

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences  
Appliquées Département de Génie  
des Procédés



# Mémoire

Présenté par :

**M<sup>me</sup> HABET Lamia**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : Génie des Procédés

**Spécialité : Génie Chimique**

**Application des plans d'expériences pour la  
modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption  
du violet de gentiane par le charbon actif**

A présenter le : 14 /01 / 2020

Devant le jury composé de :

H. LOUNICI	Professeur, UAMO, Bouira	Président
L. MANSOURI	MAA, UAMO, Bouira	Examinatrice
F. AOUDJIT	MCB, UAMO, Bouira	Examineur
Mme S. AITALI	MCB, UAMO, Bouira	Rapporteur
Mme S. ZIANI	MCA, UAMO, Bouira	Co-Rapporteur

**Année Universitaire : 2018/2019**



## *Remerciements*

**Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné l'envie, le courage et la force pour mener à terme ce travail, qui a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université Akli Mouhend Oulhadj de Bouira.**

**A travers ce modeste travail,**

**Je tiens également à remercier vivement mes promotrices Mme S. AITALI et M<sup>me</sup> S. ZIANI; Pour L'intéressante documentation qu'elles m'ont mise à ma disposition, pour leur conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'elles m'ont apportée durant la réalisation de ce travail.**

**Je remercie aussi les membres de jury, président et examinateurs, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.**

**Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire de Génie des Procédés, pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.**

**J'exprime également mes gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation depuis mon premier cycle d'étude jusqu'à la fin de mon cycle universitaire.**



## *Dédicaces*

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé pour  
achever ce modeste travail que je dédie :*

*À mes chers parents, ma mère et mon père, pour  
l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens et  
au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon  
égard, pour leur patience, leur amour et leurs  
encouragements.*

*A mon autre moitié et mon soutien ; mon mari qui est  
toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et  
qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de  
mon moi profond.*

*A mon cher frère Lyes et son épouse kahina*

*A ma très chère sœur Amina*

*A toute ma belle-famille, la famille Berkane, pour leurs  
encouragements surtout mon bon père et ma belle mère et  
mes belles sœurs sans oublier la petite Hadjar*

*A mes très chères amies Sara et Iman*

*A toute la promotion de génie des procédé 2018 /2019  
surtout mes collègues de Génie Chimique.*

## **Liste des abréviations**

**CC : Charbon commercial**

**pH<sub>f</sub> : Potentiel d'hydrogène final**

**pH<sub>i</sub> : Potentiel d'hydrogène initial.**

**pH<sub>PZC</sub> : pH de point de charge nulle.**

**VG : violet de gentiane**

# Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Introduction.....	1
Références bibliographiques.....	3

## Chapitre I : étude bibliographique

I.1. Colorants ; utilisation et contamination.....	4
I.1.1. Définition d'un colorant.....	4
I.1.2. Application des colorants.....	4
I.1.3. Violet de Gentiane.....	5
I.1.3.1. Toxicité du violet de gentiane.....	5
I.2.3.1.1. Effets dangereux sur la santé.....	5
I.1.3.1.2. Effets dangereux pour l'environnement.....	6
I.2. Adsorption.....	6
I.2.1 Définition de l'adsorption.....	6
I.2.2. Types d'adsorption.....	6
I.2.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	7
I.2.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	7
I.2.3 Phénomène et paramètres influents sur l'adsorption.....	7
I.2.3.1. Mécanisme d'adsorption.....	7
I.2.3.2. Facteurs influents l'adsorption.....	8
I.2.3.2.1. Surface spécifique.....	8
I.2.3.2.2. Porosité.....	8
I.2.3.2.3. Masse de l'adsorbant.....	8
I.2.3.2.4. Polarité.....	8
I.2.3.2.5. pH.....	8
I.2.3.2.6. Température.....	8
I.2.4.1. Isothermes d'adsorption.....	9

I.2.4.2. Classification des isothermes d'adsorption .....	9
I. 2. 5. Modèles des isothermes .....	10
I.2. 5. 1. Modèle de Langmuir .....	10
I.2.5.2. Modèle de Freundlich.....	11
I.2.6. Cinétique d'adsorption .....	11
I.2.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	12
I.2.6.2. Modèle du pseudo-second ordre .....	12
I.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	12
I. 3. Adsorbant (Charbon actif) .....	13
I.3.1. Classification .....	14
I.3.1.1. Charbons actifs en poudre ou en grain.....	14
I.3.1.2. Charbons actifs en forme de fibre .....	14
I.3.2. Régénération du charbon actif .....	15
I. 4. Synthèse de quelques travaux d'élimination des colorants par le charbon .....	16
Références bibliographiques .....	18

## Chapitre II : plan d'expérience

II. 1. Qu'est-ce qu'un plan d'expériences ? .....	20
II. 2. Principe des plans d'expériences.....	21
II. 3. Avantages des plans d'expériences .....	21
II. 4. Types des plans d'expériences.....	21
II. 4. 1. Plans factoriels complets à deux niveaux (2k) .....	22
II. 4. 2. Plans composites centrés.....	23
II. 5. Modélisation par les plans d'expériences.....	25
II. 6. Analyse statistique .....	26
II. 6. 1. Vérification de la signification des coefficients.....	26
II. 6. 2. Validation du modèle.....	27
II. 6. 2. 1. Recherche de biais du modèle.....	27
II. 6. 2. 2. Test de signification de la régression.....	28
II. 6. 3. Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2$ ).....	28
II. 6. 4. Analyse des résidus .....	28
Références Bibliographiques.....	30

### Chapitre III : Méthode et matériel

III. 1. Analyse texturale.....	31
III. 1. 1. Masse volumique réelle .....	31
III. 1. 2. Masse volumique apparente.....	31
III. 1. 3. Volume poreux total et porosité.....	31
III. 1.4. Taux d'humidité .....	32
III. 1. 5. Détermination du point de charge zéro (pHPZC) .....	32
III.2. Application de CC dans l'adsorption du Violet de Gantiane .....	32
III. 2. 1. Description du montage .....	33
III.2. 2. Protocole expérimental.....	34
Références bibliographiques .....	35

### Chapitre IV : Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption

IV. 1. Modélisation du processus d'adsorption .....	36
IV. 1. 1. Plan d'expérimentation .....	36
IV. 1. 2. Elaboration du modèle de premier degré .....	37
IV. 1. 2. 2. Analyse statistique de l'équation de régression .....	39
IV. 1. 2. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients .....	39
IV. 1. 2. 2. 2. Vérification de la validation du modèle .....	40
IV. 1. 3. 2. Analyse statistique de l'équation de régression .....	45
IV. 1. 3. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients.....	45
V. 1. Analyse texturale .....	47
V. 2. Etude de l'adsorption du violet de gentiane par le CC.....	47
V. 2. 1. Traitement des données expérimentales.....	47
V. 2. 1. 1. Etude de l'influence des paramètres opératoires .....	48
V. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en VG.....	48
V. 2. 1. 1. 2. Effet du pH .....	48
V. 2. 1. 1. 3. Effet de la masse de l'adsorbant .....	49
V. 2. 1. 1. 4. Effet de la température .....	50
V. 2. 2. Cinétique d'adsorption .....	51
V. 2. 2. 1. Cinétique de pseudo-premier ordre.....	51
V. 2. 2. 2. Cinétique de pseudo-second ordre.....	51
V. 2. 2. 3. Diffusion intra-particulaire.....	52

<b>V. 2. 3. Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>53</b>
<b>V. 2. 3. 1. Modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>54</b>

### **Chapitre V : Etudes paramétrique, cinétique et isotherme**

<b>V. 1. Analyse texturale .....</b>	<b>57</b>
<b>V. 2. Etude de l'adsorption du violet de gentiane par le CC.....</b>	<b>57</b>
<b>V. 2. 1. Traitement des données expérimentales.....</b>	<b>57</b>
<b>V. 2. 1. 1. Etude de l'influence des paramètres opératoires .....</b>	<b>58</b>
<b>V. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en VG.....</b>	<b>58</b>
<b>V. 2. 1. 1. 2. Effet du pH .....</b>	<b>58</b>
<b>V. 2. 1. 1. 3. Effet de la masse de l'adsorbant .....</b>	<b>58</b>
<b>V. 2. 1. 1. 4. Effet de la température .....</b>	<b>60</b>
<b>V. 2. 2. Cinétique d'adsorption .....</b>	<b>61</b>
<b>V. 2. 2. 1. Cinétique de pseudo-premier ordre.....</b>	<b>61</b>
<b>V. 2. 2. 2. Cinétique de pseudo-second ordre.....</b>	<b>61</b>
<b>V. 2. 2. 3. Diffusion intra-particulaire.....</b>	<b>62</b>
<b>V. 2. 3. Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>63</b>
<b>V. 2. 3. 1. Modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>64</b>
<b>References bibliographiques .....</b>	<b>66</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>67</b>
<b>Annexes</b>	



# Introduction

La croissance de l'activité industrielle représente une source de pollution très importante. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Ce qui conduit à la consommation de grandes quantités d'eau. En conséquence, ils génèrent une quantité considérable d'eaux usées colorées [1]. Une fois les colorants de ces rejets dissolvent dans l'eau, ils seront difficiles à traiter car la grande majorité des colorants sont des produits d'origine synthétique et présente une structure moléculaire complexe ce qui les rendent plus stables et difficiles à être biodégradables. Ainsi, la mise en place de moyens de traitement adaptée à ce type de pollution s'avère nécessaire afin de réduire son impact sur l'écosystème [2].

A cet égard, plusieurs méthodes physique, chimique et biologique ont été développées pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [3]. Toutefois, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et dans certains cas sont limitées en termes de rendement d'élimination des polluants (molécules organiques et/ou métaux lourds).

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4]. Le principe de traitement par adsorption est de piéger des molécules (colorants) par un matériau solide appelé adsorbant.

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs quelles que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer les polluants contenus dans les rejets liquides industriels. Ces matériaux carbonés sont les plus utilisés et les plus étudiés en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. En effet, une grande surface spécifique, une structure microporeuse, une importante capacité d'adsorption et des cinétiques de rétention relativement rapides font de ces adsorbants, des matériaux de choix quand il s'agit d'éliminer les contaminants organiques tels que les colorant dans les eaux usées [5].

Penchées sur cet axe de recherche, nous nous sommes intéressées, dans ce travail, à l'étude des différents paramètres ayant une influence sur le procédé d'adsorption de violet de gentiane par le charbon actif dans un réacteur agité fermé. Pour cela, nous avons fait appel à la méthode de planification des expériences qui a pour avantage de trouver les conditions optimales de fonctionnement du réacteur pour une meilleure adsorption en un minimum d'essais.

# *Introduction*

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons, structuré l'ensemble de notre travail en cinq chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés à l'étude bibliographique. Ils regroupent quelques généralités sur les colorants, les différents aspects qualitatifs et quantitatifs du processus d'adsorption et l'adsorbât choisi (le charbon actif) et un aperçu général sur la méthodologie des plans d'expériences.

Le troisième chapitre décrit la procédure expérimentale de mise en œuvre du procédé d'adsorption étudié et la technique d'analyse utilisée.

Quant au chapitre quatre, il présente la partie modélisation et optimisation du processus d'adsorption étudié. Il expose toutes les étapes suivies lors de l'élaboration des modèles de premier et de second degré et toutes les interprétations adaptées pour les valider et les exploiter.

Le cinquième chapitre illustre les résultats obtenus concernant la caractérisation du charbon actif ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption du violet de gentiane

Enfin, notre mémoire, se termine par une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats les plus concluants et des perspectives

## Références bibliographique

- [1] J. reungoat «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluents aqueux industriels» Thèse doctorat, université de Toulouse 2007.
- [2] S. BOUAFIA, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton », thèse doctorat université paris-est et saaddahlab 2010.
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 (2013) 629-641.
- [4] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 317 (2012)
- [5] I. Tchakala, L.M. Bawa, G. Djaneye-Boundjou. Optimisation du procédé de préparation des charbons Actifs par voie chimique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) à partir des tourteaux de karité et tourteaux de coton, Int. J. Biol. Chem. Sci, vol 6, no1, (2012).

# *Chapitre I*

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique qui résume des généralités sur les colorants en particulier sur le violet de gentiane, sur l'adsorption ; ses isothermes et sa cinétique ainsi que l'adsorbant utilisé dans ce travail et une synthèse des travaux de recherche dédiés à l'élimination des colorants par le charbon actif.

### **I.1. Colorants ; utilisation et contamination**

Les colorants sont largement utilisés dans diverses industries, telles que le textile, le papier, le plastique, le cosmétique et le cuir, pour la coloration de leurs produits finaux [1].

Dans le procédé de teinture, l'industrie textile utilise environ 1 m<sup>3</sup> d'eau pour le traitement d'une tonne de textile [1]. L'utilisation intensive des colorants a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques.

La présence de ces espèces dans l'eau, même à de faibles quantités (concentration inférieure à 1ppm), est très visible et indésirable. Leur présence dans les milieux aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux [2].

#### **I.1.1. Définition d'un colorant**

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétale (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carminé tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [2].

#### **I.1.2. Application des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont on peut citer [2, 3] :

- ✓ teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- ✓ teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ✓ teinture du cuir et des fourrures ;
- ✓ teinture du papier et du parchemin ;
- ✓ teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;

✓ colorants pour toutes les techniques de la peinture.

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. On s'intéresse dans ce travail au violet de gentiane

### I.1.3. Violet de Gentiane

Le violet de gentiane (parfois appelé violet de cristal) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Le cristal violet  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  est synthétisé à partir de diméthylaniline  $C_8H_{11}N$  et de tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ . Il se forme également du chlorure d'hydrogène  $HCl$ . Il est aussi utilisé comme indicateur coloré acido-basique [3, 4].

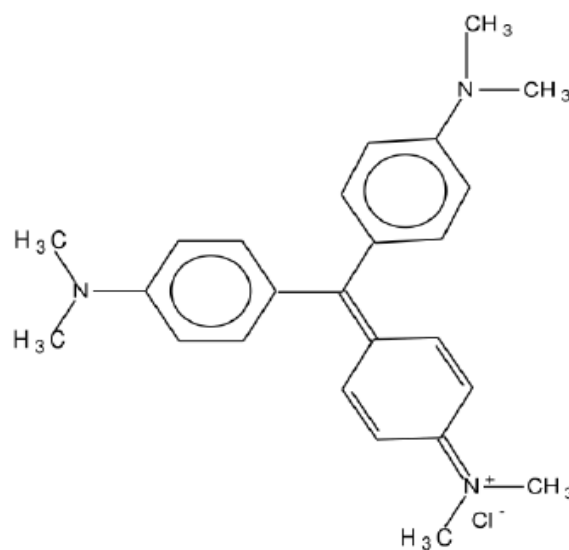


Figure I. 1 : Violet de gentiane.

#### I.1.3.1. Toxicité du violet de gentiane

##### I.2.3.1.1. Effets dangereux sur la santé

Les colorants cationiques particulièrement le VG présente un danger sur la santé. Il se trouve que, l'inhalation de la poussière de ce colorant provoque généralement l'irritation des muqueuses et des difficultés respiratoires. Son ingestion cause des nausées, des vomissements, des troubles des intestinaux, des maux de tête, des vertiges et des troubles gastro-intestinaux. Il peut entraîner des effets irréversibles sur les yeux, tels que des lésions des tissus oculaires ou une dégradation importante de la vue (destruction de la cornée, une opacité persistante de la cornée, une inflammation de l'iritis). Des effets cancérogènes peuvent être suspectés chez l'homme dans le cas d'un contact prolongé et avec de grandes quantités. C'est un agent réactif facile à utiliser, cependant il est très toxique en cas d'ingestion ou

d'absorption par la peau. Il convient donc de prendre le plus grand soin lors de son utilisation et de porter les vêtements protecteurs appropriés [4].

#### **I.1.3.1.2. Effets dangereux pour l'environnement**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants basique, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [5].

De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels textiles. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit. Par conséquent, la technique d'adsorption semble être bien adaptée à cette industrie étant donné son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également, pour sa simplicité.

L'adsorbant le plus largement utilisé est le charbon actif. Toutefois, son coût onéreux a incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux adsorbants à partir de déchets agricoles ou autres en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts

### **I.2. Adsorption**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [7].

#### **I.2.1 Définition de l'adsorption**

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [8,9]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

#### **I.2.2. Types d'adsorption**

### **I.2.2.1. Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide, aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte c'est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. Ce phénomène se produit à basses températures et pour des énergies allons de 5 à 40 KJ /mole [10, 11].

### **I.2.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique résulte d'une liaison chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Cette liaison peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont supérieur à 40 KJ/mole [12,13].

## **I.2.3 Phénomène et paramètres influents sur l'adsorption**

### **I.2.3.1. Mécanisme d'adsorption**

En général, le mécanisme d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se décompose en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données. Dans le cas d'un adsorbant poreux placé au sein du fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite un passage par ces étapes (Figure. I.1.) [14].

- ✚ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✚ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✚ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✚ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



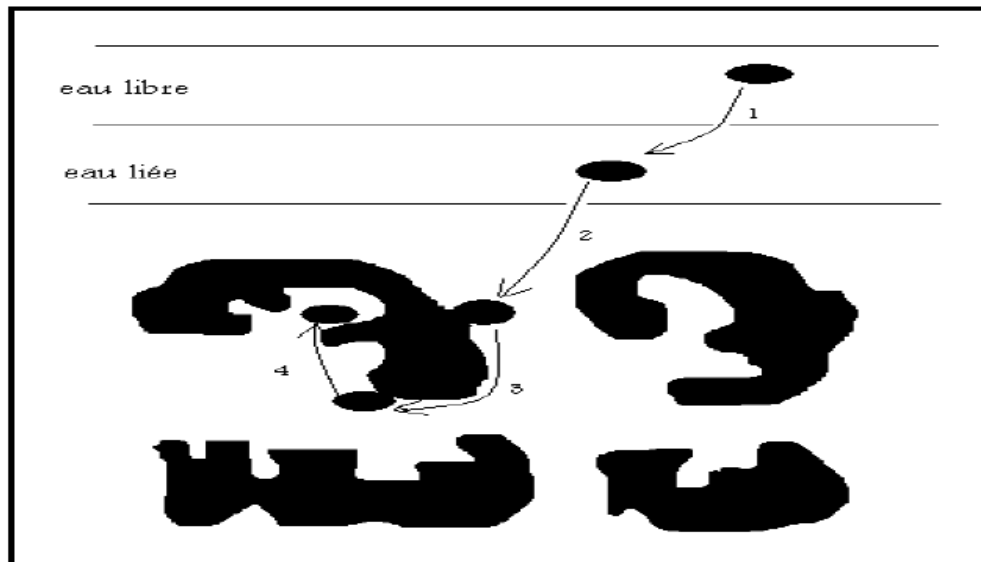


Figure I. 2: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [15].

### I.2.3.2. Facteurs influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la surface spécifique, la porosité, la nature de l'adsorbât, ainsi que la nature et le choix de l'adsorbant.

#### I.2.3.2.1. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [16]. Cette dernière comprend la surface externe et interne d'un adsorbant. Généralement, la surface spécifique peut être augmentée par traitement ou par broyage de la masse solide (adsorbant) [8].

#### I.2.3.2.2. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [9].

#### I.2.3.2.3. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. De fait du coût élevé de certains adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [16].

#### I.2.3.2.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. C'est à dire que l'adsorbant et l'adsorbât doivent avoir des polarités voisines [8].

#### I.2.3.2.5. pH

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques [8], en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant.

### I.2.3.2.6. Température

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique il n'y a pas de modifications significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20 °C [12].

## I.2.4. Classification et description des isothermes d'adsorption

### I.2.4.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre ( $q_e = f(C_e)$ ).

### I.2.4.2. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. [17] en quatre principales classes représentées dans la Figure I-3.

- ✓ **Classe S (sigmoïdale) :** les courbes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de van der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.
  
- ✓ **Classe L (Langmuir) :** les courbes de classe L présentent, à faible concentration de l'adsorbât, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elles sont souvent observées lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement et quand les forces d'attractions développées entre elles sont faibles. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.
  
- ✓ **Classe H (Haute affinité) :** la partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
  
- ✓ **Classe C (Partition Constante) :** les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier.

La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

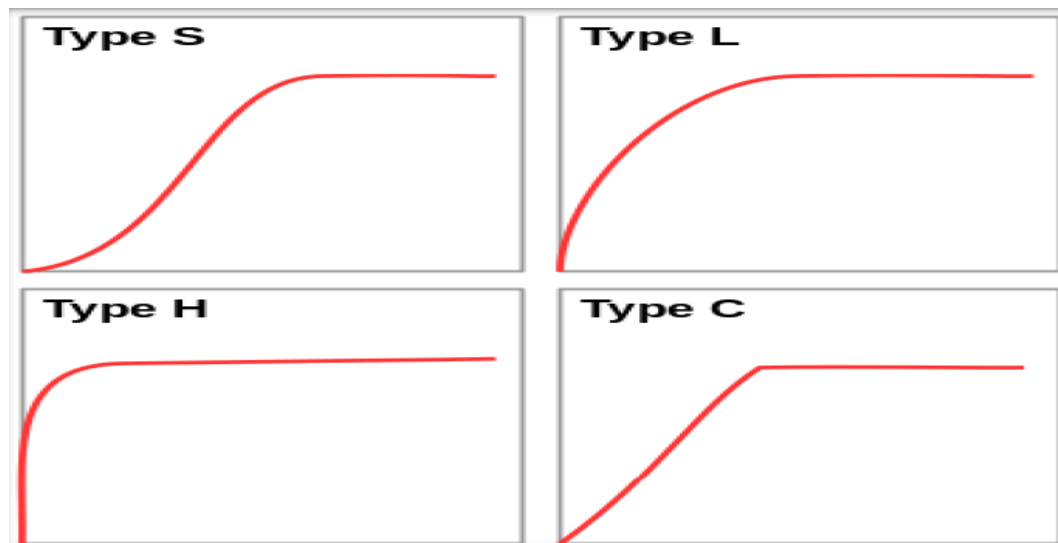


Figure I.3: Classes des isothermes d'adsorption d'après Gilles et al [17].

### I. 2. 5. Modèles des isothermes

L'un des objectifs poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de rendre compte de la forme des isothermes. Pour cela, différents modèles ont été proposés dans la littérature, les plus utilisés sont :

#### I.2. 5. 1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbât) forme une couche mono-moléculaire à la surface de l'adsorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [18].

Ainsi, l'équation mathématique de ce modèle simple et largement utilisé, est donnée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (I-1)$$

Avec :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g) ;  
 $C_0$  : concentration initiale de la solution (mg/L) ;  
 $C_t$  : concentration résiduelle de la solution à l'instant  $t$  (mg/L) ;  
 $V$  : volume de la solution à traiter (L) ;  
 $m$  : masse de l'adsorbant (mg) ;  
 $x / m = q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;  
 $q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;  
 $C$  : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;  
 $K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

La linéarisation de l'équation de Langmuir (I-1) permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée ( $q_m$ ) et la constante  $K_L$ . Cette linéarisation est donnée par la relation (I-2) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{x} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I-2})$$

### I.2.5.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbant [19]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-3})$$

Avec  $K_f$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} ((\text{l}/\text{mg})^{1/n})$ ) et  $n$  sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbât.

La linéarisation de l'équation de Freundlich (I-3) permet d'accéder aux valeurs de la capacité d'adsorption ( $K_f$ ) et ( $\frac{1}{n}$ ). Cette linéarisation est donnée par la relation (I-4) :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I-4})$$

### I.2.6. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques, nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide :

#### I.2.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Dans le cas d'une réaction de pseudo-premier ordre, la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_{eq}$ ) et la quantité adsorbée à cet instant ( $q_t$ ), son expression est donnée par [20]:

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

(I-5)

Avec :

$k_1$ : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I-5) entre 0 et  $t$  pour les durées de contact adsorbât-adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées conduit à :

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{I-6}$$

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

### I.2.6.2. Modèle du pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, dans certains cas, suivre un modèle de second ordre qui est représenté par la formule suivante [21] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{I-7}$$

Avec

$k_2$ : constante de vitesse d'une cinétique de second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I-7) entre 0 et  $t$  pour les durées de contact adsorbât/adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{I-8}$$

Les valeurs de  $k_2$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $(t/q_t)$  en fonction de  $t$ .

### I.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire représente la pénétration de l'adsorbât dans la structure poreuse de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration. Fréquemment, c'est l'étape la plus lente et constitue donc l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption. La diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de Weber et Morris suivant [22] :

$$q_t = k_d t^{1/2} + \theta \tag{I-9}$$

Avec :

$k$ : constante de diffusion intra-particulaire de Weber ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) ;

$\theta$ : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de  $(q_t)$  en fonction de  $(t^{1/2})$  permet de calculer la constante de diffusion  $k_d$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

### I. 3. Adsorbant (Charbon actif)

Les charbons actifs comptent parmi les plus importants et les plus anciens des adsorbants fabriqués et exploités par l'Homme. Dans l'Ancienne Egypte, par exemple, ces matériaux étaient employés sous forme de charbon de bois pour la purification de l'eau et c'est à partir du 18<sup>ème</sup> siècle que les propriétés adsorbantes (adsorption d'odeurs et décoloration des liquides) des charbons actifs ont véritablement été découvertes [23]. Au cours des siècles suivants, d'importants progrès concernant leur élaboration ont été réalisés et le procédé d'activation a été mis au point. Il n'a cessé d'être amélioré afin d'augmenter les capacités d'adsorption de ces matériaux [24].

Les charbons actifs commerciaux sont produits à partir de précurseurs hydrogencarbonés très variés et disponibles sous différentes formes : 55% de la production totale est sous forme pulvérulente (poudre), 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets. D'après Bansal [24], 80% de la production totale de charbons actifs est utilisée pour des applications en adsorption liquide (décoloration et dépollution des rejets industriels, traitement de l'eau potable et industrielle) et 20% pour des applications en adsorption gazeuse (décoloration, purification de l'air, purification et séparation des gaz, applications militaires pour la protection contre les gaz chimiques).

Les charbons actifs ont la capacité d'adsorber la plupart des molécules organiques. Par exemple, les composés aromatiques et les hydrocarbures substitués sont fortement adsorbés. En revanche, les molécules organiques légères sont faiblement adsorbées, en particulier celles qui contiennent moins de trois atomes de carbones (comme par exemple les alcools simples) [25]. Les carbones activés sont également très employés dans l'adsorption des cations [26]; des gaz [27] et des vapeurs organiques [28].



Figure I. 4 : Structure du charbon actif.

### I.3.1. Classification

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

#### I.3.1.1. Charbons actifs en poudre ou en grain

Les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grain (CAG) sont fabriqués à partir des mêmes matériaux et se différencient surtout par la granulométrie. Alors que le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 0.5 à 5 mm cependant que le CAP de particules de 1 à 45 microns. Leur mode d'emploi est différent [20].

Le CAP est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. Le CAP est dispersé dans l'eau dans laquelle il se maintient en quasi-suspension, le CAG joue le rôle d'un milieu filtrant continuellement traversé par un écoulement. Le choix entre les deux produits se fait après une comptabilisation d'un ensemble de critères tels que la nature du problème, ses caractéristiques (charge et durée), les objectifs de traitement (à court, moyen ou long terme) ou le débit de production [30].

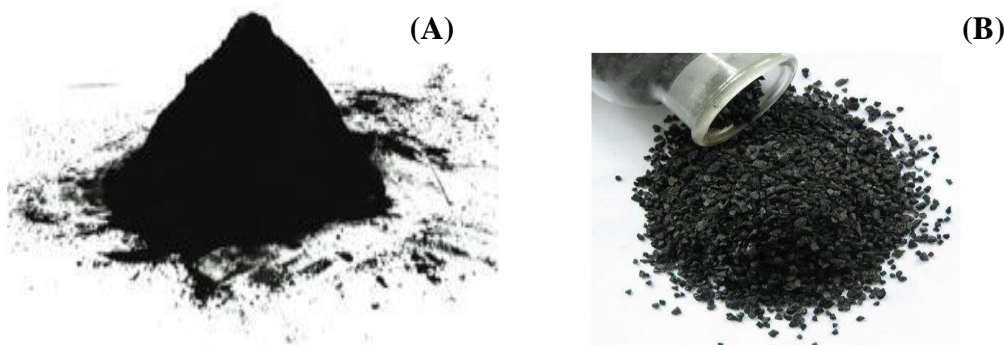


Figure I. 5 : Charbon actif (A) en poudre ; (B) en grains.

#### I.3.1.2. Charbons actifs en forme de fibre

Les CAF sont obtenues à partir de précurseurs naturels (coton) ou synthétiques (viscose, polyacrylamide, polyacrylamine, fibres phénoliques...) contenant une part importante de carbone dans leur composition élémentaire chimique [31]. Ces charbons possèdent un certain nombre d'avantages : une grande surface spécifique (1300 à 2000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), une vitesse d'adsorption élevée, une structure microporeuse développée (de 0,5 à 2,5  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ).

### I.3.2. Régénération du charbon actif

Le charbon actif se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de le valoriser et le ré utiliser, il est important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

**Régénération à la vapeur** : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon [32].

**Régénération thermique** : elle est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (650 à 980 °C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Ce type de régénération, efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, bien que la consommation d'énergie soit importante et que la manipulation du charbon saturé entraîne 5 à 10% de perte en masse par cycle de régénération [32]

**Régénération chimique** : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction. Les pertes de masse de charbon étant de l'ordre de 0,5% de la masse traitée. Toutefois, l'utilisation fréquente de réactifs chimiques pose le problème des éluas pollués par la substance extraite du charbon actif régénéré.

**Régénération électrochimique** : elle consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon actif par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'un électrolyte conducteur. Le charbon, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel ainsi que le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération [32]

### I. 4. Synthèse de quelques travaux d'élimination des colorants par le charbon

Les charbons actifs sont employés comme adsorbants pour ôter des polluants organiques et inorganiques tels que les ions métalliques, les phénols les hydrocarbures chlorés, les aides



humiques ...etc [33,34]. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour purifier les rejets industriels de textile. Plusieurs travaux de recherche en été développés dans ce contexte. Comme le travail de Hameed et Nasuha [35] qui ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène par un charbon actif préparé à partir des résidus de thé. Ils ont prouvé que la quantité adsorbée du BM par ce charbon atteint une valeur de 242.11mg/g. l'équipe de Reffas et al. [18] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge nilosane via un charbon actif préparé à partir du marc de café par pyrolyse et activation avec  $H_3PO_4$ . Pour différents rapports d'imprégnation : 30, 60, 120 et 180 % en poids. Les quantités adsorbées des deux colorants étudiés (BM et RN) par le charbon commercial et le charbon obtenu après pyrolyse et activation à 180% du  $H_3PO_4$  sont comparables.

Dans le contexte de développer des charbons peut couteux, Djilani et al. [36] ont démontré que les résidus d'agricultures ; marc de café, graines de melon et de peau orange peuvent être employés comme des matières premières pour produire des charbons actifs dans le but d'éliminer des polluants organiques. L'efficacité de ces matériaux a été testée en utilisant deux polluants organiques à savoir l'o-nitrophénol et le p-nitrotoluène. L'élimination de ces composés s'est étendue de 70 à 90% pour tous les adsorbants, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est entre 75 et 135 minutes. Une analyse cinétique a prouvé que le mécanisme de l'adsorption dépend de l'adsorbant et que chacun des trois matériaux montre des capacités d'adsorption très semblables. Ils ont montré que la cinétique d'adsorption de ces deux molécules est décrite par le modèle de pseudo-second-ordre.

Ahmed et Rahman [37] ont étudié l'adsorption du brillant orange de remazol 3R (ROB3R) via un charbon actif. Les résultats ont montré que l'adsorption de ROB3R est favorable à pH acide et que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ROB3R, le temps de contact ainsi que la température de solution. Les résultats obtenus ont révélé que l'isotherme d'adsorption de ROB3R est de type Langmuir.

Dawood et Sen [38] dans leur étude d'élimination de Rouge Congo en solutions aqueuses via le charbon obtenu à partir du pin cru et de cône de pin traité par l'HCl ont constaté que l'adsorption du Rouge Congo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température de milieu tandis qu'elle diminue avec l'augmentation du pH de la solution ainsi la quantité d'adsorbant utilisée (la suspension).

## Références bibliographiques

- [1] S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, M Benamor, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering* 33 (2012) 38 – 46.
- [2] R. H. Peters, *Textile chemistry, Vol. III, The physical chemistry of dyeing*, Elsevier Scientific Publishing Company, (1975).
- [3] R. Perrin, J. Pscharff, *Chimie industrielle, 2<sup>ème</sup> Edition Dunod*, Paris, (1999).
- [17] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [4] F. Ramade, *Dictionnaire encyclopédique des pollutions*. Editions Ediscience International, Paris, (2000).
- [5] C. Bliefert., R. Perraud, *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. Editions de boeck, Bruxelles, (2004).
- [6] A. Benaissa, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, (2012).
- [7] P. Wuithier, *Raffinage et génie chimique*, Édition Technip. Paris, (1972).
- [8] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemistry Exploration*. 62 (1998) 241-286.
- [9] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, Édition O.P.U. Alger, (1992).
- [10] E. Koller, *Aide-mémoire Génie chimique, 2<sup>ème</sup> Edition DUNOD*. Avril (2005).
- [11] C.E Chitour, *Physico-chimie des surfaces*. O.P.U, 2eme édition, (1992).
- [12] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater*, 161 (2009) 387-395.
- [13] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 122-130.
- [14] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Material*, 162 (2010) 939-994.
- [15] F.C WU, R.L Tseng, R.S Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane, *Water Research*, 35 (2001) 613-618.

- [16] F.E Edeline, Epuration physicochimique des eaux. Edition Lavoisier, Paris. (1992).
- [17] C. H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 47(1974)755-765.
- [18] A. REFFAS, (2010), 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, Université Mentouri-Constatine.
- [19] Temkin M.J and pyzhev V, Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta physichimica.U.R.S.S* , 12(1940) 217-222.
- [20] H. Yuh-Shan. Review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (2004), 171-177.
- [21] G. McKay, YS. Ho Pseudo-second-order model for sorption processes, *process biochemist*, (1999) 34-45.
- [23] L. Khenniche, Dégradation de polluants bio-récalcitrants issus des industries textiles et pharmaceutique par photocatalyse : Faisabilité du couplage photocatalyse-traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [24] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoekly, dans "Active Carbon", Ed. Marcel Dekker New York, (1988).
- [25] Degrement, *Momento technique de l'eau*, 8<sup>ème</sup> édition, Technique et Documentation, Paris (1978).
- [26] I.Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, M. A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, *Carbon* ,32 (1994)93-100 .
- [27] P. Davini,. *Carbon*, 29 (1991)321-327.
- [28] R. H. Bradley, B. Rands, Activated carbon adsorbents for organic vapors *Fuel*, 72 (1993) 389-393.
- [29] G. J. Devong, U. S. Patent, Activated carbons for environmental applications, *Dessalination and water traitement*, 27 (1975) 886- 688.
- [30] K. Katori, H. Nagai, Z. Shüki, U. S. Patent 4, *Journal of chemical engineering*, 45(1077) 368-375.
- [31] S. Moumenine, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire ingéniorat, université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN (2005).
- [32] G.Martin, P Le Croirec, M.Baudu, first approach of desorption energies of water and organic molecules onto activeted carbon by differential scanning calorimetry studies, printed in great Britain 27(1993) 69-96.

- [33] M.E. Flentje, D.G. Hager, Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *Journal American Water Works Association*. 56 (1964) 191-199.
- [34] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *Journal American Water Works Association* 78 (1986) 76–82.
- [35] N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chemical Engineering*, 166 (2011) 783-786.
- [36] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189-190 (2012) 203-212.
- [37] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, kinetic and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk- based activated carbon, *Chemical Engineering*, 170 (2011) 154-161.
- [38] S. Dawood, T.K. Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research*, 46 (2012) 1933-1946.

# *Chapitre III*

Les progrès des sciences et de la technologie sont étroitement liés aux réponses que l'homme a pu apporter aux interrogations que lui pose régulièrement la nature. Ces réponses, résultent le plus souvent d'une analyse des observations expérimentales obtenues par une approche méthodologique rigoureuse. L'expérimentation est donc un des moyens privilégiés pour acquérir ou améliorer les connaissances, cependant elle doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir des informations les plus fiables possibles en un minimum d'essais. A cet effet, il est recommandé d'utiliser une stratégie expérimentale moderne telle que les plans d'expériences afin de pouvoir répondre à toute exigence proclamée en un temps record.

## II. 1. Qu'est-ce qu'un plan d'expériences ?

Un plan d'expériences n'est pas une série d'essais au hasard ni sélectionné par la seule intuition, mais une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé [1]. La méthodologie des plans d'expérience se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée conduira fréquemment à une analyse et une interprétation statistique relativement simple des résultats.

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de type :

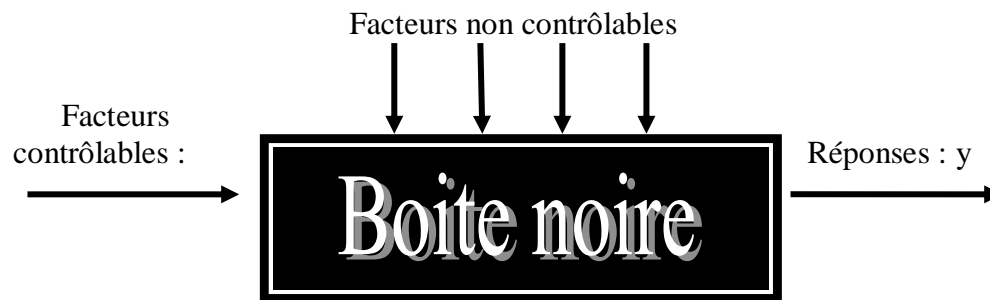
$$y=f(xi)$$

Avec :

$y$  : réponse du système ;

$xi$  : facteurs ou variables d'entrée du système, elles peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives.

Permet d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une **boîte noire** (Figure II.1), dont le contexte d'utilisation consiste à entreprendre les essais sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié (l'information sur le phénomène est acquise à partir de l'expérimentation et du modèle). De ce fait, il est à noter que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [2].



**Figure II 1 :** Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expériences. [2]

## II. 2. Principe des plans d'expériences

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai (Figure II.1). Ceci permettra d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs et de déterminer le réglage dit optimal de ces derniers par rapport à une réponse donnée [3].

## II. 3. Avantages des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable pour conduire avec efficacité une étude où de nombreux paramètres interviennent [4]. Ses principaux avantages résident dans les faits suivants [4, 5] :

- utilisation de stratégies efficaces pour concevoir le plan avec le minimum d'essais et le maximum de facteurs (paramètres);
- détection des interactions entre facteurs ;
- détection des optimaux ;
- meilleure précision sur les résultats ;
- optimisation et Modélisation des résultats.

## II. 4. Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [6-8] :

- plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse: modèles du 1er ou 2ème degré ;
- plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants ;

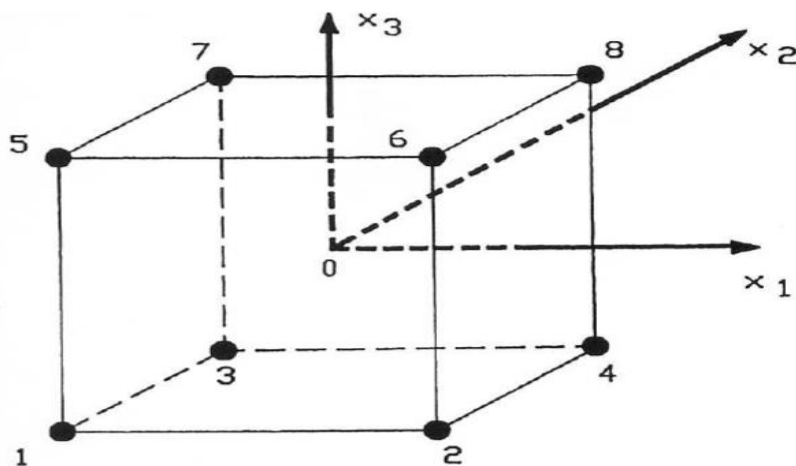
- plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes ;
- plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...etc). Ainsi, dans ce qui suit, nous tenons à présenter les deux plans utilisés dans notre travail, de manière non exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel.

**II. 4. 1. Plans factoriels complets à deux niveaux (2k)**

Les plans factoriels complets sont les plus utilisés car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en oeuvre. Les plans factoriels complets à deux niveaux, notés 2k, représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limités à deux (niveau supérieur (+1) et niveau inférieur (-1)). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur [3].

Pour un plan factoriel complet à 3 facteurs, dont il faut réaliser un nombre d'expériences :  $N = 2^3 = 8$ , les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (Figure II.2.) et la matrice représentative des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites (Tableau II.1).



**Figure II 2 :** Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^3$  [3].

**Tableau II.1 :** Matrice d'expériences



Nombre d'essai N	Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeurs des facteurs sans dimensions			Réponses $y_i$
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	$Z_{1mim}$	$Z_{2mim}$	$Z_{3mim}$	-1	-1	-1	$y_1$
2	$Z_{1max}$	$Z_{2mim}$	$Z_{3mim}$	1	-1	-1	$y_2$
3	$Z_{1mim}$	$Z_{2max}$	$Z_{3mim}$	-1	1	-1	$y_3$
4	$Z_{1max}$	$Z_{2max}$	$Z_{3mim}$	1	1	-1	$y_4$
5	$Z_{1mim}$	$Z_{2mim}$	$Z_{3max}$	-1	-1	1	$y_5$
6	$Z_{1max}$	$Z_{2mim}$	$Z_{3max}$	1	-1	1	$y_6$
7	$Z_{1mim}$	$Z_{2max}$	$Z_{3max}$	-1	1	1	$y_7$
8	$Z_{1max}$	$Z_{2max}$	$Z_{3max}$	1	1	1	$y_8$

Le traitement des données issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables sans dimension ( $x_1, x_2, \dots \dots x_k$ ), appelées aussi variables centrées réduites ou variables codées, à la place des variables réelles ( $Z_1, Z_2, \dots \dots Z_k$ ).

Ce passage de la variable réelle à la variable codée est donné par l'équation suivante [3] :

$$x_j = \left( \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \right), j = 1, 2, \dots \dots k \quad (II-1)$$

Avec  $Z_j^0 = \frac{(Z_{jmax} + Z_{jmin})}{\Delta z_j}$  et  $\Delta Z_j = \frac{(Z_{jmax} - Z_{jmin})}{\Delta z_j}$

$Z_j^0$  : variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

$\Delta Z_j^0$  : unité de variation suivant l'axe  $z_j$  ;

$Z_{jmax}$  et  $Z_{jmin}$  : valeurs maximale et minimale de la variable réelle respectivement.

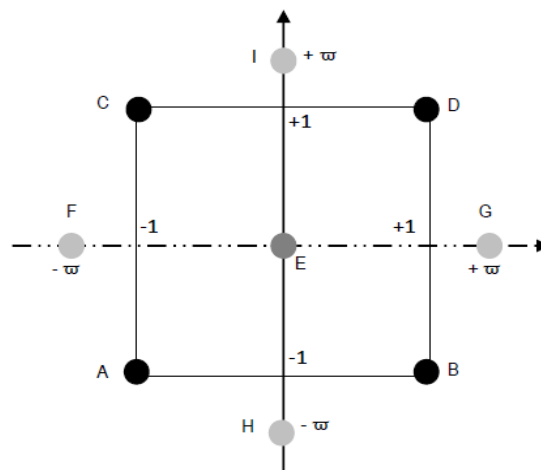
#### II. 4. 2. Plans composites centrés

Les plans composites centrés sont des plans souvent utilisés car ils se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. Ces plans basés généralement sur des modèles mathématiques de second degré, ont été proposés par Box et Wilson (1951) en vue d'estimer avec un maximum de précision des surfaces de réponse quadratiques et, par leur intermédiaire, des conditions optimales d'une étude. Ils sont constitués de trois parties essentielles [3,6, 9-11] :

- un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- des points axiaux situés sur les axes de chacun des facteurs à des distances bien déterminées ( $\varpi$ ).

En effet, les plans composites centrés consistent à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile. La Figure II.3 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel  $2^{k=2}$ . Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile. De ce fait, le nombre total d'essais(N) à réaliser est la somme de :

- $n_f$  essais d'un plan factoriel complet ;
- $2.k$  essais en étoile sur les axes à une distance  $\varpi$  du centre du domaine ;
- $n_0$  essais au centre du domaine.



**Figure II.3** : Schéma représentatif d'un plan composite pour l'étude de deux facteurs [3].

Il est à noter que l'expérimentateur peut déterminer le nombre  $n_0$  de points au centre et les valeurs du paramètre  $\varpi$  qui sont fonction du nombre de facteurs  $k$ , à partir des critères d'optimalité sélectionnées pour le plan composite étudié (Tableau II.2).

**Tableau II.2** : Valeur de  $\varpi$  et nombre de points au centre selon la propriété recherchée pour le plan composite [12, 13].

		Nombre de facteurs k						
		2	3	4	5	5	6	6
<b>nf = 2<sup>k</sup> (ou 2<sup>k-p</sup>)</b>	<b>n<sub>α</sub> en étoile</b>	4	8	16	32	16	64	32
	<i>n<sub>0</sub></i> { Orthogonalité Precision uniforme Isovariance par rotation	4	6	8	10	10	12	12
		8	12	12	17	10	24	15
		5	6	7	10	6	15	9
	<i>≥ 1</i>	<i>≥ 1</i>	<i>≥ 1</i>	<i>≥ 1</i>	<i>≥ 1</i>	<i>≥ 1</i>	<i>≥ 1</i>	
<i>n = n<sub>f</sub> + n<sub>α</sub> + n<sub>0</sub></i>								
<i>n</i> {	Orthogonalité	16	26	36	59	36	100	59
	Precision uniforme	13	20	31	52	32	91	53
<b>σ</b>		1,41	1,68	2,00	2,38	2,00	2,83	2,28

### II. 5. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs. Ainsi, toute réponse expérimentale (y) peut être écrite sous la forme générale suivante [3] :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_i^k \sum_{i \neq j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots \quad (II-2)$$

Avec

*b*<sub>0</sub>, *b*<sub>*i*</sub>, *b*<sub>*ij*</sub>, *b*<sub>*ii*</sub> : coefficients du modèle mathématique adopté a priori dénommés comme suit :

- b*<sub>0</sub> : terme constant ou moyenne ;
- b*<sub>*i*</sub> : effets linéaires ;
- b*<sub>*ij*</sub> : effets d'interactions ;
- b*<sub>*ii*</sub> : effets quadratiques.

Quelques soit le modèle adapté (premier ou second degré), l'équation (II-2) peut se présenter sous la notation matricielle suivante [3] :

$$Y = X \cdot B \quad (II-3)$$

Avec :

$Y$  : vecteur des réponses ;

$X$  : matrice des effets ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé ;

$B$ : vecteur des coefficients.

Par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés, les ordres de grandeur des coefficients du vecteur ( $A$ ) sont donnés par la relation suivante [3] :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T \quad (\text{II-4})$$

Avec  $X^T$  est la matrice transposée de  $X$  ;  $X^T X$  est la matrice d'information et  $[X^T X]^{-1}$  est la matrice de dispersion.

Dans le cas du plan factoriel à deux niveaux et pour un modèle mathématique de premier degré, sa matrice des effets  $X$  a la particularité d'être orthogonale (critère d'Hadamard) [9, 12, 13] :

$$X^T X = N[I]$$

$I$  est la matrice identité.

En revanche, le plan composite centré basé sur le modèle de second degré renferme une matrice des effets  $X$  non orthogonale. Cette particularité crée une différence dans le calcul de la variance des coefficients du modèle pour chacun des plans [3].

## II. 6. Analyse statistique

Une fois l'équation de régression est obtenue, on procède à l'analyse statistique des résultats afin de pouvoir la valider et l'exploiter par suite.

### II. 6. 1. Vérification de la signification des coefficients

#### ❖ Cas où chaque essai est répété $m$ fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [3] :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i=1,2, \dots, N$$

Puis les variances de sondage :

$$S^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i=1,2, \dots, N$$

Avec :

$m$  : le nombre de répétitions pour chaque essai.

$N$  : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité:

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S^2}{N}$$

#### ❖ Cas où l'essai au centre est répété $n_0$ fois

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental [3] :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

Avec :

$f = (n_0 - 1)$  degrés de liberté

$\bar{y}_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_{i0}}{n_0}$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student [3] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$$

Avec :

$t_j$  : suit une loi de Student ;

$b_j$  : jème coefficient de l'équation de régression ;

$S_{b_j}$  : écart quadratique moyen qui est défini par :

- $S_{b_j} = S_{rep}^2 / N$  (pour un modèle du premier degré)
- $S_{b_j} = C_{jj} S_{rep}^2$  (Pour un modèle de second degré)

Pour un niveau de signification  $\alpha$  et un nombre de degrés de liberté  $f$  ( $n_0 - 1$ ), la table de Student (**Annexe I**) permet d'accéder à la valeur de  $t_\alpha$  ( $f = n_0 - 1$ ). Ainsi, si  $t_j$  calculé est plus grand que la valeur tabulée  $t_\alpha(f)$ , le coefficient  $b_j$  correspondant est significativement différent de zéro. De ce fait, les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [14].

## II. 6. 2. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

### II. 6. 2. 1. Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle  $S^2_{rés}$  à la variance de reproductibilité  $S^2_{rep}$ . La variance résiduelle est calculée par [3] :

$$S^2_{rés} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l}$$

Avec :

$\hat{y}_i$ : résultats calculés à partir du modèle ;

(N-1) : degrés de liberté et l étant le nombre de coefficients significatifs.

Si la valeur calculée  $F = S^2_{rés} / S^2_{rep}$  est inférieure à la valeur F (0,95, N-λ, n0 -1) déterminée à partir de la Table de Fisher (**Annexe II**), Le modèle est considéré alors sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y expliquée par le modèle est aléatoire [15, 16].

### II. 6. 2. 2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante [3] :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)}$$

Avec :  $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$

Si la valeur calculée du test de Fisher est supérieure à celle tabulée  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = l-1$  et  $f_2 = N-l$  (**Annexe II**), alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse (y) et l'équation est donc adéquate [3].

### II. 6. 3. Coefficients de détermination (R2, R2)

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport R2 : [13, 14,] :

$$R^2 = \frac{\sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La formule de correction du coefficient de régression multiple est la suivante : [12, 13, 16]

$$R^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l}$$

### II. 6. 4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. Il est à noter que les diagrammes obtenus ne doivent laisser apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées.

**Références Bibliographiques**

- [1] W. Djoudi, Optimisation et modélisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2005).
- [2] S. Ziani, Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de pâte de carbone modifiée, Mémoire de Magistère, Université de Bejaia, (2007).
- [3] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Cours, Université de Bejaia, (2015).
- [4] J. Goupy, Introduction aux plans d'expériences, Edition DUNOD, Paris, (2001).
- [5] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponses, Edition DUNOD, Paris, (1999).
- [6] G. Sadou, M. C. Sadou, Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition AFNOR Technique, (1991).
- [7] P. Ozil, Plans d'expériences : Méthode de Tagushi, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, INPG, (1997).
- [8] J. Goupy, Les plans d'expériences, Revue Modulad, (2006).
- [9] J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, R275, (2000).
- [10] V. Kafarov, Méthodes cybernétiques et technologie chimique, Edition MIR, Moscou, (1974).
- [11] P. Dagnelie, La planification des expériences : choix des traitements et dispositif expérimental, Journal de la Société Française de Statistique, 141(2000) 5-29.
- [12] S. Adjabi, Méthodes statistiques de la prévision. Edition LAMOS, Université de Bejaia, (2003).
- [13] V. J. Easton, J.M. Coll, Statistics Glossary, Edition IAN JACKSON, (1984).
- [14] P. Dagnelie, Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats, Edition Presses Agronomiques de Grenoble, A. S. B. L, (2012).
- [15]: J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, 3 ième Ed, Dunod , (2006).
- [16] J. Goupy, Plans d'expériences : Les mélanges, Edition DUNOD, Paris, 2000.



*Chapitre III*

Dans ce chapitre nous allons décrire le protocole expérimental de l'adsorption d'un colorant cationique Gentiane violet par le charbon actif, l'analyse structurale de l'adsorbant CC ainsi que la technique de dosage utilisée pour suivre l'évolution du procédé d'adsorption élaboré.

### III. 1. Analyse texturale

#### III. 1. 1. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle du charbon commercial (CC) a été déterminée via le procédé appelé : Départ de liquide [1,2]. Pour ce faire, une masse connue de CC séchée à 110 °C pendant 24 h est introduite dans une fiole jaugée de 10 ml, puis l'ensemble ainsi préparé est rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée de masse ( $m_{eau}$ ). La connaissance du volume de la fiole ( $V_{fiole}$ ), de la masse du charbon ( $m_{CC}$ ) et de la masse totale de la fiole remplie ( $m_t$ ) permet de calculer la masse volumique réelle ( $\rho_{réelle}$ ) de CC à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} (g.cm^{-3}) = \frac{m_{CC}}{V_{réel\ de\ CC}} \quad (III - 1)$$

Avec :

$$m_T = m_{CC} + m_{eau} ; \quad V_{réel\ de\ CC} = V_{fiole} - V_{eau} ; \quad V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

#### III. 1. 2. Masse volumique apparente

La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique apparente de notre CC consiste à mettre une quantité de ce dernier dans une éprouvette préalablement lavée et séchée puis à lire le volume apparent ( $V_{app}$ ) qui lui correspond. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. La connaissance de la masse de l'échantillon ( $m_{CC}$ ) et du volume apparent ( $V_{app}$ ) permet d'accéder à la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) de CC via l'équation ci- dessous :

$$\rho_{app} (g.cm^{-3}) = \frac{m_{CC}}{V_{app}} \quad (III - 2)$$

#### III. 1. 3. Volume poreux total et porosité

Le volume poreux total de notre CC, est exprimé par V.P.T, est calculé à partir des masses volumiques apparente et réel suivant la formule ci-dessous :

$$V.P.T (cm^3 . g^{-1}) = \left( \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \right) \quad (III - 3)$$

Cependant, sa porosité  $\varepsilon$  (%) a été déterminée comme suit :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \quad (III - 4)$$

### III. 1.4. Taux d'humidité

Le taux d'humidité de CC est déterminé en faisant séjourner pendant 24 h notre échantillon de masse connue dans une étuve réglée à 110 °C. Au bout de 24 h, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (III - 5)$$

Ou :

$m_1$  : masse de CC avant étuvage ;

$m_2$ : masse de CC séché à 110 °C pendant 24 heures.

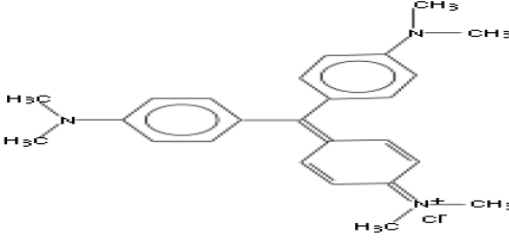
### III. 1. 5. Détermination du point de charge zéro (pHPZC)

Par définition, le  $pH_{PZC}$  correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle [3]. Ainsi, la procédure suivie pour la détermination du pHPZC de notre CC est celle proposée par Rivera – Utrilla et al. [4]. Pour ce faire, des solutions de 50 ml de NaCl (0,01M) ont été préparées dans plusieurs erlens. Leurs pH ont été ajustés aux pH désirés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl (0,01M). Une fois le pH est constant, une masse  $m_{CC} = 0,15g$  de CC a été rajouté dans chaque erlen. Ces derniers ont été fixés et agités pendant 24 heures. Les filtrats ont été récupérés et leurs pH ont été mesurés. Le pHPZC correspond au point où :  $pH_i = pH_f$ .

### III.2. Application de CC dans l'adsorption du Violet de Gantiane

La capacité du CC choisi a été évaluée au cours de ce notre travail, dans le quel, nous l'avons testée comme adsorbant pour récupérer un polluant organique, colorant cationique, le colorant étant le violet de gentiane sa formule développée et ses caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le Tableau III.1

. **Tableau III.1** : Formule développée et caractéristiques physico- chimiques du (VG)

Nom	Violet de gentiane
Structure	
Formule	$C_{25}H_{30}N_3$
Masse molaire (g/mol)	407 g/mol
Couleur	Brillant violet
$\lambda_{max}$ (nm)	580

### III. 2. 1. Description du montage

Le dispositif expérimental que nous avons conçu pour étudier le processus d'adsorption du VG par le CC a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira (Figure III.4). Ce dispositif est constitué d'un bain thermostatique de marque Memmert où le réacteur batch est introduit. Afin d'améliorer le contact entre l'adsorbant CC et la solution de VG à traiter, la suspension adsorbant/solution est agitée en permanence à l'aide d'un agitateur mécanique à une vitesse fixée à 300 tr/min

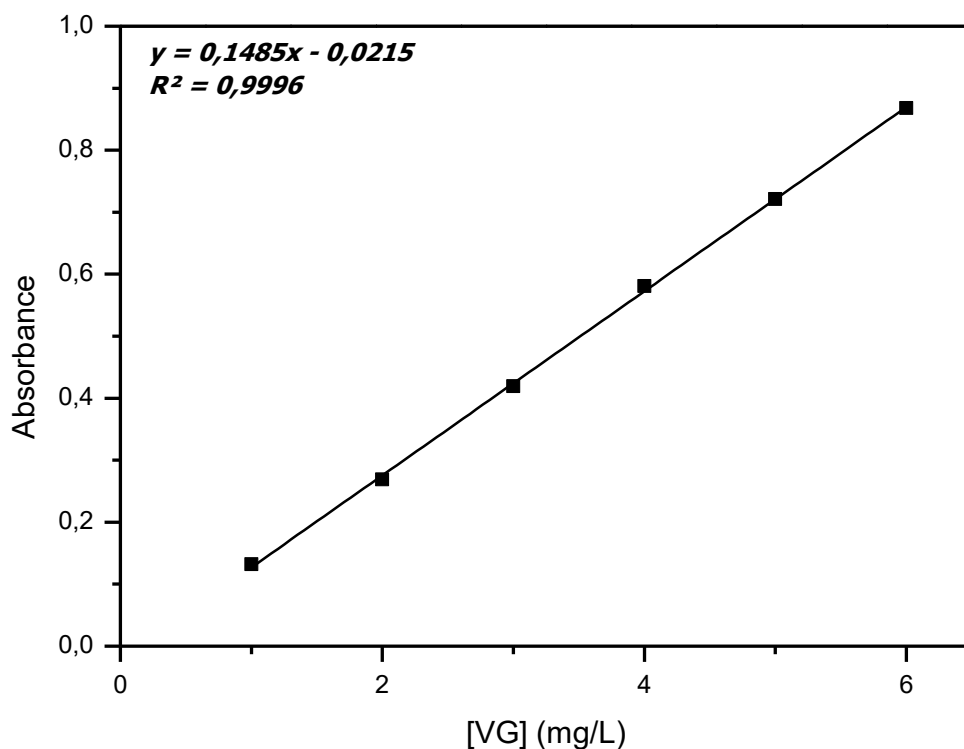


**Figure III. 1** : Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption

### III.2. 2. Protocole expérimental

Dans le réacteur plongé dans le bain thermostatique réglé aux températures désirées, un volume de 250 ml de solution de VG a été versé, le pH et la concentration  $[VG]_0$  sont bien déterminés. Une fois l'équilibre thermique est atteint, l'agitation mécanique est déclenchée et une masse du CC est mise en contact avec la solution du colorant. Immédiatement, des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés en fonction du temps. La séparation de la phase liquide (adsorbât) de la phase solide (adsorbant) a été réalisée au moyen d'une centrifugeuse Vorsicht Glas

Afin de déterminer la quantité de VG adsorbée par la matrice de CC en fonction du temps, les solutions traitées ont été analysées par mesure d'absorbance via un spectrophotomètre UV-visible, de type Shimadzu UV-1280, à la longueur d'onde  $\lambda = 580$  nm. Les résultats de cette analyse ont été reportés à la gamme d'étalon de la VG illustrée sur la courbe d'étalonnage de la Figure III.5.



**Figure III 2:** Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration

**Références bibliographiques**

- [1] O. Zamoume, Etude de systèmes fixateurs à libération prolongée, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2013).
- [2] A. Yanovska, V. Kuznetsov, A. Stanislavov, E. Husak, M. Pogorielov, V. Starikov, S. Bolshanina, S. Danilchenko, Synthesis and characterization of hydroxyapatite-gelatine composite materials for orthopaedic application, *Materials Chemistry and Physics*, 183(2016) 93-100.
- [3] A. Baghbana, M. AliAhmadi, B. H. Shahrakia, Prediction carbon dioxide solubility in presence of various ionic liquids using computational intelligence approaches, *The Journal of Supercritical Fluids*, 98(2015) 50-64.
- [4] J. R. Utrilla, C.V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. J. López, P. Peñalver, O. Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131(2013) 16-24

*Chapitre IV*

Dans ce présent chapitre sont décrites les différentes étapes suivies pour l'élaboration des modèles mathématiques de simulation du taux d'adsorption de la fuchsine basique (VG) par le charbon actif commercialisé (CC) ; les équations des modèles sont déterminées sur la base d'un plan composite centré.

**IV. 1. Modélisation du processus d'adsorption**

**IV. 1. 1. Plan d'expérimentation**

Afin de pouvoir établir les équations représentatives des modèles des plans d'expériences adaptées pour l'étude de l'élimination de la VG par CC, il est recommandé de définir les paramètres expérimentaux constants et ceux qui varient au cours des expériences. Ainsi, le temps de contact, le volume de la solution (V<sub>R</sub>) et la vitesse d'agitation sont gardés constants alors que la concentration initiale en VG, la masse de CC, le pH et la température de la solution prennent alternativement les valeurs indiquées dans le Tableau VI.1.

**Tableau IV.1 :** Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables Centrées réduites	Niveaux				
		Niveaux bas		Point central	Niveaux hauts	
		ω = -2	-1	0	1	ω = 2
<b>z<sub>1</sub></b> : pH	<b>x<sub>1</sub></b>	2	4	6	8	10
<b>z<sub>2</sub></b> : [VG] <sub>0</sub> (mg/L)	<b>x<sub>2</sub></b>	10	32,5	55	77,5	100
<b>z<sub>3</sub></b> : [CC] <sub>0</sub> (g/L)	<b>x<sub>3</sub></b>	0,25	0,6875	1,125	1,5625	2
<b>z<sub>4</sub></b> : T (°C)	<b>x<sub>4</sub></b>	25	32,25	40	45,25	55

Les variables centrées réduites  $x_1, x_2, x_3$  et  $x_4$  correspondent respectivement aux variables réelles  $z_1, z_2, z_3$  et  $z_4$ . Elles sont déterminées par l'application de la formule de passage représentée dans le chapitre II. Par ailleurs, la réponse (y) à modéliser est le taux d'absorption de la VG sur CC qui est défini par :

$$y (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \tag{Eq. IV - 1}$$

Avec :

$C_0$  et  $C_t$  : Concentrations en polluant (VG) aux instants  $t = 0$  et  $t$ .



#### IV. 1. 2. Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique postulé représentant la variation du taux d'adsorption de la VG en fonction des paramètres opératoires considérés ( $z_1, z_2, z_3, z_4$ ) est basé sur le plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^k$ ). L'équation de ce modèle à 16 coefficients, s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + b_{124} x_1 x_2 x_4 + b_{134} x_1 x_3 x_4 + b_{234} x_2 x_3 x_4 + b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (\text{Eq. IV - 2})$$

Avec :

$\hat{y}$  : réponse estimée (taux d'adsorption de la VG sur CC) ;

$x_1, x_2, x_3, x_4$  : variables centrées réduites ;

$b_0$  : valeur moyenne de la réponse ;

$b_1, b_2, b_3, b_4$  : effets linéaires ;

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$  : effets d'interactions doubles ;

$b_{123}, b_{124}, b_{134}, b_{234}$  : effets d'interactions triples ;

$b_{1234}$  : effet d'interaction quaternaire.

Les valeurs des coefficients de l'équation (Eq. IV - 2) sont déterminées à l'aide des données expérimentales obtenues via la matrice d'expérience, formée à partir du plan factoriel complet qui renferme  $N = 2^k = 16$  essais combinés des quatre facteurs retenus pour cette étude. La matrice d'expérience, regroupant les valeurs des variables naturelles et celles codées des différents paramètres opératoires ainsi que le taux d'adsorption obtenu pour chaque essai après 30 min d'expérience, est représentée par le Tableau IV.2.

Des essais complémentaires, correspondant au centre du domaine expérimental, sont effectués afin de pouvoir contrôler et vérifier la validité du modèle de premier ordre postulé. Les taux d'adsorption mesurés sont consignés dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.2 :** Matrice des expériences pour k = 4 et N = 16

N	z <sub>1</sub>	z <sub>2</sub>	z <sub>3</sub>	z <sub>4</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	y(%)
1	4	32,5	0,6875	32,25	-1	-1	-1	-1	97,01
2	8	32,5	0,6875	32,25	1	-1	-1	-1	85,81
3	4	77,5	0,6875	32,25	-1	1	-1	-1	97,02
4	8	77,5	0,6875	32,25	1	1	-1	-1	95,41
5	4	32,5	1,5625	32,25	-1	-1	1	-1	93,69
6	8	32,5	1,5625	32,25	1	-1	1	-1	95,88
7	4	77,5	1,5625	32,25	-1	1	1	-1	95,27
8	8	77,5	1,5625	32,25	1	1	1	-1	94,23
9	4	32,5	0,6875	45,25	-1	-1	-1	1	97,02
10	8	32,5	0,6875	45,25	1	-1	-1	1	98,82
11	4	77,5	0,6875	45,25	-1	1	-1	1	92,08
12	8	77,5	0,6875	45,25	1	1	-1	1	89,8
13	4	32,5	1,5625	45,25	-1	-1	1	1	92,65
14	8	32,5	1,5625	45,25	1	-1	1	1	92,7
15	4	77,5	1,5625	45,25	-1	1	1	1	98,99
16	8	77,5	1,5625	45,25	1	1	1	1	97,04

**Tableau IV.3 :** Valeurs du taux d'adsorption au centre de domaine d'étude.

n <sub>0</sub>	y(%)
1	91,71
2	91,89
3	91,26
4	91,98

La moyenne des quatre essais effectués au centre est :  $\bar{y}_0(\%) = 91,71$

**IV.1.2.1. Calcul des coefficients du modèle**

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction de l'équation de régression (Eq.IV-2) s'effectue via l'équation :  $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$ . Leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV.4:** Valeurs des coefficients de l'équation de régression

Terme constant	Effets linéaires			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$
94,589	-0,878	0,391	0,467	0,299
Effets d'interactions				
$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{23}$	$b_{24}$
0,018	0,784	0,580	0,935	-0,801
$b_{34}$	$b_{123}$	$b_{124}$	$b_{134}$	$b_{234}$
-0,010	-0,671	-0,778	-0,961	2,145
$b_{1234}$		0,931		

**IV. 1. 2. 2. Analyse statistique de l'équation de régression**

**IV. 1. 2. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients**

La signification des coefficients de régression du modèle postulé (Eq.IV-2) est vérifiée par le test statistique de Student. Pour cela, il faut déterminer d'abord :

- la variance de reproductibilité ( $S^2_{rep(TC)}$ ); calculée en utilisant les quatre essais effectués au centre du domaine d'étude (Tableau IV.3), soit  $S^2_{rep(TC)} = 0,1026$  ;
- l'écart type moyen  $S_{bj}$  pour chaque effet, soit  $S_b = 0,0801$ .

puis calculer les  $t_j$  correspondant à chaque effet. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Valeurs de  $t_j$ .

Terme constant	Effets linéaires			
$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$
1181,2064	10,9581	4,8859	5,8381	3,7307
Effets d'interactions				
$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{14}$	$t_{23}$	$t_{24}$
0,2185	9,7873	7,2429	11,6761	10,0059
$t_{34}$	$t_{123}$	$t_{124}$	$t_{134}$	$t_{234}$
0,1249	8,3824	9,7093	12,0039	26,7864
$t_{1234}$		11,6293		

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degré de liberté  $f = n_0 - 1 = 3$ , la valeur tabulée du test de Student relative à un test bilatéral (**Annexe I**) est égale à :  $t_\alpha(f) =$

$t_{0,05}(3) = 3,18$ . Comme les valeurs calculées de  $t_{12}$  et  $t_{34}$  sont inférieures à la valeur tabulée, alors les coefficients correspondant  $b_{12}$  et  $b_{34}$  ne sont pas significatifs. Nous pouvons donc les éliminer de l'équation du modèle.

**IV. 1. 2. 2. 2. Vérification de la validation du modèle**

**a) Recherche de biais**

Avant de valider le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence du biais. Pour cela, nous avons calculé la variance résiduelle représentative de notre système ( $S_{res}^2 = 0,00325$ ), que nous avons comparé ensuite à la variance de reproductibilité ( $S_{rep}^2$ ) à l'aide du test de Fisher-Snedecor :  $F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2}$ .

Comme la valeur calculée du test de Fisher-Snedecor :  $F = 0,0317$  est inférieure à la valeur tabulée pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$ , soit :  $F_{0,95}(N - \ell, n_0 - 1) = F_{0,95}(2, 3) = 9,55$  (**Annexe II**), nous pouvons confirmer que le modèle représentant le taux d'adsorption de la VG sur CC n'est pas biaisé.

**b) Test de signification de la régression**

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression par le test de Fisher :  $F = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2 / l - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - l}$ .

La valeur calculée du test de Fisher est égale à  $F = 4220,63$  tandis que la valeur tabulée  $F_{0,95}(\ell - 1, N - 1) = F_{0,95}(13, 2)$  est 19,4. Cette dernière étant inférieure à celle calculée, nous pouvons donc conclure que l'équation de régression adaptée pour traduire le taux d'adsorption de la VG sur CC peut être considérée comme adéquate et valide. L'équation de ce modèle s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{y}(\%) = & 94,589 - 0,878 x_1 + 0,391x_2 + 0,467x_3 + 0,299x_4 + 0,784 x_1x_3 + 0,580 x_1x_4 \\ & + 0,935 x_2x_3 - 0,801 x_2x_4 - 0,671 x_1x_2x_3 - 0,778 x_1x_2x_4 \\ & - 0,961 x_1x_3x_4 + 2,145 x_2x_3x_4 + 0,931 x_1x_3x_2x_4 \end{aligned} \quad \text{(Eq. IV - 3)}$$

**IV. 1. 2. 2. 3. Evaluation de la qualité des modèles**

**a) Evaluation par un plan d'expérimentation**

Cette évaluation se fait en comparant les réponses mesurées expérimentalement aux frontières du domaine d'étude à celles obtenues à partir du modèle prédictif via le calcul des erreurs relatives données par l'expression (Eq.IV-4) et les résultats de ces calculs sont regroupés dans le Tableau IV.6.

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (\text{Eq. IV - 4})$$

Avec :

$y_i$  : réponse mesurée expérimentalement ;

$\hat{y}_i$  : réponse calculée à partir du modèle prédit.

**Tableau V.6** : Valeurs des erreurs relatives aux frontières du domaine d'étude

N	y	$\hat{y}$	Erreurs (%)
1	97,01	97,00	0,01
2	85,81	85,84	0,03
3	97,02	97,05	0,03
4	95,41	95,40	0,01
5	93,69	93,66	0,03
6	95,88	95,89	0,01
7	95,27	95,28	0,01
8	94,23	94,20	0,03
9	97,02	96,99	0,03
10	98,82	98,83	0,01
11	92,08	92,09	0,01
12	89,8	89,77	0,03
13	92,65	92,64	0,01
14	92,7	92,73	0,03
15	98,99	99,02	0,03
16	97,04	97,03	0,01

**b) Evaluation par le point au centre**

Le test de validation au centre du domaine d'étude nous permet de détecter d'éventuels écarts de linéarité et qui ne peuvent être détectés par les erreurs aux bornes des intervalles étudiés. Ainsi, l'écart relatif entre la valeur moyenne du taux d'adsorption du VG des quatre essais répétés au centre  $\bar{y}_0(\%) = 91,71$  et celle estimée par le modèle au centre du domaine d'étude  $y_{(0,0,0,0)} = 94,589$  est de l'ordre de 2,879 %. Cette valeur est inférieure à la limite de l'erreur tolérée (5%), ce qui indique que notre modèle postulé est conforme à l'expérience même au centre du domaine d'étude et simule bien le procédé d'adsorption de GV sur CC pour le niveau de signification choisi.

### c) Calcul de coefficient de détermination

Pour évaluer le degré d'explication de notre modèle par rapport aux réponses mesurées, nous avons fait appel au coefficient de détermination :  $R^2 = 0,99$ . Sa valeur est pratiquement proche de 1, ce qui signifie que toutes les variations de la réponse ( $y$ ), dans le domaine d'étude choisi, sont expliquées convenablement par l'équation de régression postulée.

### d) Analyse des résidus

L'analyse des résidus de notre modèle prédit est illustrée sur la Figure IV-1 (a, b).

Les résidus( $\epsilon$ ) sont calculés à partir de la relation suivante :  $\epsilon_i = y_i - \hat{y}_i$

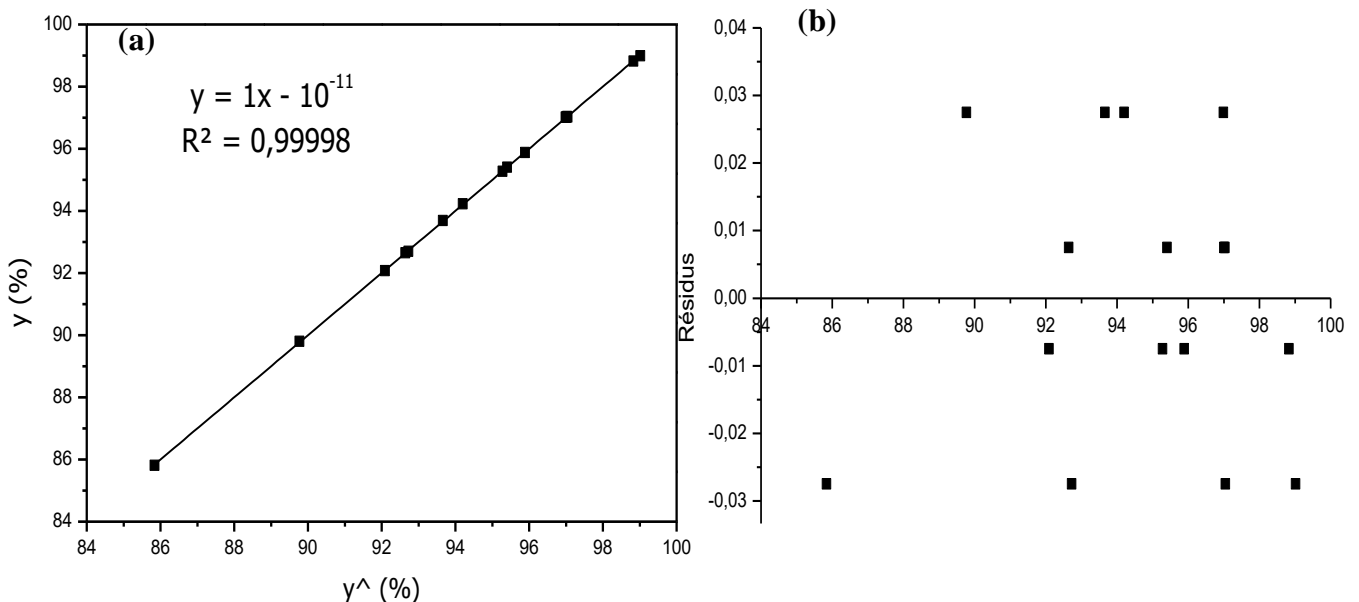


Figure IV.1 : Diagramme des résidus

L'évolution du taux d'adsorption mesuré ( $y_i$ ) en fonction du taux d'adsorption calculé ( $\hat{y}$ ) (Figure IV.1 (a)) ; révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques. Par ailleurs, le diagramme de la Figure IV.1 (b), ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites  $\hat{y}_i$  et les résidus ( $\varepsilon$ ), car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit également l'absence d'informations dans les résidus ce qui nous permet d'affirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par le modèle prédit (Eq.IV-3).

#### IV. 1. 3. Elaboration du modèle de second degré

L'équation du modèle de second degré avec interaction, pour quatre paramètres opératoires, associée au plan composite centré iso-variant par rotation s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 \\ & + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \\ & + b_{44}x_4^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq. IV - 6})$$

Pour élaborer le modèle de second degré, nous devons conserver les résultats des 16 essais du plan factoriel complet avec interactions, y compris ceux des quatre essais effectués au centre du domaine d'étude. Ces derniers sont nécessaires pour déterminer la propriété d'iso-variance par rotation. A l'ensemble ainsi construit, nous rajoutons huit expériences complémentaires du plan en étoile ( $\star$ ). Les valeurs des paramètres correspondants aux essais en étoile sont consignées dans le Tableau IV.1 tandis que la matrice des expériences adaptée pour réaliser ce plan composite de second degré est représentée sur le Tableau IV.7.

##### IV. 1. 3. 1. Calcul des coefficients du modèle

Comme nous l'avons déjà signalé en haut, l'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant :  $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$ . Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.7 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré.

N	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$z_4$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	y (%)
1	4	32,5	0,6875	32,25	-1	-1	-1	-1	97,01
2	8	32,5	0,6875	32,25	1	-1	-1	-1	85,81
3	4	77,5	0,6875	32,25	-1	1	-1	-1	97,02
4	8	77,5	0,6875	32,25	1	1	-1	-1	95,41
5	4	32,5	1,5625	32,25	-1	-1	1	-1	93,69
6	8	32,5	1,5625	32,25	1	-1	1	-1	95,88
7	4	77,5	1,5625	32,25	-1	1	1	-1	95,27
8	8	77,5	1,5625	32,25	1	1	1	-1	94,23
9	4	32,5	0,6875	45,25	-1	-1	-1	1	97,02
10	8	32,5	0,6875	45,25	1	-1	-1	1	92,82
11	4	77,5	0,6875	45,25	-1	1	-1	1	92,08
12	8	77,5	0,6875	45,25	1	1	-1	1	89,8
13	4	32,5	1,5625	45,25	-1	-1	1	1	92,65
14	8	32,5	1,5625	45,25	1	-1	1	1	87,7
15	4	77,5	1,5625	45,25	-1	1	1	1	98,99
16	8	77,5	1,5625	45,25	1	1	1	1	97,04
17	6	55	1,125	40	0	0	0	0	91,71
18	6	55	1,125	40	0	0	0	0	91,89
19	6	55	1,125	40	0	0	0	0	91,26
20	6	55	1,125	40	0	0	0	0	91,98
21	2	55	1,125	40	-2	0	0	0	98,29
22	10	55	1,125	40	2	0	0	0	98,66
23	6	10	1,125	40	0	-2	0	0	96,99
24	6	100	1,125	40	0	2	0	0	96,72
25	6	55	0,25	40	0	0	-2	0	93,76
26	6	55	2	40	0	0	2	0	95,89
27	6	55	1,125	25	0	0	0	-2	97,6
28	6	55	1,125	55	0	0	0	2	97



**Tableau IV.8:** Valeurs des coefficients du modèle de second degré.

Terme constant	Effets linéaires			
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$
91,71	-0,55	0,24	0,49	0,15
Effets d'interactions et quadratiques				
$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{14}$	$b_{23}$	$b_{24}$
0,02	0,78	0,58	0,93	-0,80
$b_{34}$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{44}$
-0,01	1,31	0,91	0,40	1,02

**IV. 1. 3. 2. Analyse statistique de l'équation de régression**

**IV. 1. 3. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients**

La variance de reproductibilité est la même que celle calculée pour le plan factoriel,  $S^2_{rep} = 0,1026$ . Cependant, pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de la matrice de dispersion  $[X^T.X]^{-1}$  (Annexe III) par la variance de reproductibilité :  $S_{bj}^2 = C_{jj} S^2$ . Les valeurs de  $t_j$  obtenues pour chaque effet sont rassemblées dans le Tableau IV.9.

**Tableau IV.9 :** Valeurs de  $t_j$

Terme constant	Effets linéaires			
$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$
3575,439	129,630	55,750	114,425	34,893
Effets d'interactions et quadratiques				
$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{14}$	$t_{23}$	$t_{24}$
0,280	122,222	90,448	145,809	124,951
$t_{34}$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$	$t_{44}$
1,559	306,920	212,183	93,470	238,207

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degré de liberté  $f = (n_0 - 1) = 3$ , la valeur tabulée du test de Student  $t_\alpha (f)$  est égale à 3,18. Comme les valeurs de,  $t_{12}$  et  $t_{34}$  sont inférieures à  $t_\alpha (f)$ , les coefficients  $b_{12}$  et  $b_{34}$  sont donc non significatifs et par conséquent, ils sont éliminés de l'équation de régression.

#### IV. 1. 3. 2. 2. Vérification de la validation du modèle

##### a) Recherche de biais

La valeur calculée de la variance résiduelle pour  $N = 28$  et  $\ell = 13$  est égale à  $S_{res}^2 = 10,2875$ , ce qui donne un  $F = 100,2678$ . La valeur tabulée du test de Fisher-Snedecor, pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et les nombres de degrés de liberté  $(N - \ell) = 15$  et  $(n_0 - 1) = 3$ , est égale à 8,7. Cette valeur est inférieure à celle calculée, ce qui nous permet de conclure que notre modèle de second degré est biaisé et laisse passer des informations au niveau de ses résidus. Cette constatation peut être renforcée par la valeur aberrante de  $S_{res}^2$  retrouvée.

#### IV. 2. Exploitation du modèle de premier degré

Le modèle de premier degré postulé (Eq. IV-3) :

$$\begin{aligned} \hat{y}(\%) = & 94,589 - 0,878 x_1 + 0,391x_2 + 0,467x_3 + 0,299x_4 + 0,784 x_1x_3 + 0,580 x_1x_4 \\ & + 0,935 x_2x_3 - 0,801 x_2x_4 - 0,671 x_1x_2x_3 - 0,778 x_1x_2x_4 \\ & - 0,961 x_1x_3x_4 + 2,145 x_2x_3x_4 + 0,931 x_1x_3x_2x_4 \end{aligned}$$

permet de voir les effets principaux et d'interaction et de distinguer l'influence des quatre paramètres opératoires étudiés sur l'adsorption de la VG par le CC. Au fait, nous constatons que la concentration de la VG ( $b_2 = +0,391$ ), la masse du CC ( $b_3 = +0,467$ ) ainsi que la température ( $b_3 = +0,299$ ) influent positivement sur le taux d'adsorption de la VG (leur augmentation fait augmenter le taux). Cependant, le pH de la solution influe négativement ( $b_1 = -0,878$ ), son augmentation fait diminuer le taux d'adsorption, ce qui signifie qu'il est préférable de travailler dans des milieux acides.

# *Chapitre V*

Dans ce chapitre nous allons présenter l'ensemble des résultats de l'analyse texturale du charbon commercialisé (CC), de l'étude des effets des paramètres opératoires sur le phénomène d'adsorption du colorant cationique violet de gentiane (VG) par le CC, de la cinétique et des isothermes d'adsorption adaptées pour décrire le processus ainsi étudié.

### V. 1. Analyse texturale

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption échange ou autres. Le Tableau V.1 représente quelques-unes des caractéristiques les plus importantes de CC

**Tableau V.1:** Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de CC.

Paramètres	Valeurs
Masse volumique réelle (g/cm <sup>3</sup> )	3,5623
Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,2602
Volume total poreux (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	3,8762
Porosité (%)	94,08
Taux d'humidité (%)	95
Point de charge zéro pH <sub>PZC</sub>	7,68

D'après les résultats du tableau ci-dessus, la poudre de CC représente une porosité de 94,08 % et un VPT assez important ce qui nous permet de le qualifier comme un bon adsorbant ;

### V. 2. Etude de l'adsorption du violet de gentiane par le CC

#### V. 2. 1. Traitement des données expérimentales

Afin de calculer la quantité du VG adsorbée à l'instant t, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$q_{t=(C_0-C_t)\frac{V}{m}} \quad (V-1)$$

Avec :

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de l'adsorbant (mg) ;

C<sub>0</sub> : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

$C_t$  : concentration résiduelle de la solution à l'instant  $t$  (mg/L).

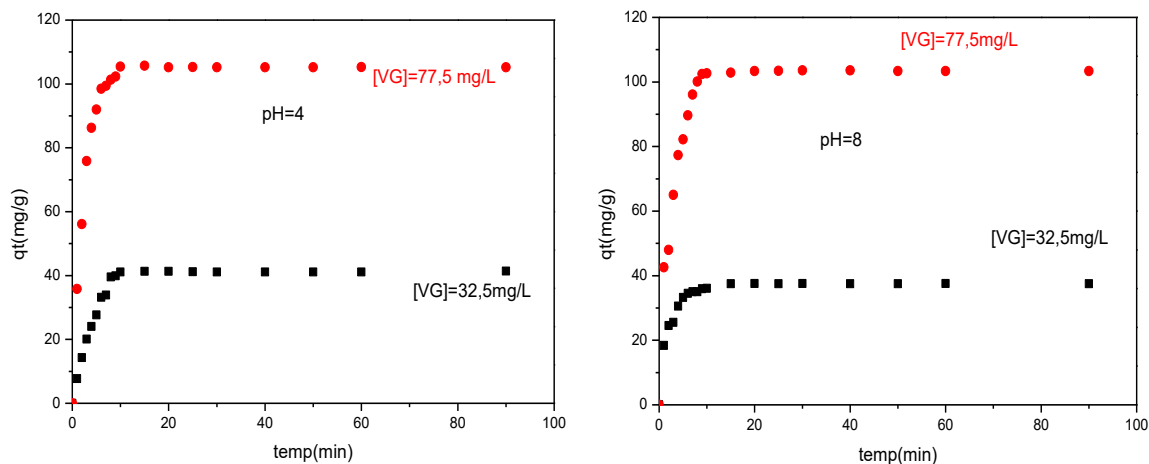
### V. 2. 1. 1. Etude de l'influence des paramètres opératoires

Cette partie, reflète l'influence de certains paramètres opératoires, à savoir le temps de contact, la concentration initiale en VG, la masse de l'adsorbant CC, la température et le pH de la solution à traiter, sur l'adsorption du VG par CC.

#### V. 2. 1. 1. 1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en VG

Pour atteindre la valeur maximale de capacité d'adsorption du VG, qui représente la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales du VG à savoir : 32,5 mg/L et 77,5mg/L , cette évaluation est représentée sur la Figure V.1 ; L'allure des courbes de cette figure montre que la quantité de VG adsorbée augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier.

On note que, quel que soit la concentration initiale en VG, son élimination par le CC se fait en deux étapes. Une adsorption rapide au cours des dix premières minutes (10 min), due à la grande disponibilité des sites actifs vacants sur la surface, suivie d'une adsorption plus lente qui tend vers l'équilibre. Cette étape, marquée par une quantité adsorbée faible, traduit la diminution progressive du nombre de sites.



**Figure V.1 :** Evolution de la quantité de VG adsorbée par CC à différentes concentrations en fonction du temps.

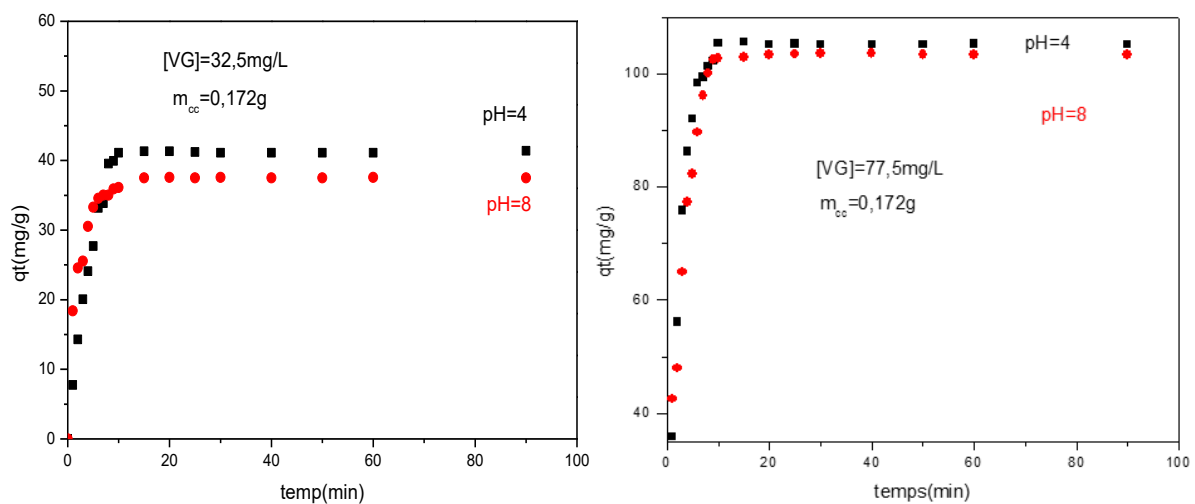
#### V. 2. 1. 1. 2. Effet du pH

Le pH de la solution aqueuse est l'un des paramètres importants pour le contrôle du processus de l'adsorption de colorants [1]. Le pH d'un milieu contrôle le mouvement des

charges électrostatiques qui sont portées à la fois par les molécules ionisées (colorants) et les charges de la surface du charbon.

Si le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$  (7,68), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$ . Ce qui favorise la fixation du VG à des pH acide [2]. Ceci est confirmé par l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du VG par le charbon actif illustrée sur la figure V.2. Les courbes de cette figure confirment, à la fois, que le pH de la solution influe sur l'adsorption de VG par le CC et que la quantité adsorbée est plus importante à des pH acides ( $\leq pH=4$ ).

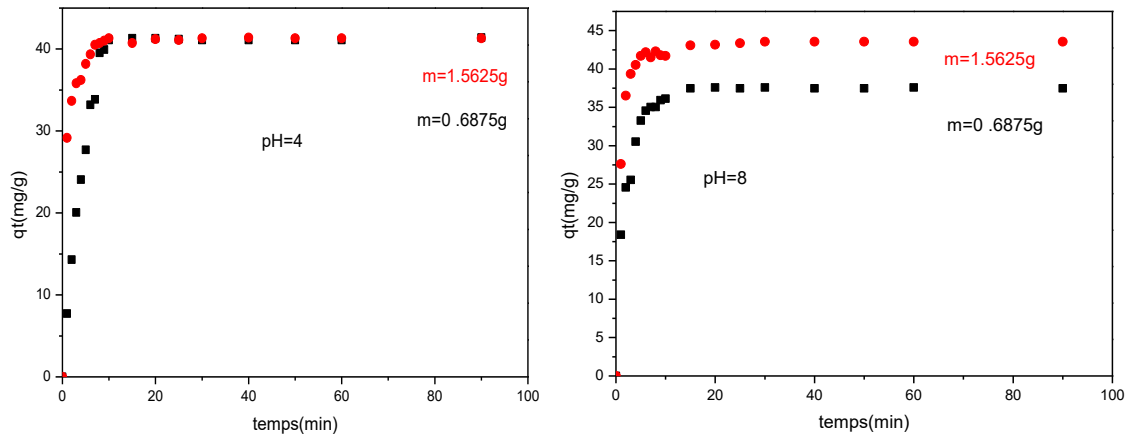
Ce résultat est comparable avec les résultats obtenus par Boudrahem et al [3] lors d'élimination du jaune basique en solution aqueuse par le charbon.



**Figure V.2 :** Evolution de la quantité de VG adsorbée par CC à différentes concentrations en fonction du temps.

### V. 2. 1. 1. 3. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse du Charbon sur l'adsorption du violet de gentiane est représenté sur la figure V.3.



**Figure V.3 :** Effet de la masse de CC sur l’adsorption de la VG à  $[VG]_0 = 32,5 \text{ mg/L}$ ,

Les courbes de cette figure révèlent qu’à  $\text{pH}=4$ , la quantité de VG adsorbée à l’équilibre est identique pour les deux masses de CC choisies, cependant avant d’atteindre l’équilibre (exemple à  $t=5\text{min}$ ) le VG adsorbée en quantité beaucoup plus importante dans le cas d’une quantité de CC. Egale à  $1,5627 \text{ g}$ .

En ce qui concerne les résultats à  $\text{pH}= 8$ , il a été constaté que, la quantité adsorbée de VG augmente au fur et à mesure que la quantité de CC augmente, ce qui est expliquer par l’augmentation de la surface de contact (CC-VG).

#### V. 2. 1. 1. 4. Effet de la température

L’influence de la température a été étudiée pour des solutions de violet de gentiane à  $\text{pH}=4$  et à  $\text{pH}=8$ . Le réacteur est plongé dans un bain thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient ( $32,5$  et  $45,25^\circ\text{C}$ ). Le temps de contact est de  $60 \text{ min}$ . Les résultats de cette étude sont illustrés sur la Figure V.4. Les courbes obtenues montrent que l’adsorption est inversement proportionnelle à la température du milieu. Ce qui indique que l’adsorption du violet de gentiane est un processus exothermique. La valeur de  $\Delta H$  calculée dans l’intervalle de température étudiées est d’ordre de  $-40,71\text{joule/ g}$

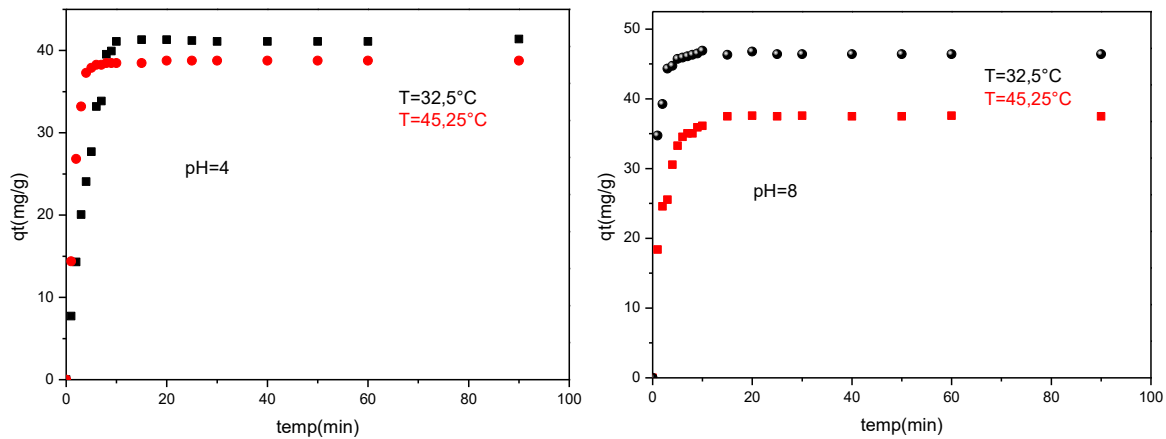


Figure V.4 : Effet de la température sur l'adsorption de la VG par le CC.

### V. 2. 2. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique va nous permettre de déterminer l'étape limitante de l'adsorption du Violet de gentiane par le CC et de déterminer le modèle qui gouverne cette cinétique. Pour cela nous avons utilisé le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

#### V. 2. 2. 1. Cinétique de pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre est étudiée en le traçant la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps. Ce tracé a révélé que la cinétique du premier ordre ne décrit pas le phénomène de l'adsorption du VG sur le CC.

#### V. 2. 2. 2. Cinétique de pseudo-second ordre

Le tracé de  $t/q_t = f(t)$ , est donné dans la figure (V.5), les valeurs de  $k_2$ , et  $R^2$ , pour les différents pH et concentration de VG, sont résumés dans le tableau V.1.

Les droites regroupées sur la Figure V-5 interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 dans le cas pH= 4 ( $R^2 \leq 0,99969$ ) et égale à dans le cas d'adsorption à pH=8. Ces constatations nous ont permis de conclure que le modèle de pseudo-second ordre d'écrit de manière favorable le processus d'adsorption du VG sur le CC. Comme il a été déjà signalé par certains auteurs [4,5],



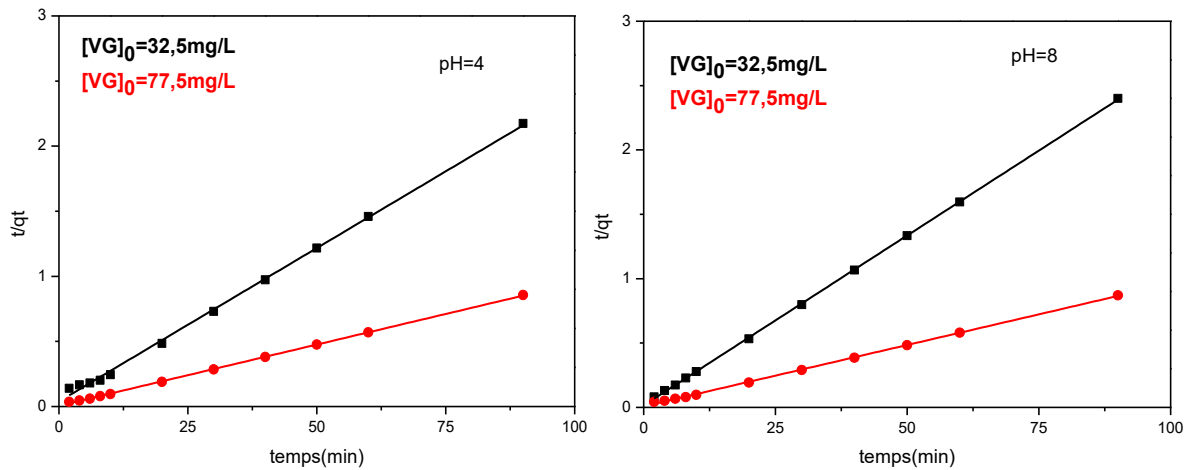


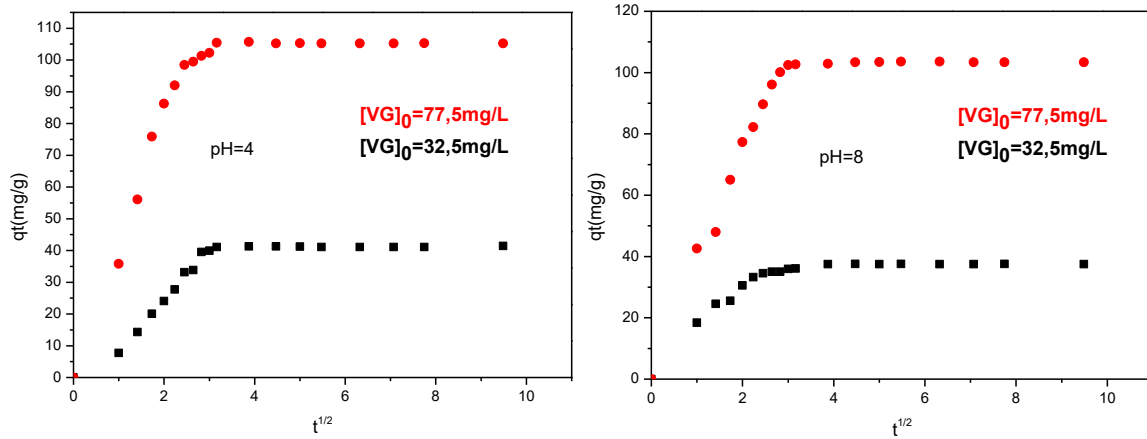
Figure V.5 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l’adsorption de la VG sur CC.

Tableau V.1 : Paramètres cinétiques de l’adsorption du colorant VG par le Charbon actif.

pH	[VG] <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
pH=4	32,5	0,02357	0,99829
	77,5	0,0094	0,99969
pH=8	32,5	0,02639	1
	77,5	0,00952	1

### V. 2. 2. 3. Diffusion intra-particulaire

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l’étape de transfert de la masse externe ou la diffusion intra-particulaire ou les deux à la fois. A fin de caractérisé la cinétique de VG par le CC, Nous avons tracé la quantité adsorbée à l’instant  $t$  ( $q_t$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  (Figure V-6).



**Figure V.6 :** Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l’adsorption de VG sur CC.

Il a été renseigné que si la droite tendance passe par l’origine, la diffusion intra-particulaire est la seule étape qui détermine de la vitesse du processus d’adsorption. Sinon, d’autres mécanismes en plus de la diffusion intra-particules sont également impliqués, ce qui se reflète dans la multi-linéarité du tracé  $qt$  vs  $t^{1/2}$  [6].

La Figure V.6 montre la multi linéarité représentée par deux étapes différentes, la première étape représente le transfert de masse du colorant à travers les couches limites de liquide et l’adsorption des colorants dans les sites disponibles sur la surface externe du charbon. La deuxième étape représente la pénétration de la molécule de VG dans les structures poreuses de CC. Enfin, le colorant est adsorbé sur les sites actifs de la surface interne de CC. Aucun des profils linéaires ne passe par l’origine, confirmant que la diffusion intraparticulaire n’est pas le seul processus qui contrôle l’adsorption du VG par le CC.

### V. 2. 3. Isothermes d’adsorption

Les tracés des isothermes d’adsorption obtenues en portant  $q_e$  (mg/g) en fonction de  $C_e$  (mg/L), pour les deux pH (4 et 8) et à  $T = 30$  °C, sont regroupées dans la Figure V.7. L’allure de ces isothermes est de type L dans la classification de Gilles et al. [7]. Cette classification indique que le VG adsorbée se fixe sur un site bien défini de CC, qu’il n’y a pas d’interactions entre les molécules de VG une fois adsorbées sur le charbon et qu’au fur et à mesure de la progression de l’adsorption, les sites actifs libres diminues.

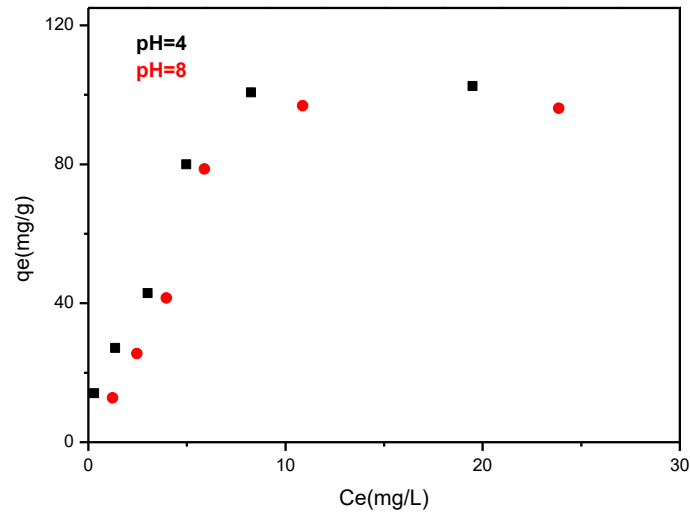


Figure V.7 : Isothermes d'adsorption de VG sur CC

### V. 2. 3. 1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé les équilibres d'adsorption de la VG par deux modèles classiques Langmuir et Freundlich. Ainsi, les représentations linéaires des valeurs expérimentales l'adsorption de la VG sur la poudre CC, à différents pH, selon les modèles de Freundlich ( $\ln q_e = (\ln )$ ) et de Langmuir ( $(1/q_e) = f(1/C_e)$ ), sont reportées sur la Figure V.8.

Les droites obtenues par régression linéaire du modèle de Freundlich et du modèle de Langmuir, ont permis de calculer les constantes des deux modèles. Les résultats trouvés sont répertoriés dans le Tableau V.2.

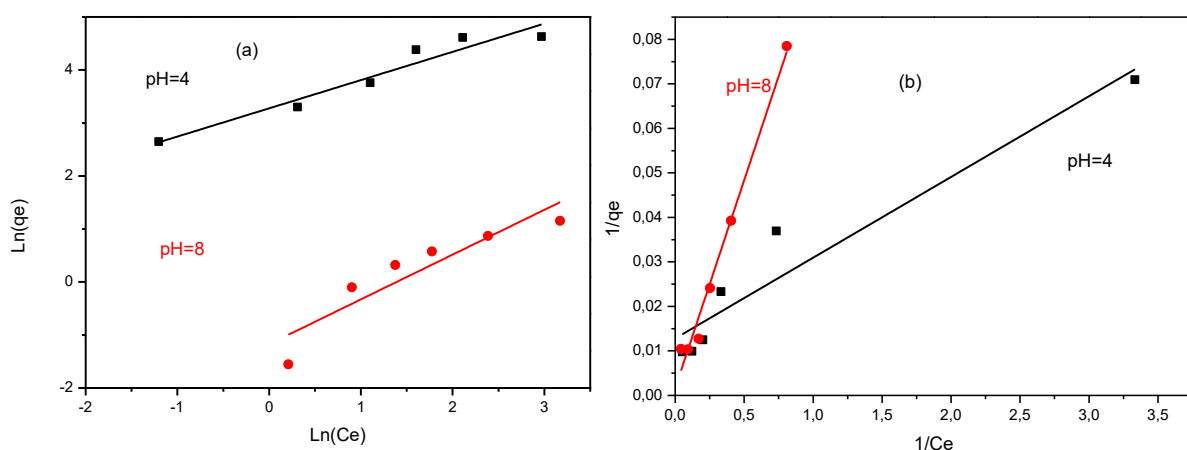


Figure V.8 : Représentations linéaires des isothermes de : (a) : Freundlich et (b) : Langmuir relatives à l'adsorption de la VG sur CC.

**Tableau V.2 :** Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption de VG sur le CC à différentes pH

Milieu	Freundlich				Langmuir		
	$K_f$	$1/n$	$n$	$R^2$	$K_L(L/mg)$	$q_m (mg/g)$	$R^2$
pH=4	3,2761	0,5327	1,8773	0,9405	22,8763	78,125	0,9296
pH=8	1,1733	0,8449	1,1835	0,8497	614,2936	625	0,9861

D'après les résultats obtenus dans le tableau V.2, nous remarquons que les valeurs du rapport ( $1/n$ ) sont inférieures à 1, ce qui confirme que le processus d'adsorption du VG sur le charbon commercialisé est favorable. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, sont importantes et sont proches de 1 dans le cas de Langmuir. Ce qui nous permet de dire que l'adsorption des molécules de VG se produit en monocouche et se fixent sur un seul site bien défini du charbon, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée et que l'énergie de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface énergétiquement homogène et pas d'interactions entre les espèces adsorbées).

**References bibliographiques**

- [1] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [2] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Kinetic and Equilibrium Study of the Sorption of Lead(II) Ions from Aqueous Phase by Activated Carbon. *Arabian Journal for Science and Engineering* , 38(2013)1939-1949.
- [3] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto Reed as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*. 54(2015) 1727-1734.
- [4] S. Aitali, O. Kebiche-Senhadj, F. Hammache, M. Benamor, Equilibrium and kinetic modeling of acid dye removal from aqueous solution by polymer inclusion membrane (PIMs), *Desalination and Water Treatment*, 2014 (57)1-12.
- [5] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa. Ozcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloid. Surface. A.*, 277 (2006) 90- 97.
- [6] N.K. Goel, V. Kumar, S. Pahan<sup>1</sup>, Y.K. Bhardwaj and S. Sabharwal, Development of adsorbent from Teflon waste by radiation induced grafting: Equilibrium and kinetic adsorption of dyes, *Journal of Hazardous Materials*, 193 (2011) 17- 26.
- [7] C. H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 47(1974)755-765.



*Conclusion*

## *Conclusion générale*

Ce présent travail effectué au niveau du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira, avait pour objectif d'éliminer, par un charbon actif commercialisé (CC), un colorant : le violet de gentiane et de modéliser, par la suite, le phénomène d'adsorption ainsi étudié en adoptant les plans d'expériences basés sur le plan factoriel complet (PFC) pour l'étude de l'effet des paramètres opératoires et le plan composite centré (PCC) pour les surfaces de réponse.

La modélisation du procédé d'adsorption du violet de gentiane (VG) sur le charbon commercialisé (CC) a permis de concevoir des modèles mathématiques synergiques de premier et de deuxième degré qui, traduisent l'évolution du taux d'adsorption (réponse) de la VG par CC en fonction des paramètres opératoires étudiés (facteurs), à savoir : le pH de la solution à traiter, la concentration initiale du VG, la masse de CC appliquée et la température du milieu réactionnel.

La validation par les tests statistiques, des modèles de premier et deuxième degré prédits, obtenus après expérimentation, confirme que le modèle de premier degré basé sur le PFC interprète et simulent parfaitement le phénomène d'adsorption étudié tandis que le modèle de deuxième degré, basé sur le PCC, ne donne aucune information fiable du fait qu'une partie des informations du phénomène étudié est renfermée dans les résidus.

Afin de confirmer ce qui a été trouvé dans la première partie nous avons fait des études des effets paramétriques, de cinétique et d'isotherme. Les résultats obtenus nous ont conduit à déduire que :

- l'équilibre d'adsorption du VG est atteint au bout de 10 minutes ;
- la quantité du colorant VG adsorbée par le charbon commercialisé est proportionnelle à la concentration du colorant, la suspension du CC et la température. En revanche, inversement proportionnelle au pH de la solution.

La modélisation de la cinétique indique que d'adsorption du VG sur le CC suit le modèle du seconde ordre ( $R^2 > 0,99$ ) et que cette cinétique est régie par un ensemble d'étapes : diffusion externe, diffusion intra-particulaire et équilibre. Cependant, la modélisation des isothermes d'adsorption du VG sur le CC obtenus dans les conditions optimales a montré que le modèle qui décrit mieux le processus étudié est celui de Langmuir.



**Table de Student**

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
$\nu$					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
$\infty$	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

## Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$  pour la distribution F

$V_1$  : degrés de liberté au numérateur

$V_2$  : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Matrice inverse  $(X^T X)^{-1}$  pour le modèle de second ordre

0,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,0625	-0,0625	-0,0625	-0,0625
0	0,04166667	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,04166667	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,04166667	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,04166667	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0
-0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04166667	0,0104166667	0,0104166667	0,0104166667
-0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0104166667	0,0416666667	0,0104166667	0,0104166667
-0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0104166667	0,0104166667	0,0416666667	0,0104166667
-0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0104166667	0,0104166667	0,0104166667	0,0416666667

## Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des différents paramètres ayant une influence sur le procédé d'adsorption du violet de gentiane par le charbon actif dans un réacteur agité fermé. Pour cela, nous avons fait appel à la méthode de planification des expériences qui a pour avantage de trouver les conditions optimales de fonctionnement du réacteur pour une meilleure adsorption en un minimum d'essais. A cet effet, le modèle mathématique adéquat, qui interprète le taux d'adsorption du violet de gentiane en fonction des conditions opératoires, ont conduit à une équation de premier degré qui nous a permis de détecter l'effet linéaire de chacun des paramètres influents ainsi que leurs éventuelles interactions.

L'étude paramétrique a confirmé les réponses traduites par le modèle mathématique de premier degré tandis que l'étude cinétique a révélé que l'équilibre d'adsorption du violet de gentiane est atteint au bout de 10 minute et que la vitesse du processus est régit par le modèle de pseudo second ordre et par la diffusion intra particulaire. Cependant, l'isotherme de Langmuir est le modèle qui décrit mieux l'adsorption du violet de gentiane par le charbon commercialisé.

**Mots clés :** violet de gentiane, adsorption, charbon actif, plans d'expériences, plans factoriel complet à deux niveaux, plan composite centré.

## Abstract

In this work, we are interested in the study of the different parameters having an influence on the adsorption process of gentian violet by activated carbon in a batch reactor. For this, we used the experimental design which has the advantage of finding the optimal operating conditions of the reactor for better adsorption in a minimum of tests. To this, the adequate mathematical model, which interprets the adsorption rate of gentian violet as a function of the operating conditions, led to a first degree equation which allowed us to detect the linear effect of each of the influencing parameters as well than their possible interactions.

The experimental results and statistical analysis approved that first order model can adequately represent the experimental data at 95% confidence level, and show that all operating parameters influence individually and interactively the adsorption yields response. In addition to this, the adsorption process studied is best described by the pseudo-second order kinetic model and it is controlled by the intra-particle diffusion model. Langmuir adsorption isotherm gave a satisfactory fit of the equilibrium data ( $R^2 = 0,999$ ).

**Key words :** gentian violet, adsorption, activated carbon, experimental design, full factorial design, central composite design

## ملخص

في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة البارامترات المختلفة التي لها تأثير على عملية الامتزاز الملون البنفسجي الجنطاني بواسطة الكربون المنشط في مفاعل مغلق. لهذا ، استخدمنا طريقة تخطيط التجارب التي تتمتع بميزة العثور على ظروف التشغيل المثلى للمفاعل من أجل امتزاز أفضل في الحد الأدنى من الاختبارات. تحقيقاً لهذه الغاية ، أدى النموذج الرياضي الكافي ، الذي يفسر معدل امتصاص البنفسجي الجنطاني كدالة لظروف التشغيل ، إلى معادلة من الدرجة الأولى والتي سمحت لنا باكتشاف التأثير الخطي لكل من المعلمات المؤثرة وكذلك من تفاعلاتها المحتملة.

أكدت الدراسة المعيارية الاستجابات المترجمة من النموذج الرياضي من الدرجة الأولى بينما كشفت الدراسة الحركية أن توازن الامتزاز للبنفسجي الجنطاني قد تم الوصول إليه بعد 10 دقائق وأنه يتم التحكم في سرعة العملية بواسطة النموذج الزائف من الدرجة الثانية والتناثر داخل الجسيمات. ومع ذلك ، فإن إيزوثرم لانغموير هو النموذج الذي يصف بشكل أفضل امتزاز البنفسج الجنطاني بواسطة الفحم التجاري.

**الكلمات الدالة :** الملون البنفسجي الجنطاني ، الامتزاز ، الفحم المنشط ، التصاميم التجريبية ، الخطط كاملة من مستويين