5**

**Étude cinétique d'adsorption de  
la matière organique sur des  
adsorbants et des adsorbants  
magnétiques**

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté<sub>BM</sub>) sur un adsorbant (charbon). L'application des modèles cinétiques nous permet d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation.

### 5.1. Capacité d'adsorption sur les adsorbants et les adsorbants magnétiques

La **Figure 5.1** montre la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>20</sup> et CAPM<sup>20</sup>. Il apparaît que la quantité initiale en polluant s'est adsorbée à moitié lors des cinq premières minutes (adsorption est rapide), ceci peut être expliqué par le fait qu'au cours de cette période le phénomène est contrôlé par un transfert de la matière de la phase liquide à la phase solide. Après 20 minutes, la cinétique se trouve ralentie, par la suite de l'intervention d'un second mécanisme de diffusion jusqu'à un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre qui est de 45 minutes.



**Fig.5.1:** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants: CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>20</sup> et CAPM<sup>20</sup> ([BM]<sub>0</sub>=5mg/L; T°=25°C; m<sub>adsorbant</sub> =20mg, pH=6)

Par ailleurs, les courbes de cinétique d'adsorption des adsorbants CA<sup>5</sup> et CA<sup>20</sup> pour les deux vitesses de chauffe (5 et 20°C) se superposent avec celles des adsorbants magnétiques respectifs aux CAPM<sup>5</sup> et CAPM<sup>20</sup>, sachant, qu'ils sont élaborés dans les mêmes conditions opératoires. Cependant, ce phénomène peut être expliqué par la formation des cristaux de fer, et qui par la suite, freinent le passage des molécules à traiter, et par conséquent, provoque une légère diminution des capacités d'adsorption.

#### 5.1.1. Effet de la magnétisation sur les adsorbants magnétiques

Afin de mieux quantifier, ces variations, nous présentons dans la **Figure 5.2**, le rendement d'élimination R(%) (**Fig.5.2.a**) et la capacité d'adsorption Q(t) (**Fig.5.2.b**) pour les quatre adsorbants à savoir : CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup> et CAPFB<sup>2,5</sup>, sachant que ce dernier, a subi une induction magnétique en présence de la bobine. D'après les résultats obtenus, nous constatons que :

- ✓ Les résultats des essais d'adsorption ont donné des capacités d'adsorption allant de 4 à 5 mg/g pour les adsorbants préparés. Les courbes cinétiques obtenues pour différents adsorbants ont la même forme hyperbolique du type courbe de saturation, caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat. Après 30 minutes, la variation de la concentration devient constante.

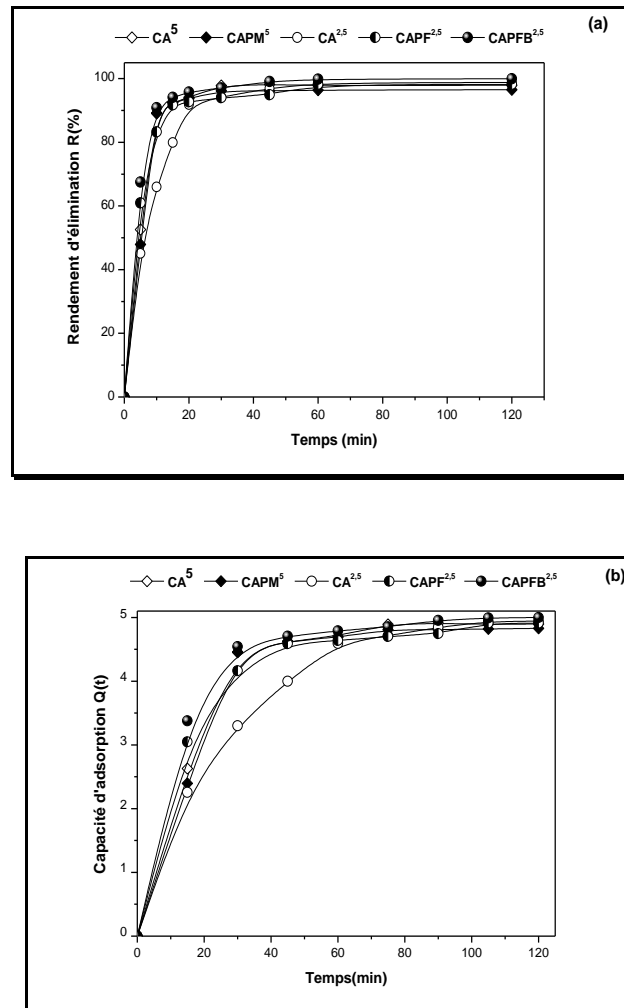


## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques

- ✓ L'effet d'adjuvant par l'acide phosphorique pour les adsorbants  $CA^{2,5}$  et  $CAPF^{2,5}$  a peu d'effet positif sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène vis-à-vis des adsorbants  $CA^5$  et  $CAPM^5$ .
- ✓ L'effet de l'aimantation induit une légère augmentation du taux d'adsorption sur l'adsorbant  $CAPFB^{2,5}$ . Cette augmentation est d'environ 2% exprimée en taux d'élimination  $R(\%)$ . Cette modification est peut être causée par l'élévation de la température dans la solution due à l'échauffement de la bobine magnétique. Cette chaleur a pour incidence de déstabiliser les forces physiques mis en jeu.

### 5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Après des tests des modèles du pseudo premier (Fig.5.3) et du pseudo second ordre (Fig.5.4), les résultats montrent que le modèle du pseudo second ordre simule parfaitement la cinétique de l'adsorption de BM sur les adsorbants à savoir :  $CA^5$ ,  $CAPM^5$ ,  $CA^{2,5}$ ,  $CAPF^{2,5}$  et  $CAPFB^{2,5}$ .



**Fig.5.2:** Effet de l'aimantation sur la cinétique d'adsorption (a) Rendement d'élimination  $R(\%)$  (b) Capacité d'adsorption  $Q(t)$  de bleu de méthylène sur les adsorbants  $CA^5$ ,  $CAPM^5$ ,  $CA^{2,5}$ ,  $CAPF^{2,5}$  et  $CAPFB^{2,5}$  ( $[BM]_0=5\text{mg/L}$ ;  $T^\circ=25^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{adsorbant}}=20\text{mg}$ ,  $\text{pH}=6$ )

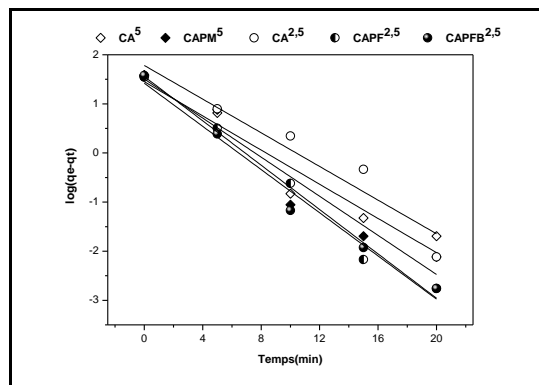
## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques

Le **Tableau 5.1** regroupe les valeurs des paramètres du pseudo premier et second ordre pour tous les adsorbants. Ainsi, les coefficients de régression obtenus pour tous les adsorbants du modèle du pseudo second ordre qui est très proche de l'unité ( $R^2 > 0,99$ ). Ces résultats montrent que la vitesse d'adsorption est de l'ordre 2.

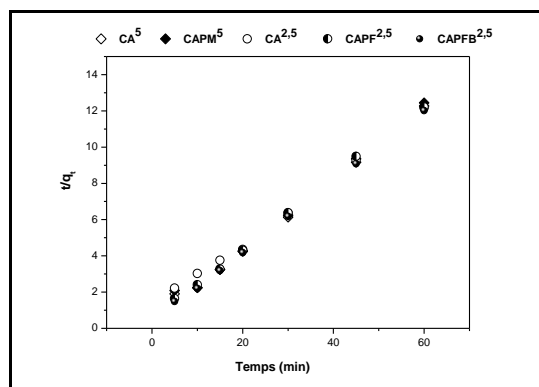
La modélisation de cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intra-particulaire de bleu de méthylène sur tous les adsorbants est présentée sur la **Figure 5.5**. Le **Tableau 5.2** reporte les valeurs des paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de trois étapes pour tous les adsorbants.

D'après les données de régression linéaire des différentes étapes et, en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation, nous remarquons que seules les deux premières valeurs (2 étapes) qui sont proches de l'unité ; il peut être conclu que le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe.

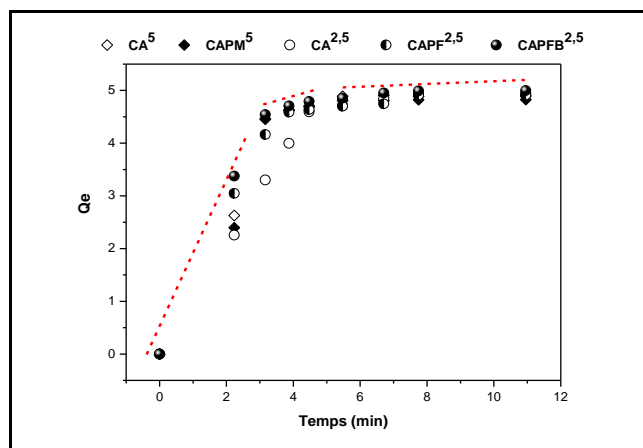
La **Figure 5.6** indique la modélisation de cinétique d'adsorption par l'équation d'Elovich de bleu de méthylène sur tous les adsorbants. Par contre, le **Tableau 5.3** regroupe les valeurs des paramètres de l'équation d'Elovich sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène.



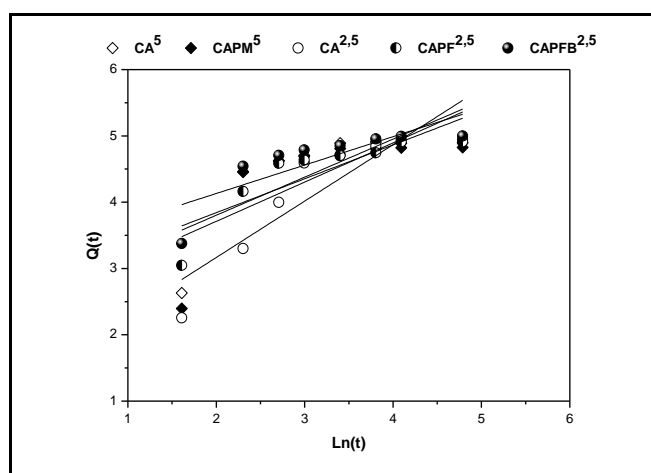
**Fig.5.3:** Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de bleu de méthylène sur les adsorbants  $CA^5$ ,  $CAPM^5$ ,  $CA^{2,5}$ ,  $CAPF^{2,5}$  et  $CAPFB^{2,5}$ .  
([BM]<sub>0</sub>=5mg/l ; T°=25°C ; m<sub>adsorbant</sub> = 20mg, pH=6)



**Fig.5.4:** Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo deuxième ordre de bleu de méthylène sur les adsorbants  $CA^5$ ,  $CAPM^5$ ,  $CA^{2,5}$ ,  $CAPF^{2,5}$  et  $CAPFB^{2,5}$ .  
([BM]<sub>0</sub>=5mg/l ; T°=25°C ; m<sub>adsorbant</sub> = 20mg, pH=6)



**Fig.5.5:** Modélisation de cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire de bleu de méthylène sur les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup> et CAPFB<sup>2,5</sup>. ([BM]<sub>0</sub>=5mg/l ; T°=25°C ; m<sub>adsorbant</sub> = 20mg, pH=6)



**Fig.5.6:** Modélisation de cinétique d'adsorption par l'équation d'Elovich d bleu de méthylène sur les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup> et CAPFB<sup>2,5</sup>. ([BM]<sub>0</sub>=5mg/l ; T°=25°C ; m<sub>adsorbant</sub> = 20mg, pH=6)

Les **Figures 5.7-5.8** représentent respectivement la cinétique d'adsorption et la capacité d'adsorption de bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique Ferrite/CA à différentes concentrations

**Tableau 5.1:** Valeurs des paramètres du pseudo premier et second ordre sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Adsorbant	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>ème</sup> ordre			Qe(mg/g) <sub>[exp.]</sub>
	Qe(mg/g) <sub>[thé.]</sub>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe(mg/g) <sub>[thé.]</sub>	k <sub>2</sub> (L/mol.s)	R <sup>2</sup>	
CA <sup>5</sup>	4,2427	0,1740	0,9683	4,9990	0,1184	0,9994	4,8904
CAPM <sup>5</sup>	4,5136	0,1992	0,9691	4,9324	0,1130	0,9990	4,8207
CA <sup>2,5</sup>	5,9439	0,1713	0,9639	5,1730	0,0460	0,9990	4,9347
CAPF <sup>2,5</sup>	4,7475	0,2257	0,9934	5,0077	0,0980	0,9998	4,9094
CAPFB <sup>2,5</sup>	4,1419	0,2198	0,9904	5,0727	0,1402	0,9990	4,9917

**Tableau 5.2:** Valeurs des paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de trois étapes sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Adsorbant	Etape 1			Etape 2			Etape 3			Di(cm <sup>2</sup> )/s
	C	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	R <sup>2</sup>	C	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	R <sup>2</sup>	C	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	R <sup>2</sup>	
CA <sup>5</sup>	-2,0925	2,2267	0,9892	4,4746	0,133	0,9539	4,9115	0,0063	0,4286	8,76721 E-07
CAPM <sup>5</sup>	-2,1748	2,2299	0,9982	4,5231	0,0918	0,9689	4,7997	0,0095	0,9643	8,5892 E-07
CA <sup>2,5</sup>	-1,4486	1,6504	0,9571	2,6717	0,646	0,998	4,6097	0,1108	0,9868	5,58288 E-07
CAPF <sup>2,5</sup>	-1,7589	2,0811	0,9329	4,5273	0,057	0,9959	4,5759	0,1045	0,9005	9,12871 E-07
CAPFB <sup>2,5</sup>	-1,9025	2,2711	0,9268	4,4323	0,1235	0,9643	4,9369	0,0222	0,8547	7,72654 E-07

**Tableau 5.3:** Valeurs des paramètres de l'équation d'Elovich sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Adsorbant	Equation d'Elovich			
	$\alpha$	$\beta$	R <sup>2</sup>	Qe(mg/g) <sub>[thé.]</sub> Q <sub>eq</sub> =1/β ln(α×β)+ 1/β ln (t <sub>eq</sub> )
CA <sup>5</sup>	79,75213025	1,7410076950	0,76062	7,694238335
CAPM <sup>5</sup>	69,93847026	1,6899599948	0,72886	7,616567032
CA <sup>2,5</sup>	4,423083776	1,1758066030	0,90045	5,736761838
CAPF <sup>2,5</sup>	248,5462701	1,9579433760	0,84652	8,642478451
CAPFB <sup>2,5</sup>	2075,596627	2,3330144880	0,81608	10,54544487

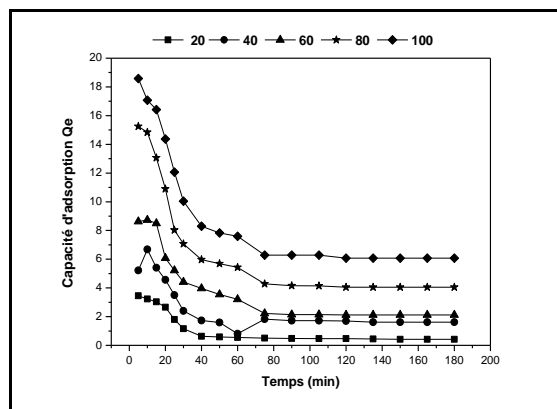
## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques

Les **Figures 5.9-5.12** indiquent la modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre, modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo second ordre, modélisation de cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intra-particulaire et la modélisation de cinétique d'adsorption par l'équation d'Elovich de bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique Ferrite/CA à différentes concentrations ( $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{\text{adsorbant}}=0,1\text{mg}$ ,  $\text{pH}=6$ ).

Les **Tableaux 5.4-5.6** regroupent les valeurs des paramètres du pseudo premier, second ordre, les valeurs des paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des trois étapes et les valeurs des paramètres de l'équation d'Elovich sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique Ferrite/CA à différentes concentrations ( $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{\text{adsorbant}}=0,1\text{mg}$ ,  $\text{pH}=6$ ).

D'après ces résultats on déduit que :

- ✓ L'application du modèle cinétique d'adsorption de Lagergren, qui établit la capacité d'adsorption de produit restant par rapport à la capacité d'adsorption de produit adsorbé à l'équilibre, n'a pas permis de déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $k_1$  par la relation de pseudo-premier ordre, étant donné la non linéarité des données expérimentales entre  $\ln(Q_e - Q_t)$  et le temps. Par contre, la relation de pseudo second ordre a permis d'obtenir une droite des données expérimentales entre  $t/Q_t$  et le temps. La bonne corrélation des points expérimentaux ( $R^2$ ) à justifier que la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants est de second ordre. Ceci implique que la réaction entre BM et l'adsorbant est de nature à être contrôlée par la diffusion. Dans ce contexte, il est utile de rappeler que globalement le soluté contenu en solution est diffusé en première étape vers le film extérieur des particules adsorbantes ; ensuite à l'intérieur du film vers les particules, en fin une dernière diffusion plus lente dans les particules ou diffusion intraparticulaire.
- ✓ Les courbes de cinétiques obtenues pour différentes concentrations initiales du soluté ont la même forme hyperbolique du type courbe de saturation, caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbant. Après 60 minutes, la variation de la concentration devient constante.



**Fig.5.7:** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique Ferrite/CA

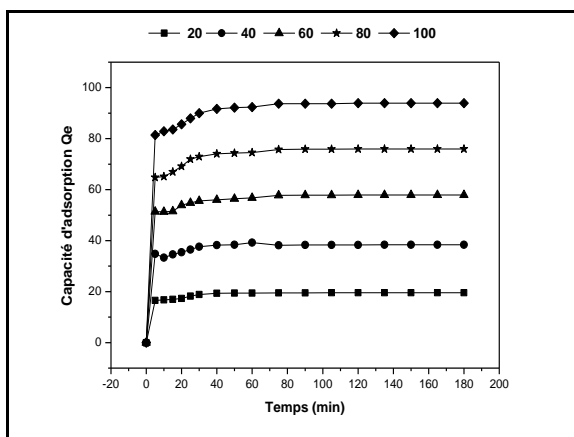


Fig.5.8: Capacité d'adsorption de bleu de méthylène sur l'adsorbant magnétique Ferrite/CA

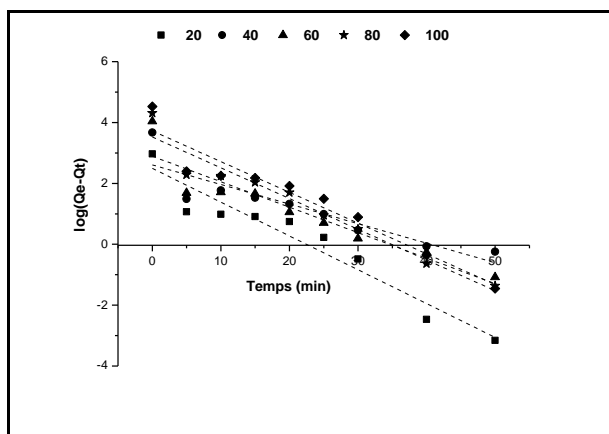


Fig.5.9: Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo premier ordre de bleu de méthylène sur l'adsorbant Ferrite/CA ( $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{mg}$  ,  $\text{pH}=6$ ).

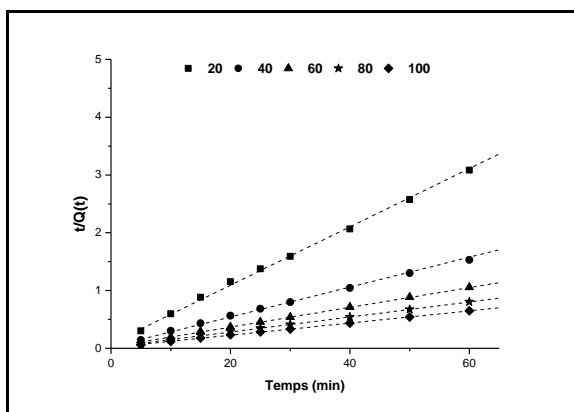
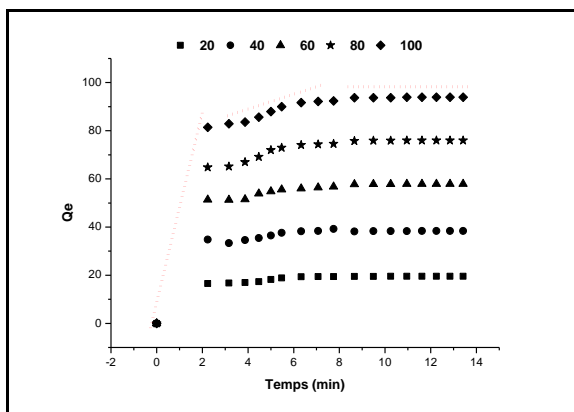
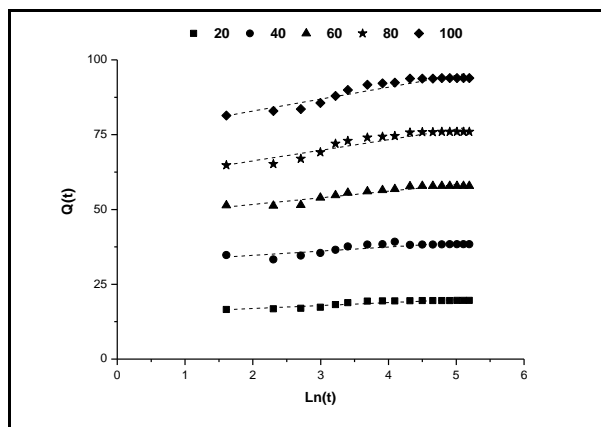


Fig.5.10: Modélisation de cinétique d'adsorption de pseudo second ordre de bleu de méthylène sur l'adsorbant Ferrite/CA ( $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{mg}$  ,  $\text{pH}=6$ ).

Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques



**Fig.5.11:** Modélisation de cinétique d'adsorption du modèle de diffusion intraparticulaire de bleu de méthylène sur l'adsorbant Ferrite/CA ( $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{mg}$  ,  $\text{pH}=6$ )



**Fig.5.12:** Modélisation de cinétique d'adsorption par l'équation d'Elovich de bleu de méthylène sur l'adsorbant Ferrite/CA ( $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{mg}$  ,  $\text{pH}=6$ )

Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques

**Tableau 5.4:** Valeurs des paramètres du pseudo premier et second ordre pour la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Adsorbant (mg/L)	Qe(mg/g) <sub>[thé.]</sub>	1 <sup>er</sup> ordre		2 <sup>ème</sup> ordre				
		k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe(mg/g) <sub>[théo.]</sub>	k <sub>2</sub> (L/mol.s)	R <sup>2</sup>	Qe(mg/g) <sub>[exp.]</sub>	
Ferrite/CA	20	26,9288984	0,11111	0,96382	19,80198	0,03107	0,99991	19,4519966
	40	23,3547409	0,06428	0,90316	38,66976	0,02662	0,99994	39,1971113
	60	36,28483916	0,08374	0,93401	58,47953	0,01169	0,99980	56,7969414
	80	75,45224956	0,10096	0,97130	76,80491	5,80549 10 <sup>-3</sup>	0,99998	74,5666950
	100	88,90781087	0,10103	0,96283	94,96676	6,85296 10 <sup>-3</sup>	0,99996	92,4001699

**Tableau 5.5 :** Valeurs des paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de trois étapes pour la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Adsorbant (mg/L)	Étape 1			Étape 2			Étape 3			D <sub>i</sub> (cm <sup>2</sup> )/s	
	C	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	R <sup>2</sup>	C	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	R <sup>2</sup>	C	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>0.5</sup> )	R <sup>2</sup>		
Ferrite/CA	20	-5,6698	8,3879	0,7604	16,464	0,5401	0,9577	19,461	0,0152	0,9064	7,84279E-06
	40	-10,616	16,657	0,7171	34,066	0,7692	0,9663	38,197	0,0288	0,8228	
	60	-17,056	25,637	0,7484	51,845	0,792	0,8716	57,813	0,0109	0,5272	
	80	-21,854	32,579	0,7546	66,932	1,2623	0,8766	75,765	0,0288	0,6907	
	100	-28,145	41,463	0,7636	82,869	1,546	0,9346	93,679	0,0379	0,7143	

**Tableau 5.6:** Valeurs des paramètres de l'équation d'Elovich pour la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Adsorbant (mg/L)	Equation d'Elovich				
	α	β	R <sup>2</sup>	Qe(mg/g) <sub>[exp.]</sub>	
Ferrite/CA	20	3862056,637	1,0155377270	0,92248	19,4519966
	40	8362839680	0,7165633621	0,85667	39,1971113
	60	1755503015	0,4505052416	0,95244	56,7969414
	80	17242000,17	0,2817822162	0,94577	74,566695
	100	139021992,2	0,2503429699	0,95589	92,4001699



### 5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les expériences précédentes de caractérisation ayant montrées que nos charbons actifs et charbons actifs magnétiques avaient une structure et des propriétés physico-chimiques comparables à celles d'autres adsorbants de valorisation (KEBIR M., 2009; OUNAS A., *et al.*, 1999) et du fait, nous avons jugé utile de comparer les performances de nos charbons actifs magnétiques à celles d'un charbon actif non magnétique, synthétisés dans les mêmes conditions. Et ceci afin d'étudier l'influence de l'imprégnation magnétique sur les capacités d'adsorption du charbon actif magnétique.

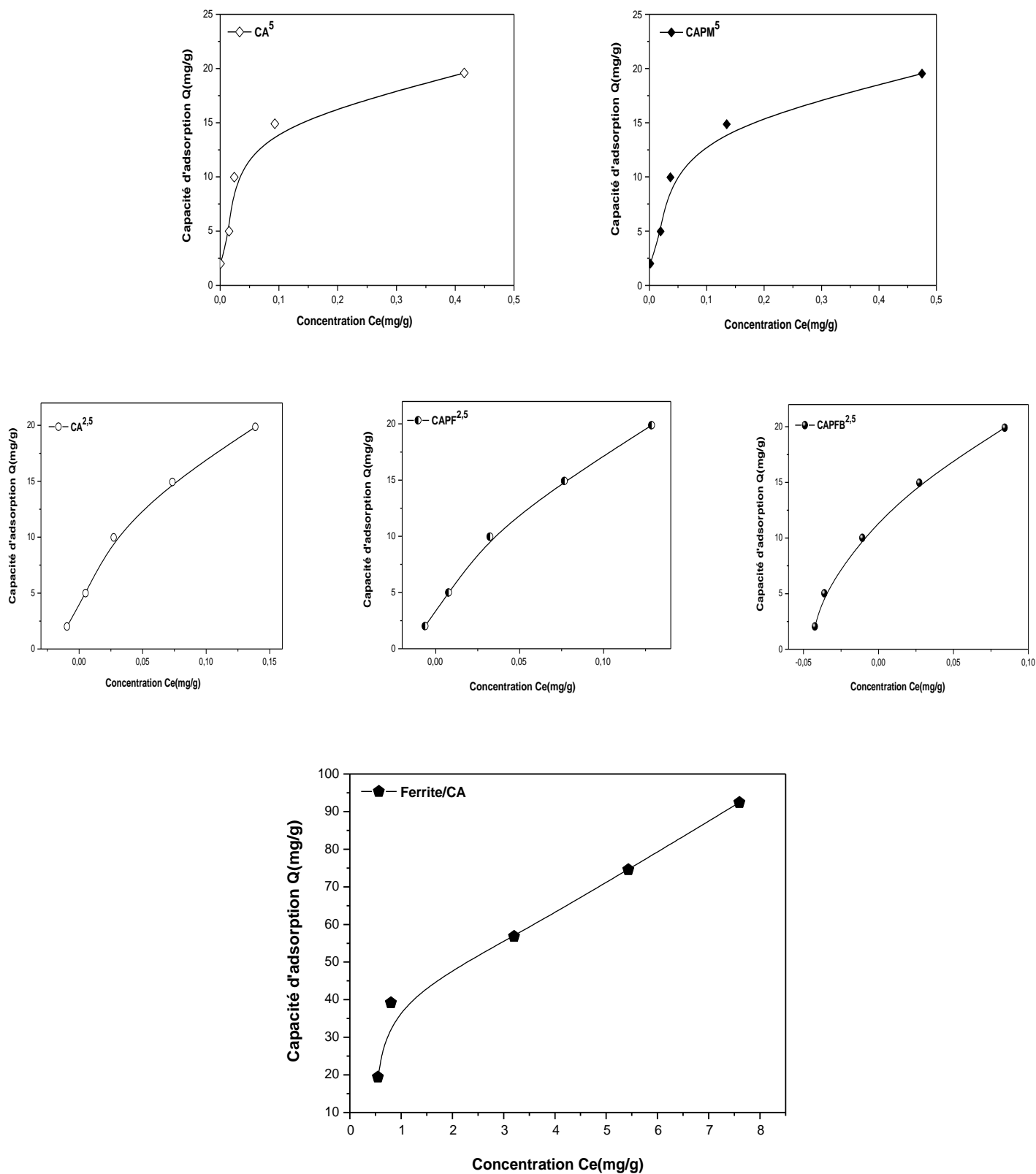
La **Figure 5.13**, présente les isothermes d'adsorption ou l'évolution de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène BM sur les adsorbants utilisés CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup>, CAPFB<sup>2,5</sup> et Ferrite/CA.

Ces isothermes sont de type L suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche, ce type caractéristique de l'adsorbant microporeux (*Gilles et coll.*) (HEMSASS S., 2008).

Les isothermes d'adsorption indiquent la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbat et de son degré de sorption sur la surface d'adsorbant à une température constante. Trois modèles empiriques ont été choisis dans cette étude, celui de Langmuir, de Freundlich et de Temkin (**Figs.5.14-5.17**).

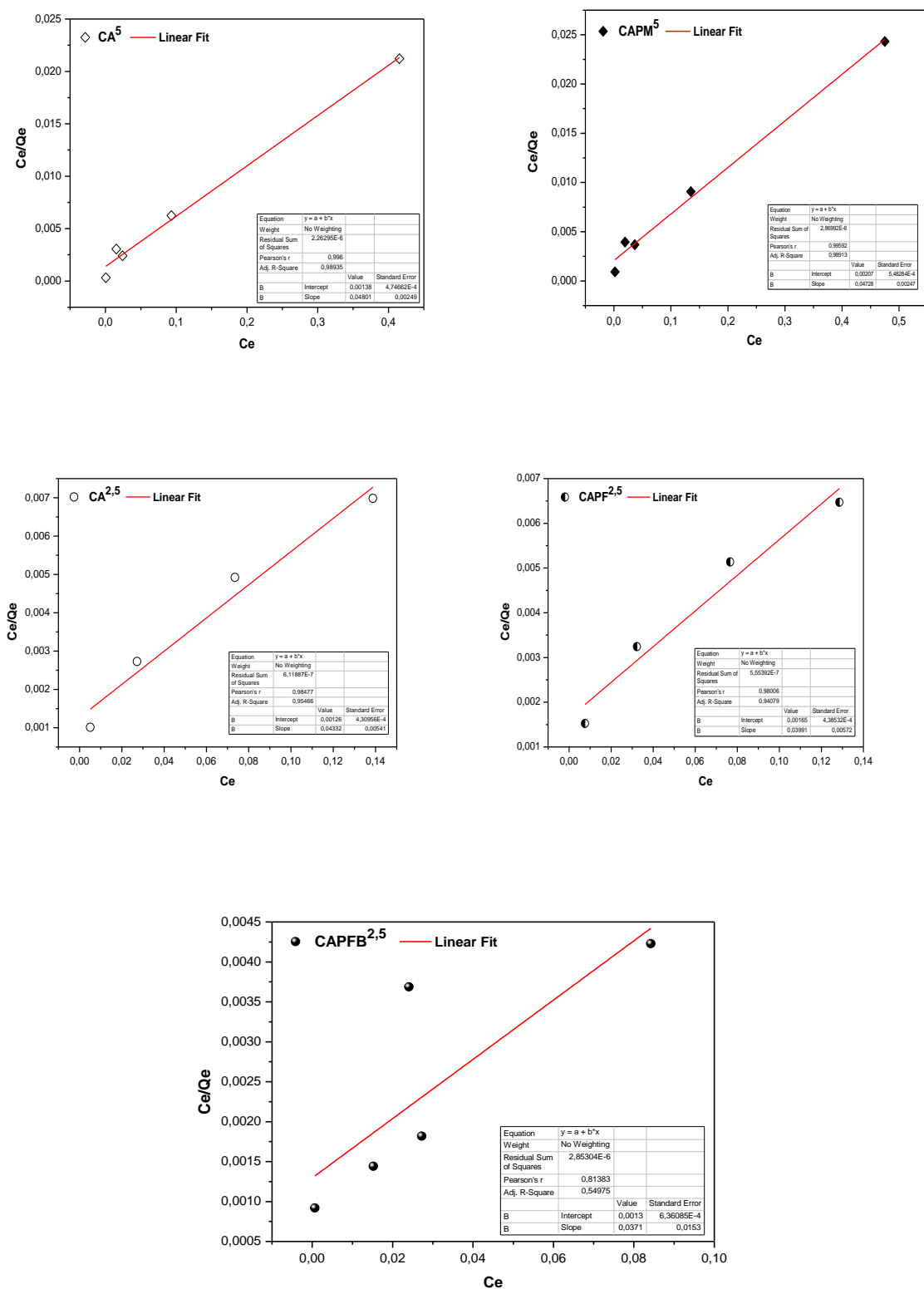
Rappelons que la réalisation de ces expériences a été faite en mode batch pour chaque adsorbant à vitesse de rotation égale à 100 rpm et à différentes concentrations de bleu de méthylène BM dans un volume de 100 ml à température ambiante

## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques



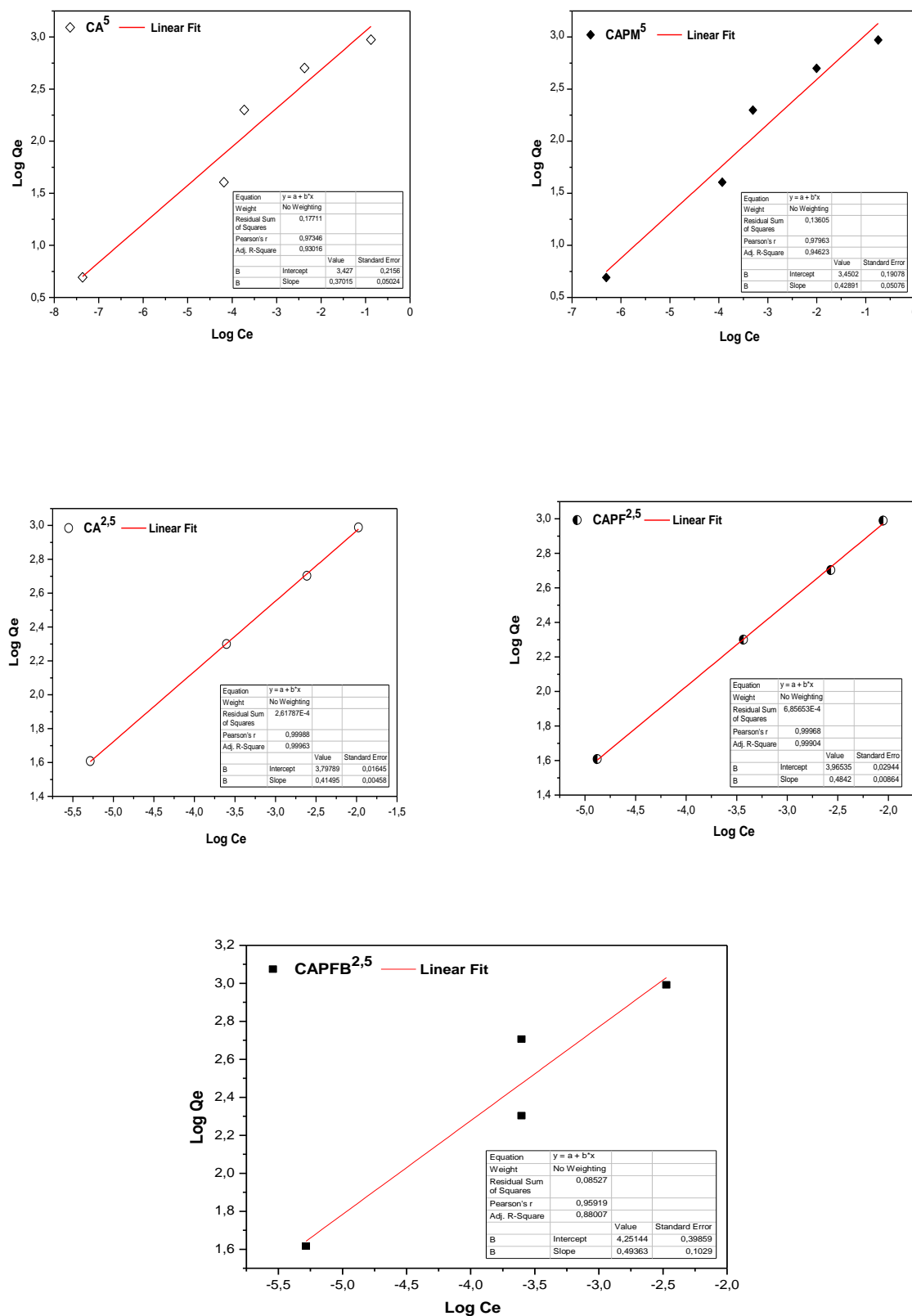
**Fig.5.13:** Isothermes expérimentales d'adsorption pour le BM sur tous les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup>, CAPFB<sup>2,5</sup> et Ferrite/CA.

## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques



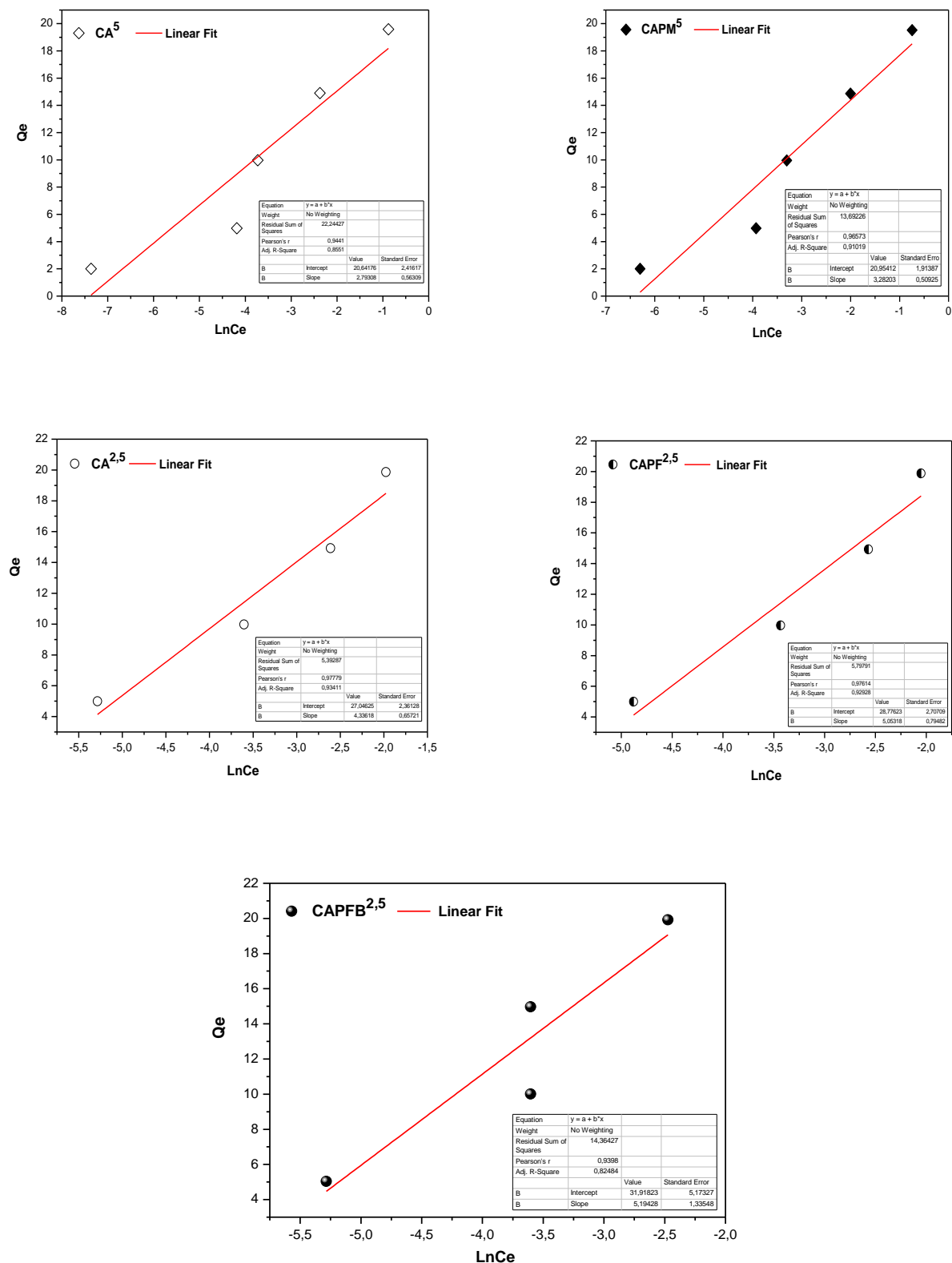
**Fig.5.14:** Linéarisation des isothermes d'adsorption pour le BM simulée sur tous les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup> et CAPFB<sup>2,5</sup> par le modèle de Langmuir 2.

## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques



**Fig.5.15:** Linéarisation des isothermes d'adsorption pour le BM sur tous les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup> et CAPFB<sup>2,5</sup> simulée par le modèle de Freundlich

## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques



**Fig.5.16:** Linéarisation des isothermes d'adsorption pour le BM sur tous les adsorbants CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup> et CAPFB<sup>2,5</sup> simulée par le modèle de Temkin.

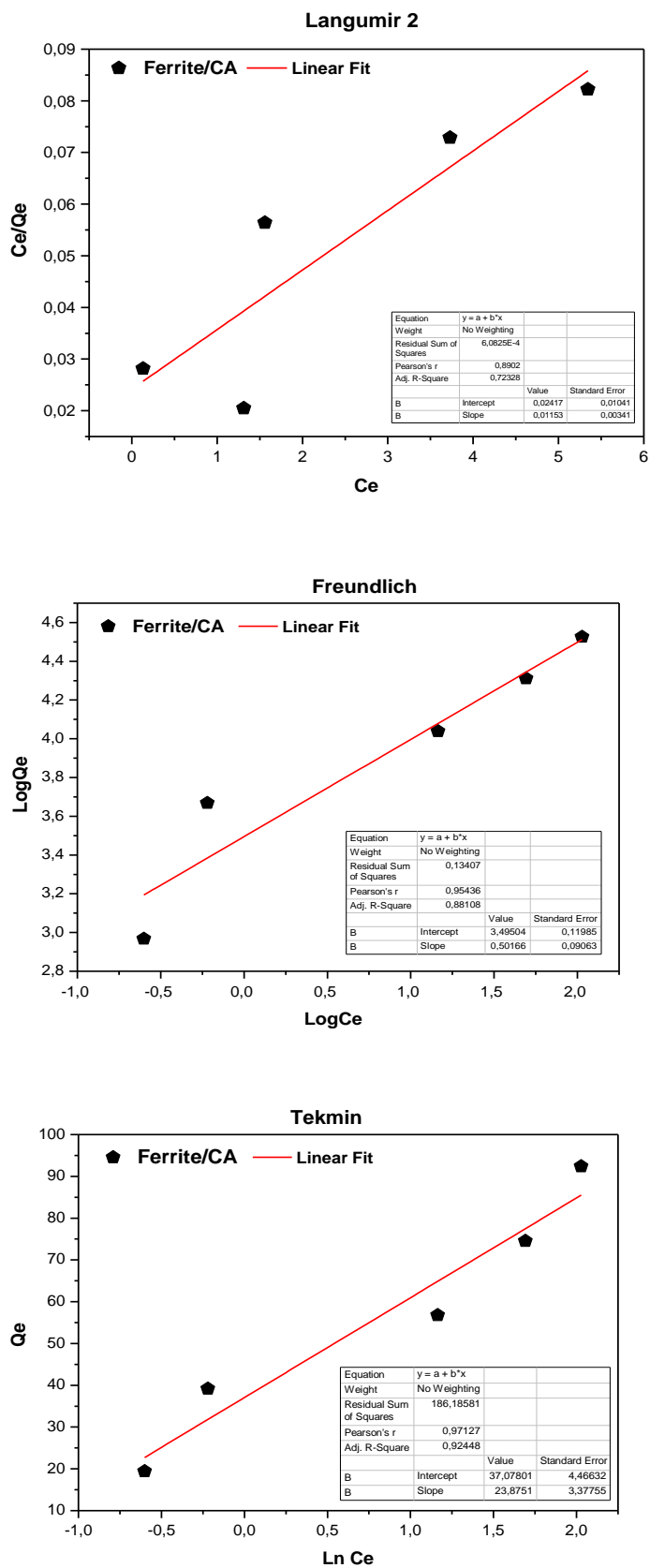


Fig.5.17: Linéarisation des isothermes d'adsorption pour le BM simulée sur l'adsorbant Ferrite/CA

## Chapitre 5: Étude cinétique d'adsorption de la matière organique sur des adsorbants et des adsorbants magnétiques

Les valeurs des constantes des modèles de Langmuir, de Freundlich, et de Temkin sont calculées et regroupées dans le **Tableau 5.7** sur les adsorbants utilisés à savoir : CA<sup>5</sup>, CAPM<sup>5</sup>, CA<sup>2,5</sup>, CAPF<sup>2,5</sup>, CAPFB<sup>2,5</sup> et Ferrite/CA. En tenant compte des valeurs des coefficients de corrélation obtenues, ces résultats permettent de conclure que le modèle de Langmuir permet de décrire de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption relatif au bleu de méthylène, dans l'intervalle des concentrations étudiées.

D'après les valeurs du paramètre d'intensité,  $1/n$ , qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. On a :

$\frac{1}{n} = 0$  L'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

$\frac{1}{n} \leq 0$  L'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

$\frac{1}{n} \geq 0$  L'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (**HASNAIN ISA M., et al., 2007; HEMSASS S., 2008**).

Donc d'après les résultats obtenus, l'isotherme de Freundlich n'est pas favorable pour l'adsorption de le bleu de méthylène BM et ce pour tous les adsorbants étudiés. Par contre, elle l'est pour le modèle de Langmuir.

Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent en augmentant la dose de l'adsorbant ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de bleu de méthylène BM adsorbée.

Les constantes d'équilibre  $k_1$  et  $K_n$  traduisant l'affinité adsorbat-adsorbant sont élevées (de l'ordre de 24,20 pour le modèle de Langmuir et de 44 pour Freundlich). Et donc, nous pouvons dire que l'adsorption est favorable à température ambiante, et suggère un mécanisme physique "adsorption physique" avec des faibles liaisons de *Van Der Waals*.

Pour conclure, l'isotherme trouvée est de type de Langmuir : ce qui implique que les molécules adsorbées sont en présence d'un adsorbant possédant des pores de diamètre équivalent aux dimensions de la molécule d'adsorbat et donc l'adsorption privilégie la monocouche en premier lieu. La valeur trouvée pour la capacité ultime moyenne d'adsorption est donnée toujours par cette isotherme qui est égale à 34mg/g.

La simulation par le modèle de Langmuir 2 donne un bon accord où la gamme de coefficient de régression est entre 0,99 et 0,99.

Les valeurs de la constante de Langmuir  $K_1$  sont indicatives d'une force d'interaction ente la surface du charbon et de la matière organique.

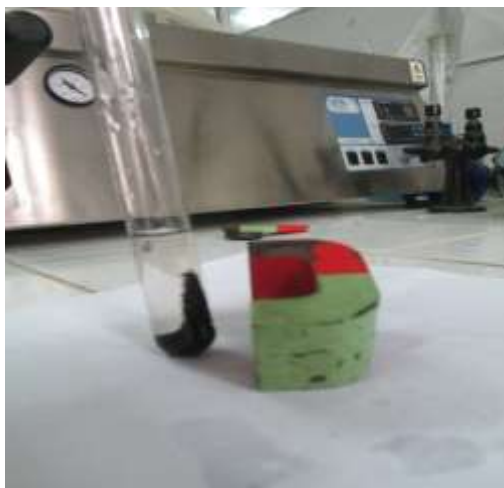
**Tableau 5.7:** Constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin des adsorbants

	Constantes Langmuir 2			Constantes Freundlich			Constantes Temkin			
	Q <sub>m</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>n</sub>	n	R <sup>2</sup>	B	A	R <sup>2</sup>	b
<b>CA<sup>5</sup></b>	20,8389	34,7898	0,996	30,7841	0,37015	0,97346	2,79308	1620,19	0,9441	887,485
<b>CAPM<sup>5</sup></b>	21,1500	22,8400	0,995	31,5066	0,42891	0,97963	3,28203	592,588	0,96573	755,270
<b>CA<sup>2,5</sup></b>	23,0840	34,3809	0,9847	44,5395	0,41495	0,99988	4,33618	511,4986	0,97779	571,659
<b>CAPF<sup>2,5</sup></b>	25,0563	24,1878	0,9800	52,7387	0,48420	0,99968	5,05318	297,280	0,97614	490,546
<b>CAPFB<sup>2,5</sup></b>	26,9469	28,5384	0,8138	70,2064	0,49363	0,95919	5,19428	466,323	0,9398	477,220
<b>Ferrite/CA</b>	86,7302	0,477	0,8902	32,9516	0,50166	0,95436	23,8751	4,7256	0,97127	103,824



#### 5.4. Effet de la magnétisation dans un liquide

La molécule utilisée pour l'adsorption est le bleu de méthylène. Après adsorption, le charbon actif magnétique comme le montre la **Figure 5.18** est récupéré par une simple séparation magnétique en utilisant un aimant dur de 30mT.



**Fig.5.18:** Application d'un aimant dur sur un adsorbant magnétique en solution

Le taux de la séparation magnétique obtenu lors de cette récupération (après test d'adsorption), est supérieur à 99% pour le Ferrite-CA. Et donc nous pouvons dire que l'adsorption de polluant n'affecte pas et/ou peu les propriétés magnétiques de nos charbons actifs magnétiques.

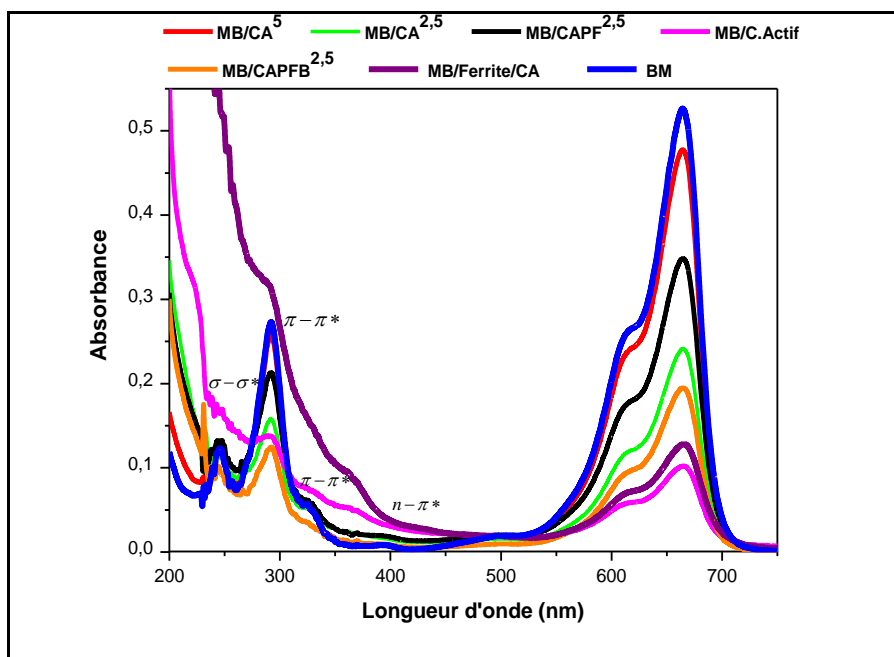
#### 5.5. Caractérisation par UV-Visible des adsorbants dans des solutions de bleu de méthylène (BM)

Les positions de toutes les bandes d'absorption électronique enregistrées sur les spectres électronique d'absorption de bleu de méthylène seul et les 5 adsorbants préparés sont représentées sur la **Figure 5.19**.

Le spectre électronique de bleu de méthylène seul exhibe dans le domaine de l'ultra-violet, une bande vers 245nm, elle est peut être attribuée à la transition  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ .

Une bande intense localisée à  $\lambda=292\text{nm}$  et un épaulement autour de  $\lambda=324\text{nm}$  correspondent respectivement aux transitions  $\pi \longrightarrow \pi^*$  du noyau benzénique et du groupement azométhine. Le spectre montre aussi une faible bande vers l'UV lointain à 390 nm, elle est peut être assignée à la transition  $n \longrightarrow \pi^*$ .

Dans le domaine du visible les spectres électroniques d'absorption de bleu de méthylène, ont fait apparaître une large enveloppe présentant une bande faible située à 490nm et un épaulement observé à 613nm et une bande forte située à 664 nm. Le choix de mesure de l'absorbances à  $\lambda_{664}$  nm, correspondant à la longueur d'onde qui donne une absorbance maximale pour le bleu de méthylène.



**Fig.5.19** Spectre UV-visibles des adsorbants et des adsorbants magnétiques dans une solution de bleu de méthylène ; C=60mg/L; cuve=1cm, , pH=6

Les bandes de transitions électroniques présentes sur le spectre UV-Visible de Bleu de méthylène seul ont subi un effet hypochromes dans les spectres des adsorbants/ Bleu de méthylène c.-à-d. sont superposées et suivent la même allure dans le visible avec diminution de l'absorbance, ce qui confirme que l'effet de la magnétisation est peut négligeable sur l'adsorption.

## Conclusion générale

Le principal objectif de notre travail a été inscrit dans la possibilité de trouver, un moyen simplifié et efficace pour la synthèse des adsorbants magnétiques. Pour cela, deux méthodes ont été testées et vérifiées, la 1<sup>ère</sup> méthode concerne le greffage du fer et/ou d'oxyde de fer sur des adsorbants en leur donnant des fortes propriétés magnétiques. En effet, les cristaux d'oxydes ferriques procurent des propriétés magnétiques permanentes qui sont intimement liés à la matière carbonée, en revanche, l'adsorbant obtenu ne se comporte pas comme un aimant naturel, mais il n'en est pas moins aisément récupérable de son milieu d'utilisation par application d'un champ magnétique externe adéquat au moyen d'un aimant permanent.

La 2<sup>ème</sup> méthode focalise sur la synthèse d'un ferrofluide à base de la ferrite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) via un procédé de la Co-précipitation. La ferrite a été utilisée comme un traceur magnétique avec la présence d'un stabilisant anionique. L'effet du champ magnétique permanent sur le pouvoir attracteur des adsorbants magnétiques a été également discuté. Enfin, des essais de récupération magnétique en phase solide ont permis d'établir des taux de récupération maximale atteignant les 100%. On est ainsi parvenu à obtenir des adsorbants présentant des propriétés ferromagnétiques permanentes et ont été jugés d'être stables en possédant des propriétés d'attraction magnétiques très élevées, et qui envisagent en outre, un meilleur adsorbant magnétique récupérable dans la réutilisation lors de la purification des eaux potables et/ou polluées.

De plus, nous avons enrichi cette étude et porte un intérêt considérable sur les outils conventionnels des plans d'expériences et du plan de Plackett et Burman. Ce dernier permet l'étude simultanée des effets que plusieurs facteurs peuvent avoir sur l'optimisation d'un processus d'une synthèse. L'utilisation de diagrammes et de graphiques constituent un moyen commode pour organiser et présenter des données et saisir beaucoup d'informations d'un seul coup d'œil. Par contre, les méthodes d'analyse multidimensionnelles des données telles que l'ACP qui traduit les corrélations entre variables. Ces représentations graphiques ou cercle des corrélations permettent par une simple lecture graphique de saisir les relations linéaires entre variables mais, elle ne permet pas d'obtenir les réglages exacts de ces variables afin d'optimiser les réponses. Contrairement à l'ACP, le plan factoriel et le plan de surface de réponse (plan composite) permettent d'établir des relations entre les réponses et les variables (facteurs) et de développer un modèle mathématique pour chacune des réponses observées.

La difficulté d'interprétation vient du fait d'avoir du mal à voir quel est le rôle de chaque facteur sur la réponse. Il est facile de connaître immédiatement si un facteur modifie la réponse ou non, ainsi que de savoir de combien il la modifié en faisant varier un facteur à la fois. L'interprétation des résultats d'un plan d'expérience s'appuie sur une modélisation mathématique et sur des calculs facilement levés grâce aux logiciels. De manière générale, ces techniques nous sont apparues comme pertinentes pour décrire un ensemble d'expériences, caractériser de manière plus visuelle leur identité, détecter des paramètres d'expérimentations importants ou suspects et surtout de relier ces paramètres entre eux.

La caractérisation structurale par infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible ont prouvé et confirmé l'attachement et la fixation des oxydes de fer sur la matière carbonée. Ce qui lui donne des propriétés magnétiques.

### Conclusion générale

L'étude de l'adsorption en système batch, nous a permis de constater que l'équilibre est atteint au bout de 45 minutes pour tous les adsorbants étudiés. En plus, les modèles cinétiques de pseudo premier et second-ordre, l'équation d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du colorant le bleu de méthylène BM sur les adsorbants magnétiques préparés. Les résultats ont indiqué que l'équation de pseudo second ordre a fourni la meilleure corrélation pour les données d'adsorption obtenues.

Les isothermes d'adsorption du colorant le bleu de méthylène BM ont été étudiées à une température de 25°C sur chacun des adsorbants. Nous avons testé de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, et Temkin par des relations linéaires. Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales.

Il ressort de cette étude que ce charbon actif à propriété magnétique est un bon adsorbant et ces résultats sont intéressants et nous incitent à tester d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les eaux souterraines à travers les rejets domestiques ou industriels.

### **Perspectives**

Ainsi, il nous a semblé intéressant de mettre en œuvre un plan d'optimisation comme perspective. Le plan fractionnaire orthogonal (tableau \*) qui présentera la matrice ou plan d'expériences de l'étude d'un Ferrit.CA (en unité codée). En plus, des tests et des caractéristiques de la perméabilité magnétiques et les cycles d'hystérésis des adsorbants ferromagnétiques doivent être étudiés, notamment, des tests d'adsorption sur des colorants ou le mélange des colorants synthétiques. Des isothermes d'adsorption seront établies et appliquées.

Dans le cas générale, il est possible de réaliser des plans  $2^{k-2}$ ,  $2^{k-p}$  ( $p$  entier  $< k$ ). Le plan  $2^{7-3}$  permettra une étude de 7 facteurs avec seulement  $2^4$  expériences au lieu de  $2^7$  : il s'agit donc de  $\frac{1}{8}$  ème du plan complet  $2^7$ . Néanmoins les plans fractionnaires nécessitent une phase de conception plus longue car l'interprétation qui résultera des résultats dépend essentiellement du choix de  $p$ . Plus le nombre  $p$  augmente, plus la charge expérimentale va diminuer mais au détriment d'un risque de plus en plus grand sur la qualité des informations tirée du plan. Il faudra donc évaluer les risques avant de démarrer l'expérimentation et les minimiser en construisant le plan fractionnaire adéquat ; c'est le pari du plan fractionnaire (BERTRAND F., 2012).

**Tableau \* :** Plan fractionnaire orthogonal de l'étude d'un Ferrit.CA (en unité codée)

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
	B <sub>champ</sub>	m <sub>char.</sub>	m <sub>surf.</sub>	R <sub>[HCl/Fer]</sub>	t <sub>agit.</sub>	t <sub>ultra-son</sub>	t <sub>séj.</sub>
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1
3	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1
4	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1
5	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
6	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
7	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1

## Bibliographie

ADHOUM N., MONSER L., BELLAKHAL N., BELGAIED J. E., Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr(VI)}$  by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, vol.112, p.207-213.

AHMADPOUR A., DO D. D., The preparation of active carbon from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 1996, vol.34, p.471-479.

AKTAS O., CECEN F., Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, vol.59, n°4, p.257-272.

AL SARRANI A. Q. M, EL NAGGAR M. Y. M., Application of Plackett-Burman factorial design to improve citrinin production in *Monascus ruber* batch cultures. *Botanical Studies*, 2006, vol.47, p.167-174.

ALLEN S. J., GAN Q., MATTHEWS R., JOHNSON P. A., Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresearch Technology*, 2003, vol.88, n°2, p.143-152.

ALMASI G. C., SLUSARCZYK W. 1973. US Patent 3714037. Cité par [Rocher., 2008]

AMBASHTA R. D., SILLANPÄÄ M., Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol.180, n°1-3, p.38-49.

ANTONINI G., GIRARD P., PORQUET C. 1999. Method for making activated carbon with ferromagnetic properties, and activated carbon obtained by said method. Publication number: WO1999048811 A1, Publication type : Application, Application number : PCT/FR1999/000664

AZIRI, Sabrina. Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Thèse de Magister : Chimie de l'environnement : Tizi-Ouzou, UMMTO : 2012.

BAAZIZ B., DROUCHE M., DROUCHE N., NOUR S., LOUNICI H., Preparation of an activated carbon involving magnetic properties. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol.57, n°53, p. 25379-25387.

BACCAR R., BLANQUEZ P., BOUZID. J. FEKI M., SARRA M., Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical engineering journal*. 2010, vol.165, p.457-464.

BACCAR R., BOUZID J., FEKI M., MONTIEL A., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol.162, p.1522-1529.

BACCINI A., Statistique Descriptive Multidimensionnelle. Publication de l'Institut de Mathématiques de Toulouse : UMR CNRS 5219.2010.

BANSAL R. C, DONNET J. B, STOECKLI H. F., Active Carbon. New York: Marcel Dekker, 1988.

## Bibliographie

- BENAMER, Samah. Fixation du plomb et du cadmium sur des billes de chitosane. Thèse de Magister. : Génie de l'environnement : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (ENP) : 2010.
- BENRACHEDI K., MEKARZIA A., GASET A.. Etude de l'adsorption du phénol sur marc de café transformé en charbon actif en poudre. *Journal de la société algérienne de chimie*, 2001, vol.11, n°1, p.25-35.
- BERGER P., ADELMAN N. B., BECKMAN K. J., CAMPBELL D. J., ELLIS A. B., LISENSKY G. C., Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. *The Journal of Chemical Education*, 1999, vol.76, n°7, p. 943.
- BERTRAND F. Plans factoriels complets, plans fractionnaires-Cas des facteurs ayant deux modalités. [19-03-2012]. [http://www-irma.u-strasbg.fr/~fbertran/enseignement/ENSAI\\_2011/ENSAI4.pdf](http://www-irma.u-strasbg.fr/~fbertran/enseignement/ENSAI_2011/ENSAI4.pdf)
- BLAHA U., SAPKOTA B., APPEL E, STANJEK H., RÖSLER W., Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies. *Atmospheric Environment*, 2008, vol.42, p.8359-8370.
- BOEHM H. P. Advances in Catalysis. New York: Academic Press: 1966, vol.XVI, p.198.
- BOX G. E. P, HUNTER W G, HUNTER J. S, Statistics for experimeners, An introduction to design, Data analysis, and Model Building. New York: Wiley: 1978
- BRABERS V. A. M., Handbook of Magnetic Materials. North Holland: Elsevier Science, 1995.
- BRICE-PROFETA Sandrine., Étude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Thèse de Doctorat: Sciences des Matériaux: Université de Paris VI: 2004.
- BURMAN J. P., PLACKETT R. L., The Design of Optimum Multifactorial Experiments. *Biometrika*, 1946, vol.33, n°4, p.305-325.
- BUTEICA A. S., MIHAIESCU D. E., GRUMEZESCU A. M., VASILE B. S., POPESCU A., MIHAIESCU O. M., CRISTESCU R., The anti-bacterial activity of magnetic nanofluid: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/oleic acid/cephalosporins core/shell/adsorption-shell proved on s. aureus and e. coli and possible applications as drug delivery systems. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2010, vol.5, n°4, p.927-932.
- BYRNE C. E., NAGLE D C., *Carbon*, 1997, vol.35, n°2, p.267-273.
- CARDOT C., Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques: Cours et problèmes résolus. Paris: Ellipses : 2010
- CASIN P., Analyse des données et des panels de données. Ed. DeBoeck: Université. perspectives marketing: 1999.

## Bibliographie

CESTARI A. R., VIEIRA E. F. S., MOTA J. A., The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads-The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol.160, p.337-343.

CHATTERJEE J., HAIK Y., CHEN C. J., Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic*, 2003, vol.257, p.113-118.

CHEN J. P., YOON J.T., YIACOUMI S., Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns, *Carbon*, 2003, vol.41, p.1635-1644.

CHIA C. H., ZAKARIA S., AHAMD S., ABDULLAH M., JANI S M., Preparation of magnetic paper from kenaf lumen loading and in situ synthesis method. *American journal of applied sciences*, 2006, vol.3, n°3, p.1738-1742.

CHITOUR C. E., Chimie de surface: introduction à la catalyse. Alger: Edition OPU : 1981

CHITOUR C. E., Physico-chimie des surfaces gaz- solide. vol. 2. Alger: Edition OPU : 1992

CHITOUR C. E., Physico-chimie des surfaces II. Alger: Edition OPU : 2004

CHUN D., KARLEN S., KOLODZIEJ C., JOST B., VIRJI S., Weinberger M. Synthesis of an Aqueous Ferrofluid. [23/11/2005]. <<http://voh.chem.ucla.edu/outreach.php3>>.

CIMINO G., CAPPELLO R. M., CARISTI C., TOSCAZO G., Characterisation of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants. *Chemosphere*, 2005, vol.60, p.947-955.

CORNEL R. M., SCHWERTMANN U., The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses. New York: Completely Revised and Extended Edition. WILEY VCH: 1996.

DAIFULLAH A. A., YAKOUT S. M., ELREEFY S. A., Adsorption of fluoride in aqueous solutions using  $\text{KMnO}_4$  modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol.147, p.633-643.

DAOU Toufik Jean., Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques. Thèse de doctorat : Chimie des Matériaux Organiques : Université de Louis Pasteur, Strasbourg. France : 2007.

DEGREMONT S. A., Mémento technique de l'eau. 9<sup>th</sup> éd Edition du cinquantième. Paris: Rueil-Malmaison : Degremont : 1989.

DELATOUR C., Magnetic separation in water-pollution control. *Transactions on Magnetism*, 1973, vol.9,n°3, p.314-316.

DEMIRAL H., DEMIRAL I., TUMSEK F., KARABACAKOGLU B., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol.144, p.188-196.

## Bibliographie

DESJARDINS R., Le traitement des eaux. Canada : Edition de l'École Polytechnique de Montréal : 1997.

DI BENDETTO M., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. France: Edition MASSON: 1997.

DOBRETSOV V. B., NOSOV V. V., UKHANOV A. E. S., RYBKIN P. M., A new method of increasing the efficiency of dry magnetic separation. *Soviet Mining*, 1969, vol.5, n°1, p.105-106.

DORE M., Chimie des oxydants de traitement des eaux. Paris : Edition Lavoisier : 1997.

DORMANN J. L., TRONC E., FIORANI D., Advances in Chemical Physics Series. New York John Wiley and Sons: vol.98: 1997.

DRBOHLAVOVA J., HRDY R., ADAM V., KIZEK R., Preparation and properties of various magnetic nanoparticles. *Sensors*, 2009, vol.9, p.2352-2362.

DUBININ M., AKAD I., NAUK, USSR, Ser. Khim : 1979. Cité par Khitous. (2011).

DUNLOP D. J., ÖZDEMİR O., Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers, Cambridge University Press, New York, London and Cambridge:1997, p.573.

EDELIN M. F., L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie. 4<sup>ème</sup> édition, Liège : 1998.

ELAISSARI A. Ferrofluides et latex magnétiques pour applications biomédicales. *Techniques de l'Ingénieurs*. 2009, p.1234-1238.

ELAISSARI A., Colloidal biomolecules, biomaterials, and biomedical applications. New York : Marcel Dekker: 2004.

ELAISSARI A., Rodrigue M., Meunier F., Herve C., Hydrophilic magnetic latex for nucleic acid extraction, purification and concentration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol.225, n°1-2, p.127-133.

ELOUEAR Z., BOUZID J., BOUJELBEN N., FEKI M., MONTIEL A., The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel*, 2008, vol.87, p.2582-2589.

EVANS B A., FISER B. L., PRINS W. J., Rapp D. J., A highly tunable silicone-based magnetic elastomer with nanoscale homogeneity. *Magnetism and magnetic materials*, 2012, vol.324, n°4, p.501-507.

FENELON J. P., Qu'est-ce que l'analyse des données?. Paris: Ed. Lefonen : 1981.

FERNANDEZ IBAÑEZ E, CENTENO T. A, STOECKLI F., Chars and activated carbons prepared from Asturian apple pulp. *Adsorption Science and Technology*, 2001, vol.19, n°8, p.645-53.



## Bibliographie

FERNANDEZ IBAÑEZ Elena., Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat: Chimie : Université de Neuchâtel : 2002.

FERREIRA DE OLIVEIRA Tatianne., Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de Doctorat: Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels : Université d'Orleans : 2011

FIESSINGER F., RICHARD Y., Mechanism underlying the removal of organic micropollutants during flocculation by an aluminium or iron salt, 1975, vol.70, p.271.

FLETCHER A. J., BENHAM M. J., Thomas K. M., Adsorption Kinetics in Competitive Adsorption of Gases and Vapors on Active Carbon. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, vol.106, p.7474.

FOCA-NICI CIURLICĂ E. L., NĂDEJDE C., CREANGĂ D. E., CARLESCU A., BADESCU V. Antibiotic Coated Magnetite Nanoparticles for biological Applications. In: NANOCON 2010, 12-14/10/2010, Olomouc, Czech Republic, EU.

FRIPAT J., CHAUSSION J., Chimie physique des phénomènes de surface: application aux oxydes et aux silicates. France : Edition MASSON : 1971.

FROELICH D., MARIS E., MASSARDIER-NAGEOTTE V. Etat de l'art technico-économique sur les procédés et techniques d'incorporation de traceurs dans des matériaux polymères, en vue du tri automatisé des déchets plastiques des produits hors d'usage. 2007. <<http://www.record-net.org/rapports#>>.

GAID K, LE CLOIREC P., MARTIN G., BERNARD T., Evolution physicochimique et biologique d'un substrat marqué après son adsorption sur charbon actif. *Environmental Technology Letters*, 1982, vol.3, p.329-336.

GALLEJA G., SERNA J., RODRIGUEZ J., Kinetic of adsorption of phenolic compound from wastewater onto activated carbon. *Carbon*, 1993, vol.31, p.691-697.

GARG U. K., KAUR M. P., SUD D., GARG V. K., Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination*, 2009, vol.249, n°2, p.475-479.

GHARIB H., OUEDERNI A., Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique. Récent progrès en génie des procédés, UR : RCCPI, ENIG, Université de Gabès, Tunisie : 2005.

GHERBIA Abdellali., Biosorption des ions Ni<sup>+2</sup> issus d'une solution synthétique et d'un effluent industriel, sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en mode dynamique. Mémoire de Magister : L'Ecole Normale Supérieure de Kouba : 2009.

GILLET G., Séparation magnétique-Théorie et modélisation, Principes physiques de la séparation magnétique. Rappel. Technique d'Ingénieur: 2003.

GÓMEZ V., CALLAO M. P., Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs. *Talanta*, 2008, vol.77, p.84-89.

## Bibliographie

GOSWAMI D., SEN R., KUMAR BASU J., DE S., Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology. *Bioresource technology*, 2009, vol.100, p.4067-73.

GOUPY J., Pratiquer les plans d'expériences. Paris: DUNOD : 2005.

GOUPY J., CREIGHTON L., Introduction aux plans d'expériences. 2<sup>ème</sup> ed. Paris: DUNOD: 2006.

GU F., ABBAS S., ZHANG X., Optimization of Maillard reaction products from casein-glucose using response surface methodology. *LWT- Food Science and Technology*, 2009, vol.42, n°8, p.1374-1379.

GUBIN S. P., KOKSHAROV Y. A., KHOMUTOV G. B., YURKOV G. Y., Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol.74, n°6, p.489-520.

GUEDIRA F. Chapitre -I- spectroscopie d'absorption UV-visible. [16/07/2014].

<http://www.fsr.um5a.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20Analytiques-M9%20Spectr.%20UV-visible/Word/CHAPITRE%20I-spectroscopie%20d%27absorption%20UV-visible.pdf>.

GUEYE M., BLIN J., BRUNSCHWIG C. Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. In: Journées scientifiques du 2iE, 4-8 avril 2011, campus 2iE Ouagadougou.

HAIDER S., BUKHARI N., PARK S.Y., IQBAL Y., AI-MASRY W. A., Adsorption of bromophenol blue from an aqueous solution onto thermally modified granular charcoal. *Chemical Engineering Research & Design*, 2011, vol.89, p.23-28,

HAMDAOUI O., NAFFRECHOUX E., Removal of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: kinetic modeling. *AIChE Journal*, 2007, vol.53, n°2, p.363-373.

HAN D. H., WANG H. L., LUO J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1994, vol.136, p.176 Cité par [Daou., (2007)].

HANCCO V., POILANA C., CHEN J., Composite lin/époxy: optimisation par le plan d'expériences. AMAC. 17<sup>èmes</sup> Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Poitiers-Futuroscope, France : Jun 2011, p.50

HANG P. T., BRINDLEY G. W., Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, 1970, vol.18, p.203-212.

HAO S., TAKAI K., KANG F., ENOKI T., Electronic and magnetic properties of acid-adsorbed nanoporous activated carbon fibers. *Carbon*, 2008, vol.46, n°1, p.110-116.

HASAN S. H., SRIVASTAVA P., TALAT M., Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: factorial design for process optimization. *Journal of hazardous materials*, 2010, vol.177, p.312-322.

## Bibliographie

HASNAIN ISA M., LANG L. S., ASAARI F. A. H., AZIZ H. A., RAMLI N. A., DHAS J.P. A., Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash. *Dyes and pigments*, 2007, vol.74, n°2, p.446-453.

HATEM Rokia, Élimination de la pollution organique par adsorption sur charbon actif magnétisé. Thèse de Magister : génie de l'environnement : ENP : 2007.

HAZOURLI S., ZIATI M., HAZOURLI A. CHERIFI M. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes-. *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*: 2007, p.187-192.

HEEBØLL-NIELSEN A., High Gradient Magnetic Fishing: Support functionalisation and application for protein recovery from unclarified bioprocess liquors. Technical University of Denmark : 2002.

HEMSASS Sabrina., Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Étude dynamique. Thèse de Magister : Génie de L'environnement : Université M'HAMED BOUGARA : 2008.

HESSE M., MEIER H., ZEEH B., Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Paris: Masson : 1997.

HORBEZ D., Utilisation de la dialyse et de l'électrodialyse dans le traitement des effluents liquides. *Récents progrès en génie des procédés* : 1993.

HOTELLING H., Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology*, 1933, vol.24, n°6, p.408-520.

HUANG P. M., WANG M. K., *Advances in Geoecology*. Ottawa: Auerswald, K.; Stanjek, H.; Bigham, J.M. International Development Centre:1997.

IIZUMI M., KOETZLE T. F., SHIRANE G., CHIKAZUMI S., MATSUI M., TODO S., Structure of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) below the Verwey transition temperature. *Acta Crystallographica*, 1982, vol.38, p.2121-2133.

IOANNIDOU O., ZABANIOOU A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production - a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2007, vol.11, p.1966-2005.

ISLAM M. A., SAKKAS V., ALBANIS T. A., Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *Journal of hazardous materials*, 2009, vol.170, n°1, p.230-238.

IZQUIERDO T.M., MARTINEZ DE YUSO A., BEGONA R., ROSA PINO M., Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass and bioenergy*, 2011, vol.35, p.1235-1244.

## Bibliographie

IZVORNI ZNANSTVENI Č., Adsorption of Imidacloprid on Powdered Activated Carbon and Magnetic Activated Carbon. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2011, vol.25, p.1.

JUANG R. S., WU F. C., TSENGZ R. L., Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, vol.227, p.437-444.

KALIL S. J., MAUGERI F., RODRIGUES M.I., Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization. *Process Biochemistry*, 2000, vol.35, n°6, p.539-550.

KAOUAH Farida., Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local. Thèse de doctorat : Génie de procédés : USTHB, Alger. 2001.

KARAM Sandrine., Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de doctorat : Électronique des hautes fréquences et optoélectroniques : Université de limoges : 2004.

KARTHIKEYAN T., RAJGOPAL S., LIMA R. M., Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol.124, p.192-199.

KEBIR Mohamed., Élimination du chrome Hexavalent par adsorption sur un matériau cellulosique. Thèse de Magister : Génie de procédés : USTHB, Alger : 2009.

KHITOUS Mohamed., Modélisation de l'adsorption des métaux lourds sur la biomasse *Pleurotus mutilus* en mode dynamique. Thèse de Magister : Génie Chimique : ENP, Alger : 2011.

KIASSOS E., MYLONAKI S., MAKRIS P. D., KEFALAS P, Implementation of response surface methodology to optimise extraction of onion (*Allium cepa*) solid waste phenolics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2009, vol.10, p.246-252.

LAAMARI M. R., DEJA A., BENZAKOUR J., BERREKHIS F., Contribution to study corrosion inhibition of iron by manganese monofluorophosphate. *Les technologies de laboratoire*, 2010, vol.5, p.18.

LE CLOIREC P., Adsorption en traitement de l'air. *Technique d'ingénieur*, G1770.1-G1771.13 : 2003.

LE CLOIREC P., GAID K, MARTIN G., SIBONY J., Rôle de la porosité du charbon actif lors du lavage des filtres biologiques. *Environmental Technology Letters*, 1982, vol.3, n°1-11, p.257-262.

LEMAITRE L., PUECH P., LEROY X., RENARD B., VILLERS A. RADIOLOGIE ET IMAGERIE MÉDICALE : Génito-urinaire - Gynéco-obstétricale – Mammaire. [23/04/2010]. < <http://www.em-consulte.com/traite/R5 /présentation /radiologie-et-imagerie-médicale-génito-urinaire-gy>>.

## Bibliographie

LEON Y LEON C. A., SOLAR J. M., CALEMMMA V., RADOVIC L. R., Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker : 1992.

LERNER L., Magnetic field of a finite solenoid with a linear permeable core. *American Journal of Physics*, 2011, vol.79, n°10, p.1030.

LIN C. L., LEE C. F., CHIU W. Y., Preparation and properties of poly (acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol.291, p.411-420.

LIU R. S., TANG Y. J., Tuber melanosporum fermentation medium optimization by Plackett-Burman design coupled with Draper-Lin small composite design and desirability function. *Bioresource Technology*, 2010, vol.101, p.3139-46.

LONG G. F., GRANDJEAN F., Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry (vol. 3, ch. 3 : Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinels). New-York: Plenum Press: 1989

LORENC W. F., HYDE J. A. 1973. Cité par [Rocher. (2008)].

LOUNICI H., AIOUCHE F., BELHOCINE D., DEROUICHE M., PAUSS A., MAMERI N. Mechanism of phenol adsorption onto electro-activated carbon granules. *Water research*, 2004, vol.38, n°1, p.218-224.

LUNDSTEDT T., SEIFERT E., ABRAMO L., THELIN B., NYSTRÖM A., PETTERSEN J., BERGMAN R., Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, vol.42, n°1-2, p.3-40.

LUZARDO F. H. M., VELASCO F.G., ALVES C. P., CORREIA I.K. D.S. CAZORLA L. L., Chemical characterization of agroforestry solid residues aiming its utilization as adsorbents for metals in water. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2015, vol.19, n°1, p.77-83, ISSN 1807-1929

MAATHER F.S., PERALTA-VIDEA J.R., Romero-Gonzalez J., DUARTE-GARDEA M., GARDEA-TORRESDEY J. L., Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2007, vol.39, p.488-492.

MALIK R., RAMTEKE D. S., WATE S. R., Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 2007, vol.27, p.1129-1138.

MARTIN A., Introduction au laboratoire de biochimie médicale, ed. Ellipses : 1995, p.83-110, ISBN 2-7298-9570-1.

MARTIN G., LAFFORT P., Odeurs et désodorisation dans l'environnement. Paris: Edition Lavoisier : 1991.

MARTINEZ-GARCIA G., BACHMANN R. Th., WILLIAMS C. J., BURGOYNE A., EDYVEAN R. G. J., Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, vol.58, p.231-238.

## Bibliographie

MCKAY G., Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation. *Chemical Engineering Journal*, 2001, vol.81, p.213-221.

MEKARZIA Abdelkader., Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux. Thèse de Magister : Génie de l'environnement : École Nationale Polytechnique d'Alger : 2000.

MERAT R., MOREAU R., Physique appliquée 1res STIII. Édition. Nathan: France: 1993.

MESHKINI F., TAGHIZADEH M., BAHMANI M., Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design, *Fuel*, 2010, vol.89, p.170-175.

MEZA M., HÄFELI U., SCHÜTT W., TELLER J., ZBOROWSKI M., Scientific and clinical applications of magnetic carriers. New York: Plenum Press: 1997

MIGNON F., PELSSER V., EL HAJJAM M., MESUROLLE B., Imagerie de la rate pathologique (II). Radiologie et imagerie médicale-abdominale-digestive, *EMC*, 33-605-A-12 : 2010.

MILOSEVIC I., MOTTE L., MAZALEYRAT F., Ferrofluides-Nanoparticules superparamagnétique. Techniques de l'Ingénieur. Editions T.I. : 2011, n°4, p. 5901-14.

MING SUN L., MEUNIER F., Adsorption en Adsorbants. Technique de l'ingénieur, J 2 730 : 2004.

MITCHELL B. A., MILBURY J. A., BROOKINS A. M., JACKSON B. J., Use of immunomagnetic capture on beads to recover *Listeria* from environmental samples. *Journal of Foods Protection*, 1994, vol.57, n°8, p.743-745.

MONSER L., ADHOUM N., *Separation and Purification Technology*, 2002, vol.26, n°2-3, p.137-146. Cité par [Rocher., (2008)].

NAMANE Abdelkader., Adsorption-biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur du charbon actif en grains. Thèse de doctorat : Génie de l'environnement : École Nationale Polytechnique d'Alger : 2006.

NEFZAQUI A., Étude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Division de la Production et de la Santé Animales, FAO, Rome : 1983.

NGUYEN T. D., PHAN N. H., DO M. H., NGO K. T., Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterisation, and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol.185, p.653-661.

NOROOZI B., SORIAL G. A., BAHRAMI H., ARAMI M., Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol.139, n°1, p.167-174.

ODENBACH S., Ferrofluids-Magnetisable Liquids and Their Application in Density Separation. *Magnetic and Electrical Separation*, 1998, vol.9, p.1-25.

## Bibliographie

OLIVEIRA L. C. A, RIOS R. V. R. A., FABRIS J. D., LAGO R M. K., SAPAG., Magnetic particle technology. A simple preparation of magnetic composites for the adsorption of water contaminants. *Journal of chemical education*, 2004, vol.81, n°2, p.248.

OULD-IDRISS A., STITOU M., CUERDA-CORREA E. M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ C., MACÍAS-GARCÍA A., ALEXANDRE-FRANCO M. F., GÓMEZ-SERRANO V., Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol.92, p.266-270.

OUNAS A., BERGACH N., ENNACIRI K., YAACOUBI A., BACAOUI A. Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole. In: Symposium International (AGDUMED). Agriculture durable en Méditerranée. Durabilité des systèmes de culture en Zone Méditerranéenne, gestion des ressources en eau et en sol, mai. Rabat : 2009.

PEARSON Bravais. Statistique descriptive bivariée. [12/08/2013]. <[http://tice.agrocampus-ouest.fr/pluginfile.php/21579/mod\\_resource/content/0/cours\\_Vermandele/ELST3\\_web\\_18janv2012/co/grain\\_3\\_2\\_3\\_c\\_Correlation\\_Bravais\\_Pearson.html](http://tice.agrocampus-ouest.fr/pluginfile.php/21579/mod_resource/content/0/cours_Vermandele/ELST3_web_18janv2012/co/grain_3_2_3_c_Correlation_Bravais_Pearson.html)>.

PERRIN M. Principe du MEB et de la microanalyse par EDS. [22/12/2013]. <[http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe\\_MEB.html](http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html)>.

PETROV N., BUDINOVA T., RAZVIGOROU M., PARRA J., GALIATSATOU P., Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. *Biomass & bioenergy*, 2008, vol.32, p.1303-1310.

PETROVA N., BUDINOVA T., RAZVIGOROVA M., PARRAB J., GALIATSATOU C. P., Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. *Biomass And Bioenergy*, 2008, vol.32, p.303-1310.

PODE V., POPOVICI E., PODE R., GEORGESCU V., Magnetic properties of an adsorbent based on modified natural zeolite. *Revue romaine de chimie*, 2007, vol.52, n°10, p.983-989.

POLLARD S. J. T., FOWLER G. D., SOLLARS C. J., PERRY R., Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment. A review. *Science of the Total Environment*, 1992, vol.116, p.31-52.

PONNUSAMI V., KRITHIKA V., MADHURAM R., SRIVASTAVA S.N., Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol.142, p.397-403.

PREDOI D., A study on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2007, vol.2, n°1, p.169-173.

PURI B.R., *Carbon*, 1966, vol.4, p.391. Cité par [Mekarzia. (2000)]

## Bibliographie

QINGFENG L., ZHI-GANG C., BILU L., WENCAI R., FENG L., HONGTAO C., HUI-MING C., Synthesis of different magnetic carbon nanostructures by the pyrolysis of ferrocene at different sublimation temperatures, *Carbon*, 2008, vol.46, n°14, p.1892-1902.

RAFIQUL I., LUGANG B., YAN Y., LI T., Study on co-liquefaction of coal and bagasse by factorial experiment design method. *Fuel processing technology*, 2000, vol.68, p.3-12.

RAMAKRISHNA G., SUSMITA M., Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol.160, p.99-107.

RANGEL-MENDEZ J. R., MONROY-ZEPEDA R., LEYVA-RAMOS E., DIAZ-FLORES P. E., SHIRAI K., Chitosane selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol.162, p.503-511.

RECORD REseau Coopératif de Recherche sur les Déchets. Etat de l'art technico-économique sur les procédés et techniques d'incorporation de traceurs dans des matériaux polymères, en vue du tri automatisé des déchets plastiques des produits hors d'usage. [24/03/2014]. [www.record-net.org/storage/etudes/07.../Rapport\\_record07-0907\\_2A.pdf](http://www.record-net.org/storage/etudes/07.../Rapport_record07-0907_2A.pdf).

REFFAS Abdelbaki., Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat : Génie de l'environnement : université Mentouri-Constantine : 2010.

RICHIDI Y., Élimination des nitrates par adsorption sur l'ambrilite IRA 410. Thèse de Magister : USTHB, Alger : 2010.

ROCHER Vincent Gael., Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat : Chimie-Physique : Université pierre et marie curie UPMC Paris : 2008.

ROSENSWEIG R. E., Ferrohydrodynamics. Cambridge: Cambridge University Press, England: 1985.

RUOTOLO L. A. M., GUBULIN J. C., A factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr(VI) at polyaniline-modified electrodes. *Chemical engineering journal*, 2005, vol.110, p.113-121.

RUTHVEN D. M., Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Ed. John Wiley & Sons : 1984.

SADO G., SADO M. C., Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR : 2000.



## Bibliographie

SAFARIK I., SAFARIKOVA M., BioMagnetic Research and Technology: a new online journal. *BioMed Central journals*, 2003, vol.1, p.1.

SCHERER C., FIGUEIREDO NETO A. M., Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 2005, vol.35, n°3, p.718-727.

SERGENT M., DUPUY D., CORRE B., CLAEYS-BRUNO M. 2009. Comparaison de méthode criblage pour la simulation numérique. 41<sup>èmes</sup> Journées de Statistique, SFdS, 2009, Bordeaux, France.

SING K. S. W., EVERETT D. H., HAUL R. A. W., MOSCOU L., PIEROTTI R. A., ROUQUEROL J., SIEMIENIEWSKA T., Calculation of specific surface of powder. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, vol.57, n°4, p.603-619.

SINGER P.C., BILYK K., *Water Research*, 2002, vol.36, n°16, p.4009-4022 Cité par [Rocher., (2008)].

SLASLI Mohammed Abdelbassat., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat : Chimie-Physique : Université de Neuchâtel : 2002.

SLUNJSKI M., BOURKE M., O'LEARY B. 2000. MIEX® DOC Process for Removal of Humics in Water Treatment, IHSS-Australian Branch Symposium: Humic Substances – Science and Commercial Applications, 18 Feb Monash Uni. Melbourne, Australia, 22-27.

STOECKLI F., Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon*, 1990, vol.28, n°1, p.1-6.

SUN Y., LAW D.C., VISBECK S.B., HICKS R.F., Kinetics of tertiarybutylphosphine adsorption and phosphorus desorption from indium phosphide (001). *Surface Science*, 2002, vol.513, p.256-262.

TAGUCHI G., Introduction to Quality Engineering: Designing Quality into Products and Processes, Asian Productivity Organization. American supplier institute inc: Unipub-Kraus: Dearborn, MI, USA : 1986.

TARTAJ P., DEL PUERTO MORALES M., VEINTEMILLAS-VERDAGUER S., GONZÁLEZ-CARREÑO T., SERNA C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, vol.36, p.182-197.

THEBAULT P., CACES J. M., FIESSINGER F., Mechanism underlying the removal of organic micropollutants during flocculation by an aluminium or iron salt. *Water research*, 1981, vol.15, p.183-189.

TINSSON W., Plans d'expérience : construction et analyses statistique. Mathématiques et Applications: springer: 2010.

## Bibliographie

TIPLER F. J., *The Physics of Christianity*. New York: Doubleday : 2007.

TODD P., COOPER R. P., DOYLE J. F., DUNN S., VELLINGER J., DEUSER M. S., Multistage magnetic particle separator. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, vol.225, n°1-2, p.294-300.

TRIBOULET Philippe. 2008. NOTIONS DE BASES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES. [09/09/2008]. <[http://eduscol.education.fr/rnchimie/math/triboulet/plans\\_experiences.pdf](http://eduscol.education.fr/rnchimie/math/triboulet/plans_experiences.pdf)>.

TSAO H. S. J., LIU H., Optimal sequencing of test conditions in  $2^k$  factorial experimental design for run-size minimization. *Computers & Industrial Engineering*, 2008, vol.55, p.450-464.

UGELSTAD J., OLSVIK O., SCHMID R., BERGE A., FUNDERUD S., NUSTAD K., *Molecular Interactions in Bioseparations*. New York: T. Ngo. Plenum Press: 1993.

VENUGOPALAN R., SATHIYAMOORTHY D., Investigation through factorial design on Novel method of preparing vanadium carbide using carbon during aluminothermic, Reduction. *Journal of materials processing technology*, 2006, vol.176, p.133-139.

VON OESTREKO R., *German patent*, 1901, vol.136, p.792.

WADAME Bouchra., Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences. Thèse de doctorat : Sciences Pour l'Ingénieur : université de technologie de Belfort Montbeliard : 2006.

WANG J., WEI W., Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol.34, p.1253-1259.

WANG X., Preparation of magnetic hydroxyapatite and their use as recyclable adsorbent for phenol in wastewater. *Clean-Soil, Air, Water*, 2011, vol.39, n°1, p.13-20.

WEI Z. J., LIAO A. M., ZHANG H. X., LIU J., JIANG S. T., Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of silkworm pupal oil applying the response surface methodology. *Bioresource Technology*, 2009, vol.100, p.4214-4219.

WEISSLEDER R., ELIZONDO G., STARK D. D., The diagnosis of splenic lymphoma by MR imaging value of superparamagnetic iron oxide. *AJR Am J Roentgenol*; 1989, vol.152, p.175-80.

WILSON K. S., HARRIS L. A., GOFF J. D., RIFFLE J. S., A generalized method for magnetite nanoparticle steric stabilization utilizing block copolymers containing carboxylic acids. *European cells and Materials*, 2002, vol.3, n°2, p.206-209

WU K. H., TING T. H., LIU C. I., YANG C. C., HSI J. S., Electromagnetic and microwave absorbing properties of  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ /bamboo charcoal core-shell nano-composites. *Composites Science and Technology*, 2008, vol.68, p.132-139.

## Bibliographie

YAHIAOUI I., AISSANI-BENISSAD F., Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two level factorial design. *Arabian journal of chemistry*, 2010, vol.10, p.1016.

ZABANIOTOU A., STAVROPOULOS G., SKOULOU V., Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource Technology*, 2008, vol.99, p.320-326.

ZHANG B., XIONG S., XIAO B., YU D., JIA X., Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. *International journal of Hydrogen energy*, 2011, vol.36, p.355-363.

ZHAO Y., WANG J., LUAN Z., PENG X., LIANG Z., SHI L., Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol.165, n°1-3, p.1193-1199.

ZIATI M., HAZOURLI S., NOUACER S., KHELAIPIA F. Z., NAIT MERZOUG N., Adsorption de l'Arsenic(III) sur un Résidu Naturel Lignocellulosique Valorisé In Charbon Actif - Exemple des Noyaux de Dattes. *Lebanese Science Journal*, 2013, vol.14, n°1, p.73-85.

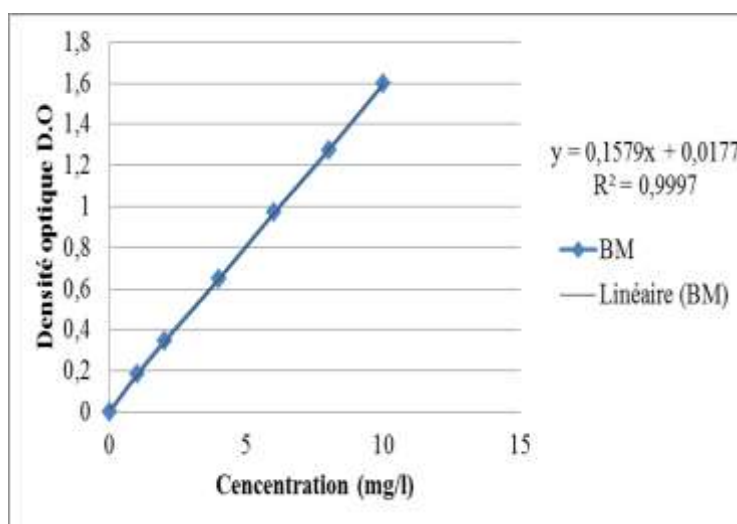
ZIJLSTRA H., *Ferromagnetic Materials*. Amsterdam: North-Holland: 1982.

## Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène (BM)

Une courbe d'étalonnage de densité optique (DO) en fonction de la concentration de bleu de méthylène (BM) a été obtenue à des solutions comprise entre 0 et 100mg/L. Les densités optiques ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde  $\lambda=661\text{nm}$ .

Les données expérimentales rapportées dans la figure 1 indiquent la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression proche de l'unité. La concentration en bleu de méthylène inconnue déterminée à partir de l'équation de la droite de régressions linéaire est :

$$C(\text{mg/L}) = [(DO - 0,0177) / 0,1579] \text{ (Fig.1)}$$



**Fig.1:** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène avec la gamme de concentration entre: de 0 et 10mg/L

## Table du $\chi^2$

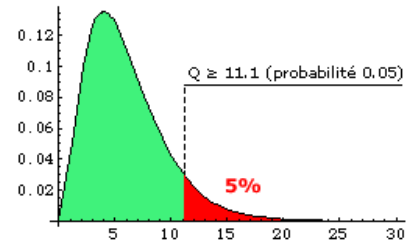
'n' est le nombre de degrés de liberté et 'a' est le seuil de tolérance.

Pour 5 degrés de liberté, Q sera supérieur à 11.07 dans seulement 5% des cas.

## Annexe-2-

n	a=0.05	a=0.01	a=0.001
1	3.84	6.64	10.83
2	5.99	9.21	13.82
3	7.82	11.35	16.27
4	9.49	13.28	18.47
5	11.07	15.09	20.52
6	12.59	16.81	22.46
7	14.07	18.48	24.32
8	15.51	20.09	26.13
9	16.92	21.67	27.88
10	18.31	23.21	29.59
11	19.68	24.73	31.26
12	21.03	26.22	32.91
13	22.36	27.69	34.53
14	23.69	29.14	36.12
15	25.00	30.58	37.70
16	26.30	32.00	39.25
17	27.59	33.41	40.79
18	28.87	34.81	42.31
19	30.14	36.19	43.82
20	31.41	37.57	45.32
21	32.67	38.93	46.80
22	33.92	40.29	48.27
23	35.17	41.64	49.73
24	36.42	42.98	51.18
25	37.65	44.31	52.62
26	38.89	45.64	54.05
27	40.11	46.96	55.48
28	41.34	48.28	56.89
29	42.56	49.59	58.30
30	43.77	50.89	59.70
31	44.99	52.19	61.10
32	46.19	53.49	62.49
33	47.40	54.78	63.87
34	48.60	56.06	65.25
35	49.80	57.34	66.62
36	51.00	58.62	67.99
37	52.19	59.89	69.35
38	53.38	61.16	70.71
39	54.57	62.43	72.06
40	55.76	63.69	73.41
41	56.94	64.95	74.75
42	58.12	66.21	76.09
43	59.30	67.46	77.42
44	60.48	68.71	78.75
45	61.66	69.96	80.08
46	62.83	71.20	81.40
47	64.00	72.44	82.72
48	65.17	73.68	84.03
49	66.34	74.92	85.35
50	67.51	76.15	86.66

n	a =0.05	a =0.01	a =0.001
51	68.67	77.39	87.97
52	69.83	78.62	89.27
53	70.99	79.84	90.57
54	72.15	81.07	91.88
55	73.31	82.29	93.17
56	74.47	83.52	94.47
57	75.62	84.73	95.75
58	76.78	85.95	97.03
59	77.93	87.17	98.34
60	79.08	88.38	99.62
61	80.23	89.59	100.88
62	81.38	90.80	102.15
63	82.53	92.01	103.46
64	83.68	93.22	104.72
65	84.82	94.42	105.97
66	85.97	95.63	107.26
67	87.11	96.83	108.54
68	88.25	98.03	109.79
69	89.39	99.23	111.06
70	90.53	100.42	112.31
71	91.67	101.62	113.56
72	92.81	102.82	114.84
73	93.95	104.01	116.08
74	95.08	105.20	117.35
75	96.22	106.39	118.60
76	97.35	107.58	119.85
77	98.49	108.77	121.11
78	99.62	109.96	122.36
79	100.75	111.15	123.60
80	101.88	112.33	124.84
81	103.01	113.51	126.09
82	104.14	114.70	127.33
83	105.27	115.88	128.57
84	106.40	117.06	129.80
85	107.52	118.24	131.04
86	108.65	119.41	132.28
87	109.77	120.59	133.51
88	110.90	121.77	134.74
89	112.02	122.94	135.96
90	113.15	124.12	137.19
91	114.27	125.29	138.45
92	115.39	126.46	139.66
93	116.51	127.63	140.90
94	117.63	128.80	142.12
95	118.75	129.97	143.32
96	119.87	131.14	144.55
97	120.99	132.31	145.78
98	122.11	133.47	146.99
99	123.23	134.64	148.21
100	124.34	135.81	149.48



### Annexe-3-

Matrice ou plan d'expérience et les valeurs observées et prédites des réponses  $R_f(\%)$  et indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) du charbon (Char.) (en unité codée)

Configuration	Matrice des facteurs		Intéraction double	Rendement massique $R_f(\%)$			Indice d'iode $I_{I_2}$ (mg/g)		
	X1	X2	X1*X2	$R_f$ (obs.)	$R_f$ (prév.)	$R_f$ (Rési.)	$I_{I_2}$ (obs.)	$I_{I_2}$ (prév.)	$I_{I_2}$ (Rési.)
1	-1	-1	1	48,4	44,6994872	3,70051282	292,1	299,66859	-7,5685897
2	1	-1	-1	24,2	24,2328205	-0,0328205	323,85	340,251923	-16,401923
3	-1	1	-1	40,6	40,4994872	0,10051282	373,55	413,601923	-40,051923
4	1	1	1	22,6	20,0328205	2,56717949	444,5	454,185256	-9,6852564

Estimations des coefficients de régression des réponses  $R_f(\%)$  et indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) du charbon (Char.) (en unité codée)

#### Réponse $R_f(\%)$

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	32,366154	0,40108	80,70	<,0001*
X1	-10,23333	0,590374	-17,33	<,0001*
X2	-2,1	0,590374	-3,56	0,0061*
X1*X2	1,55	0,723058	2,14	0,0607

#### Réponse indice d'iode $I_{I_2}$ (mg/g)

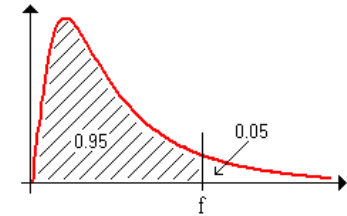
Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	376,92692	5,455614	69,09	<,0001*
X1	20,291667	8,030447	2,53	0,0324*
X2	56,966667	8,030447	7,09	<,0001*
X1*X2	9,8	9,835248	1,00	0,3451

**Table : Loi de Fisher-Snedecor**

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor F ( p-1; n-p) ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée

p-1 : degrés de liberté du numérateur (dl modèle)

n-p: degrés de liberté du dénominateur (dl résidu)



**Valeurs tabulées du critère de Fisher, α=0,05[36]**

	(n-p)		(p-1)																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	30	40	50	60	80	100
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02	250.10	251.14	251.77	252.20	252.72	253.04
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45	19.46	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49
3	7.71	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.67	8.66	8.62	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55
4	6.64	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80	5.75	5.72	5.70	5.69	5.67	5.66
5	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	3.96	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88	3.87	3.81	3.77	3.75	3.74	3.72	3.71
6	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.49	3.48	3.47	3.46	3.44	3.38	3.34	3.32	3.30	3.29	3.27
7	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24	3.22	3.20	3.19	3.17	3.16	3.15	3.08	3.04	3.02	3.01	2.99	2.97
8	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94	2.86	2.83	2.80	2.79	2.77	2.76
9	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.70	2.66	2.64	2.62	2.60	2.59
10	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65	2.57	2.53	2.51	2.49	2.47	2.46
11	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54	2.47	2.43	2.40	2.38	2.36	2.35
12	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55	2.53	2.51	2.50	2.48	2.47	2.46	2.38	2.34	2.31	2.30	2.27	2.26
13	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.44	2.43	2.41	2.40	2.39	2.31	2.27	2.24	2.22	2.20	2.19
14	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.38	2.37	2.35	2.34	2.33	2.25	2.20	2.18	2.16	2.14	2.12
15	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28	2.19	2.15	2.12	2.11	2.08	2.07
16	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23	2.15	2.10	2.08	2.06	2.03	2.02
17	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19	2.11	2.06	2.04	2.02	1.99	1.98
18	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.16	2.07	2.03	2.00	1.98	1.96	1.94
19	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12	2.04	1.99	1.97	1.95	1.92	1.91
20	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.06	2.04	2.01	1.99	1.98	1.96	1.95	1.93	1.84	1.79	1.76	1.74	1.71	1.70
30	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95	1.92	1.90	1.89	1.87	1.85	1.84	1.74	1.69	1.66	1.64	1.61	1.59
40	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.99	1.95	1.92	1.89	1.87	1.85	1.83	1.81	1.80	1.78	1.69	1.63	1.60	1.58	1.54	1.52
50	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.75	1.65	1.59	1.56	1.53	1.50	1.48
60	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.93	1.89	1.86	1.84	1.81	1.79	1.77	1.75	1.74	1.72	1.62	1.57	1.53	1.50	1.47	1.45
70	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.91	1.88	1.84	1.82	1.79	1.77	1.75	1.73	1.72	1.70	1.60	1.54	1.51	1.48	1.45	1.43
80	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.90	1.86	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.59	1.53	1.49	1.46	1.43	1.41
90	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.89	1.85	1.82	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.68	1.57	1.52	1.48	1.45	1.41	1.39
100	3.92	3.07	2.68	2.44	2.29	2.17	2.08	2.01	1.96	1.91	1.87	1.83	1.80	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.66	1.55	1.49	1.45	1.42	1.39	1.36
150	3.90	3.06	2.66	2.43	2.27	2.16	2.07	2.00	1.94	1.89	1.85	1.82	1.79	1.76	1.73	1.71	1.69	1.67	1.66	1.64	1.54	1.48	1.44	1.41	1.37	1.34
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.84	1.80	1.77	1.74	1.72	1.69	1.67	1.66	1.64	1.62	1.52	1.46	1.41	1.39	1.35	1.32
300	3.87	3.03	2.63	2.40	2.24	2.13	2.04	1.97	1.91	1.86	1.82	1.78	1.75	1.72	1.70	1.68	1.66	1.64	1.62	1.61	1.50	1.43	1.39	1.36	1.32	1.30
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.81	1.77	1.74	1.71	1.69	1.66	1.64	1.62	1.61	1.59	1.48	1.42	1.38	1.35	1.30	1.28
1000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.80	1.76	1.73	1.70	1.68	1.65	1.63	1.61	1.60	1.58	1.47	1.41	1.36	1.33	1.29	1.26
2000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.10	2.01	1.94	1.88	1.84	1.79	1.76	1.73	1.70	1.67	1.65	1.63	1.61	1.59	1.58	1.46	1.40	1.36	1.32	1.28	1.25

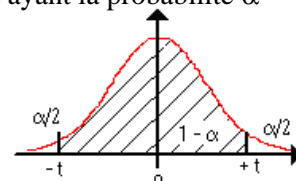
## Table de la Loi de Student

## Annexe-5-

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à **[n-p]** degrés de liberté (résidu) : valeur **t** ayant la probabilité  $\alpha$  d'être dépassée en valeur absolue.

$$P(-t < T < +t) = 1 - \alpha \text{ ou,}$$

$$P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$$



**Valeurs tabulées du critère de Student [36]**

$\alpha$ bilatéral	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	<b>0.05</b>	0.02	0.01
1-a/2 (unilatéral) degré de liberté <b>[n-p]</b>	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768
15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208
17	0.1276	0.2573	0.3919	0.5344	0.6892	0.8633	1.069	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982
18	0.1274	0.2571	0.3915	0.5338	0.6884	0.862	1.0672	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784
19	0.1274	0.2569	0.3912	0.5333	0.6876	0.861	1.0655	1.3277	1.7291	2.093	2.5395	2.8609
20	0.1273	0.2567	0.3909	0.5329	0.687	0.86	1.064	1.3253	1.7247	2.086	2.528	2.8453
21	0.1272	0.2566	0.3906	0.5325	0.6864	0.8591	1.0627	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314
22	0.1271	0.2564	0.3904	0.5321	0.6858	0.8583	1.0614	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188
23	0.1271	0.2563	0.3902	0.5317	0.6853	0.8575	1.0603	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073
24	0.127	0.2562	0.39	0.5314	0.6848	0.8569	1.0593	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.797
25	0.1269	0.2561	0.3898	0.5312	0.6844	0.8562	1.0584	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874
26	0.1269	0.256	0.3896	0.5309	0.684	0.8557	1.0575	1.315	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787
27	0.1268	0.2559	0.3894	0.5306	0.6837	0.8551	1.0567	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707
28	0.1268	0.2558	0.3893	0.5304	0.6834	0.8546	1.056	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633
29	0.1268	0.2557	0.3892	0.5302	0.683	0.8542	1.0553	1.3114	1.6991	2.0452	2.462	2.7564
30	0.1267	0.2556	0.389	0.53	0.6828	0.8538	1.0547	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.75
31	0.1267	0.2555	0.3889	0.5298	0.6825	0.8534	1.0541	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.744
32	0.1267	0.2555	0.3888	0.5297	0.6822	0.853	1.0535	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385
33	0.1266	0.2554	0.3887	0.5295	0.682	0.8526	1.053	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333
34	0.1266	0.2553	0.3886	0.5294	0.6818	0.8523	1.0525	1.307	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284
35	0.1266	0.2553	0.3885	0.5292	0.6816	0.852	1.052	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238
36	0.1266	0.2552	0.3884	0.5291	0.6814	0.8517	1.0516	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195
37	0.1265	0.2552	0.3883	0.5289	0.6812	0.8514	1.0512	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154
38	0.1265	0.2551	0.3882	0.5288	0.681	0.8512	1.0508	1.3042	1.686	2.0244	2.4286	2.7116
39	0.1265	0.2551	0.3882	0.5287	0.6808	0.8509	1.0504	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079
40	0.1265	0.255	0.3881	0.5286	0.6807	0.8507	1.05	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045
50	0.1263	0.2547	0.3875	0.5278	0.6794	0.8489	1.0473	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778
60	0.1262	0.2545	0.3872	0.5272	0.6786	0.8477	1.0455	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603
70	0.1261	0.2543	0.3869	0.5268	0.678	0.8468	1.0442	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479
80	0.1261	0.2542	0.3867	0.5265	0.6776	0.8461	1.0432	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387
90	0.126	0.2541	0.3866	0.5263	0.6772	0.8456	1.0424	1.291	1.662	1.9867	2.3685	2.6316
100	0.126	0.254	0.3864	0.5261	0.677	0.8452	1.0418	1.2901	1.6602	1.984	2.3642	2.6259
110	0.126	0.254	0.3863	0.5259	0.6767	0.8449	1.0413	1.2893	1.6588	1.9818	2.3607	2.6213
120	0.1259	0.2539	0.3862	0.5258	0.6765	0.8446	1.0409	1.2886	1.6576	1.9799	2.3578	2.6174
130	0.1259	0.2539	0.3862	0.5257	0.6764	0.8444	1.0406	1.2881	1.6567	1.9784	2.3554	2.6142
140	0.1259	0.2538	0.3861	0.5256	0.6762	0.8442	1.0403	1.2876	1.6558	1.9771	2.3533	2.6114
infini (loi normale)	0.1257	0.2533	0.3853	0.5244	0.6744	0.8416	1.0364	1.2816	1.6449	1.96	2.3264	2.5759



Tableau de décodage des réponses  $R_f$ (%), Burn-off(%) et indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) du charbon actif (C.Actif) (en unité codée)

	Matrice des facteurs			Intéactions doubles						Intéactions triples	Réponses		
	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X1	X2X2	X3X3	X1X2X3	$R_f$ (%)	Burn-off(%)	$I_{I_2}$ (mg/g)
1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	46,2	53,8	368,3
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	42,8	57,2	463,55
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	30	70	190,5
4	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	27,6	72,4	234,95
5	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	43,06	56,94	539,75
6	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	38,4	61,6	647,7
7	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	26,68	73,32	292,1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	21,14	78,86	304,8
9	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	34,4	65,6	400,05
10	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	30,5	69,5	571,5
11	0	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	43,23	56,77	565,15
12	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	26,17	73,83	279,4
13	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	0	33,9	66,1	463,55
14	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	31,09	68,91	508
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,5	68,5	488,95
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,97	68,03	476,25
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,55	68,45	469,9
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32,83	67,17	463,55
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,09	68,91	501,65
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,29	68,71	514,35

Matrice ou plan d'expérience et les valeurs observées et prédites des réponses  $R_f$ (%), Burn-off(%) et indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) du charbon actif (C.Actif)

Configuration n	Facteurs			Rendement massique $R_f$ (%)			Taux d'activation Burn-off(%)			Indice d'iode $I_{I_2}$ (mg/g)		
	X1	X2	X3	$R_f$ (obs.)	$R_f$ (prév.)	$R_f$ (Rési.)	Burn-off (obs.)	Burn-off (prév.)	Burn-off (Rési.)	$I_{I_2}$ (obs.)	$I_{I_2}$ (prév.)	$I_{I_2}$ (Rési.)
---	-1	-1	-1	46,2	46,213454545	-0,013454545	53,8	53,786545455	0,013454545	368,3	372,34090909	-4,040909091
--+	-1	-1	1	42,8	43,051454545	-0,251454545	57,2	56,948545455	0,251454545	463,55	463,46340909	0,0865909091
-+-	-1	1	-1	30	29,853454545	0,146545455	70	70,146545455	-0,146545455	190,5	187,23840909	3,2615909091
-++	-1	1	1	27,6	27,691454545	-0,091454545	72,4	72,308545455	0,091454545	234,95	227,56090909	7,3890909091
+--	1	-1	-1	43,06	43,159454545	-0,099454545	56,94	56,840545455	0,099454545	539,75	551,72840909	-11,97840909
++-	1	-1	1	38,4	38,737454545	-0,337454545	61,6	61,262545455	0,337454545	647,7	655,55090909	-7,850909091
++-	1	1	-1	26,68	26,619454545	0,060545455	73,32	73,380545455	-0,060545455	292,1	296,77590909	-4,675909091
+++	1	1	1	21,14	21,317454545	-0,177454545	78,86	78,682545455	0,177454545	304,8	305,34840909	-0,548409091
a00	-1	0	0	34,4	34,190181818	0,2098181818	65,6	65,809818182	-0,209818182	400,05	406,74636364	-6,696363636
A00	1	0	0	30,5	29,946181818	0,5538181818	69,5	70,053818182	-0,553818182	571,5	546,44636364	25,053636364
0a0	0	-1	0	43,23	42,528181818	0,7018181818	56,77	57,471818182	-0,701818182	565,15	541,36636364	23,783636364
0A0	0	1	0	26,17	26,108181818	0,0618181818	73,83	73,891818182	-0,061818182	279,4	284,82636364	-5,426363636
00a	0	0	-1	33,9	33,994181818	-0,094181818	66,1	66,005818182	0,0941818182	463,55	446,11636364	17,433636364
00A	0	0	1	31,09	30,232181818	0,8578181818	68,91	69,767818182	-0,857818182	508	507,07636364	0,9236363636
000	0	0	0	31,5	31,959545455	-0,459545455	68,5	68,040454545	0,459545455	488,95	491,89409091	-2,944090909
000	0	0	0	31,97	31,959545455	0,010454545	68,03	68,040454545	-0,010454545	476,25	491,89409091	-15,64409091
000	0	0	0	31,55	31,959545455	-0,409545455	68,45	68,040454545	0,409545455	469,9	491,89409091	-21,99409091
000	0	0	0	32,83	31,959545455	0,870454545	67,17	68,040454545	-0,870454545	463,55	491,89409091	-28,34409091
000	0	0	0	31,09	31,959545455	-0,869545455	68,91	68,040454545	0,869545455	501,65	491,89409091	9,7559090909
000	0	0	0	31,29	31,959545455	-0,669545455	68,71	68,040454545	0,669545455	514,35	491,89409091	22,455909091

Estimations des coefficients de régression des réponses  $R_f(\%)$ , Burn-off(%) et Indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g) du charbon actif (C.Actif) (en unité codée)

Annexe-7-

Réponse  $R_f(\%)$

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	31,959545	0,234427	136,33	<,0001*
X1	-2,122	0,215642	-9,84	<,0001*
X2	-8,21	0,215642	-38,07	<,0001*
X3	-1,881	0,215642	-8,72	<,0001*
X1*X2	-0,28	0,241095	-1,16	0,2754
X1*X3	-0,55	0,241095	-2,28	0,0485*
X2*X3	0,015	0,241095	0,06	0,9518
X1*X1	0,1086364	0,411212	0,26	0,7976
X2*X2	2,3586364	0,411212	5,74	0,0003*
X3*X3	0,1536364	0,411212	0,37	0,7173
X1*X2*X3	-0,235	0,241095	-0,97	0,3552

Réponse Burn-off(%)

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	68,040455	0,234427	290,24	<,0001*
X1	2,122	0,215642	9,84	<,0001*
X2	8,21	0,215642	38,07	<,0001*
X3	1,881	0,215642	8,72	<,0001*
X1*X2	0,28	0,241095	1,16	0,2754
X1*X3	0,55	0,241095	2,28	0,0485*
X2*X3	-0,015	0,241095	-0,06	0,9518
X1*X1	-0,108636	0,411212	-0,26	0,7976
X2*X2	-2,358636	0,411212	-5,74	0,0003*
X3*X3	-0,153636	0,411212	-0,37	0,7173
X1*X2*X3	0,235	0,241095	0,97	0,3552

Réponse Indice d'iode  $I_{I_2}$  (mg/g)

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	491,89409	7,266659	67,69	<,0001*
X1	69,85	6,684354	10,45	<,0001*
X2	-128,27	6,684354	-19,19	<,0001*
X3	30,48	6,684354	4,56	0,0014*
X1*X2	-23,01875	7,473335	-3,08	0,0131*
X1*X3	-2,38125	7,473335	-0,32	0,7573
X2*X3	-18,25625	7,473335	-2,44	0,0372*
X1*X1	-15,29773	12,74656	-1,20	0,2607
X2*X2	-78,79773	12,74656	-6,18	0,0002*
X3*X3	-15,29773	12,74656	-1,20	0,2607
X1*X2*X3	-5,55625	7,473335	-0,74	0,4762

## Annexe-8-

	Observed, Predicted, and Residual Values ( <b>Fe.C.Actif</b> ) 7 factors at two levels; MS Residual=264,2993 DV: $I_{1,2}$ (mg/g)			Observed, Predicted, and Residual Values ( <b>Fe.C.Actif</b> ) 7 factors at two levels; MS Residual=,18616 DV: <b>TSM(%)</b>		
	<b>Observed</b>	<b>Predictd</b>	<b>Resids</b>	<b>Observed</b>	<b>Predictd</b>	<b>Resids</b>
<b>1</b>	838,2000	837,6283	0,5717	66,00135	65,99072	0,010628
<b>2</b>	908,0500	898,3307	9,7193	48,28278	48,10211	0,180674
<b>3</b>	793,7500	784,0307	9,7193	83,62317	83,44250	0,180674
<b>4</b>	901,7000	902,2717	-0,5717	92,55825	92,56887	-0,010628
<b>5</b>	774,7000	763,8373	10,8627	86,75296	86,55103	0,201930
<b>6</b>	666,7500	666,1783	0,5717	98,65518	98,64455	0,010628
<b>7</b>	742,9500	743,5217	-0,5717	26,69906	26,70969	-0,010628
<b>8</b>	660,4000	649,5373	10,8627	84,31631	84,11438	0,201930
<b>9</b>	755,4200	768,2260	-12,8060	77,11500	76,72580	0,389198
<b>10</b>	755,8900	768,2260	-12,3360	76,32800	76,72580	-0,397802
<b>11</b>	750,5600	768,2260	-17,6660	76,37400	76,72580	-0,351802
<b>12</b>	769,8700	768,2260	1,6440	76,32100	76,72580	-0,404802

Effet d'estimation sur la réponse **TSM(%)** **Fe.C.Actif**

Effect Estimates; <b>TSM(%)</b> ; R-sqr=0,99983; Adj:0,99952 ( <b>Fe.C.Actif</b> ) 7 Factor Screening Design; MS Residual=0,18616 DV: <b>TSM (%)</b>										
	Effect	Std.Err.	t(4)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. - Coeff.	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
<b>Mean/Interc.</b>	73,2655	0,132176	554,304	0,000000	72,8985	73,6325	73,2655	0,132176	72,8985	73,6325
<b>(1)B</b> champ	-4,5740	0,264351	-17,303	0,000065	-5,3080	-3,8401	-2,2870	0,132176	-2,6540	-1,9200
<b>(2)M</b> Char.	-32,8542	0,305090	-107,687	0,000000	-33,7013	-32,0071	-16,4271	0,152545	-16,8506	-16,0036
<b>(3)M</b> surf.	1,5590	0,305090	5,110	0,006935	0,7119	2,4060	0,7795	0,152545	0,3560	1,2030
<b>(4)R</b> [HCl/Fe]	-21,1194	0,304620	-69,330	0,000000	-21,9651	-20,2736	-10,5597	0,152310	-10,9826	-10,1368
<b>(5)t</b> agit.	17,7456	0,305090	58,165	0,000001	16,8985	18,5927	8,8728	0,152545	8,4493	9,2963
<b>(6)t</b> ult-son	16,4023	0,305090	53,762	0,000001	15,5553	17,2494	8,2012	0,152545	7,7776	8,6247
<b>(7)t</b> séj.	1,1429	0,305090	3,746	0,020013	0,2959	1,9900	0,5715	0,152545	0,1479	0,9950

Annexe-9-

ANOVA\_ sur la réponse **TSM(%)**\_ **Fe.C.Actif**

ANOVA; <b>TSM(%)</b> ; R-sqr=0,99983; Adj:0,99952 ( <b>Fe.C.Actif</b> ) 7 Factor Screening Design; MS Residual=0,18616 DV: <b>TSM(%)</b>					
	SS	df	MS	F	p
<b>(1)B</b> champ	55,735	1	55,735	299,39	0,000065
<b>(2)M</b> Char.	2158,795	1	2158,795	11596,45	0,000000
<b>(3)M</b> surf.	4,861	1	4,861	26,11	0,006935
<b>(4)R</b> [HCl/Fe]	894,809	1	894,809	4806,67	0,000000
<b>(5)t</b> agit.	629,812	1	629,812	3383,18	0,000001
<b>(6)t</b> ult-son	538,072	1	538,072	2890,37	0,000001
<b>(7)t</b> séj.	2,613	1	2,613	14,03	0,020013
<b>Error</b>	0,745	4	0,186		
<b>Total SS</b>	4300,728	11			

Coefficient de régression sur la réponse **TSM(%)** **Fe.C.Actif**

Regr. Coefficients; <b>TSM(%)</b> ; R-sqr=0,99983; Adj:0,99952 ( <b>Fe.C.Actif</b> ) 7 Factor Screening Design; MS Residual=0,18616 DV: <b>TSM(%)</b>						
	Regressn - Coeff.	Std.Err.	t(4)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
<b>Mean/Interc.</b>	89,9076 (a <sub>0</sub> )	0,732268	122,780	0,000000	87,8745	91,9407
<b>(1)B</b> champ	-0,3812 (a <sub>1</sub> )	0,022029	-17,303	0,000065	-0,4423	-0,3200
<b>(2)M</b> Char.	-16,4271 (a <sub>2</sub> )	0,152545	-107,687	0,000000	-16,8506	-16,0036
<b>(3)M</b> surf.	1,9487 (a <sub>3</sub> )	0,381363	5,110	0,006935	0,8899	3,0076
<b>(4)R</b> [HCl/Fe]	-0,2347 (a <sub>4</sub> )	0,003385	-69,330	0,000000	-0,2441	-0,2253
<b>(5)t</b> agit.	0,4436 (a <sub>5</sub> )	0,007627	58,165	0,000001	0,4225	0,4648
<b>(6)t</b> ult-son	0,5467 (a <sub>6</sub> )	0,010170	53,762	0,000001	0,5185	0,5750
<b>(7)t</b> séj.	0,2857 (a <sub>7</sub> )	0,076273	3,746	0,020013	0,0740	0,4975

Effet d'estimation sur la réponse  $I_{12}$  (mg/g) – Fe.C.Actif

Effect Estimates; $I_{12}$ (mg/g); R-sqr=0,98382; Adj:0,95549 (Fe.C.Actif) 7 Factor Screening Design; MS Residual=264,2993 DV: $I_{12}$ (mg/g)											
	Effect	Std.Err.	t(4)	p	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt	Coeff.		Std.Err. - Coeff.	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	780,6670	4,98031	156,7507	0,000000	766,839	794,4945	780,6670	-	4,980308	766,8394	794,4945
(1)B champ	13,4660	9,96062	1,3519	0,247787	-14,189	41,1211	6,7330	a <sub>1</sub>	4,980308	-7,0945	20,5606
(2)MChar.	60,3250	11,49564	5,2476	0,006307	28,408	92,2420	30,1625	a <sub>2</sub>	5,747818	14,2040	46,1210
(3)Msurf.	31,7500	11,49564	2,7619	0,050750	-0,167	63,6670	15,8750	a <sub>3</sub>	5,747818	-0,0835	31,8335
(4)R [HCl/Fe]	102,7434	11,47794	8,9514	0,000862	70,876	134,6113	51,3717	a <sub>4</sub>	5,738968	35,4378	67,3057
(5)t <sub>agit.</sub>	82,5500	11,49564	7,1810	0,001992	50,633	114,4670	41,2750	a <sub>5</sub>	5,747818	25,3165	57,2335
(6)t <sub>ult-son</sub>	53,9750	11,49564	4,6953	0,009341	22,058	85,8920	26,9875	a <sub>6</sub>	5,747818	11,0290	42,9460
(7)t <sub>séj.</sub>	-82,5500	11,49564	-7,1810	0,001992	-114,467	-50,6330	-41,2750	a <sub>7</sub>	5,747818	-57,2335	-25,3165

ANOVA\_ sur la réponse  $I_{12}$  (mg/g) – Fe.C.Actif

ANOVA; $I_{12}$ (mg/g); R-sqr=0,98382; Adj:0,95549 (Fe.C.Actif) 7 Factor Screening Design; MS Residual=264,2993 DV: $I_{12}$ (mg/g)					
	SS	df	MS	F	p
(1)B champ	483,06	1	483,06	1,82770	0,247787
(2)MChar.	7278,21	1	7278,21	27,53777	0,006307
(3)Msurf.	2016,12	1	2016,12	7,62819	0,050750
(4)R [HCl/Fe]	21177,59	1	21177,59	80,12733	0,000862
(5)t <sub>agit.</sub>	13629,01	1	13629,01	51,56657	0,001992
(6)t <sub>ult-son</sub>	5826,60	1	5826,60	22,04547	0,009341
(7)t <sub>séj.</sub>	13629,00	1	13629,00	51,56657	0,001992
Error	1057,20	4	264,30		
Total SS	65323,98	11			

Coefficient de régression\_ sur la réponse  $I_{12}$  (mg/g) – Fe.C.Actif

Regr. Coefficients; $I_{12}$ (mg/g); R-sqr=0,98382; Adj:0,95549 (Fe.C.Actif) 7 Factor Screening Design; MS Residual=264,2993 DV: $I_{12}$ (mg/g)						
	Regressn - Coeff.	Std.Err.	t(4)	P	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt
Mean/Interc.	542,8991	27,59148	19,67633	0,000039	466,2928	619,5053
(1)B champ	1,1222	0,83005	1,35193	0,247787	-1,1824	3,4268
(2)MChar.	30,1625	5,74782	5,24764	0,006307	14,2040	46,1210
(3)Msurf.	39,6875	14,36954	2,76192	0,050750	-0,2087	79,5837
(4)R [HCl/Fe]	1,1416	0,12753	8,95139	0,000862	0,7875	1,4957
(5)t <sub>agit.</sub>	2,0638	0,28739	7,18099	0,001992	1,2658	2,8617
(6)t <sub>ult-son</sub>	1,7992	0,38319	4,69526	0,009341	0,7353	2,8631
(7)t <sub>séj.</sub>	-20,6375	2,87391	-7,18099	0,001992	-28,6167	-12,6583

**Indice de phénol**

La technique repose sur la réaction de substitution du (**Br**) Brome moléculaire sur le phénol selon la réaction suivante :



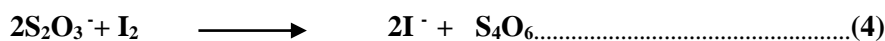
Le brome libre peut se former par une réaction rapide entre le bromate et le bromure de potassium en milieu acide selon la réaction suivante :



La réaction du brome ainsi libéré sur le phénol peut être observée par la disparition progressive de la coloration jaune de la solution (**6**). Cependant, l'imprécision relative de ce titrage fait que le brome libre restant en excès est éliminée des ions iodures (KI) d'après la réaction suivante :



L'iode libéré par cette réaction est dosé par une solution titrée de thiosulfate en présence d'une solution d'empois d'amidon (indicateur).

Mode opératoire:

Dans un erlenmeyer, on met 1g de charbon actif préparé. On ajoute ensuite 200 ml de la solution du phénol à 200 mg/L en agitant environ 30min. Après agitation. On procède ensuite à la filtration de l'échantillon pour la séparation des deux phases.

Le filtrat contenant normalement la quantité du phénol n'ayant pas été adsorbée par le charbon actif, on met 10ml de HCl concentré puis progressivement une solution de bromure-bromate de potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune qui disparaîtra par la suite.

Le précipité blanc obtenu durant cette opération (tribromophénol) est récupéré par filtration puis lavé à l'eau distillée. Dans le filtrat ainsi obtenu, on ajoute 8 ml de solution de KI (12,5 %) en agitant pendant environ deux minutes. On dose par l'amidon avec le thiosulfate de sodium. L'indice phénol est exprimé en microgrammes ( $\mu\text{g}$ ) de phénol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) par litre d'échantillon.

Réactifs

- **Solution stabilisante** : Chlorure de magnésium + acétate de sodium + nitrate de potassium + acide acétique
- **Chlorure de baryum**

Préparation de la solution stabilisante

- Dissoudre 30g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5g de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- 1g  $\text{KNO}_3$  et 20ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99%) dans 500ml d'eau distillée puis compléter à 1L.

Mode opératoire :

Prélever 10ml de l'échantillon à analyser. Ajouter 2ml de solution stabilisante et agiter. Ensuite rajouter 0,04g de chlorure de baryum, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule du spectrophotomètre. Attendre 3 à 4 minutes pour effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à 420nm. Essai à blanc : sur une eau déminéralisée nous procédons aux même étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum