



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement

Technologique-Skikda

Département de Technologie

Filière : Génie Chimie

Mémoire

**Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur d'Enseignement Secondaire
Technique**

Optimisation du processus d'élimination des ions phosphates dans l'eau en utilisant une
approche chimiométrique basé sur un plans box-bhenken

Présenté par :

- CHOUAKRIA ANFEL
- MADANI HASNA

Jury de Soutenance :

Nom et prénom	Grade	Université	Rôle
Kraim Khaireddine	MCA	ENSET-Skikda	Président
Mamine Hadjer	MCB	ENSET-Skikda	Encadrant
Boukerche Ikram	MCA	ENSET-Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

الحمد لله رب العالمين

Tout d'abord, nous voulons remercier le Dieu le tout-puissant de nous accorder santé, force, volonté et détermination afin d'accomplir ce modeste travail.

*Nous tenons à remercier notre encadrant **M^{me} MAMINE HADJER** d'avoir accepté de nous encadrer, guidé tout au long de ce travail, nous tenons à la remercier pour sa disponibilité, son sérieux, et ses précieux conseils, ainsi que pour son aide, et sa patience pour réaliser ce mémoire.*

Nous remercions vont également les membres du jury

- *Monsieur **KRAIM KHAIREDDIN** Maitre de conférences Classe A à l'ENSET Azzaba.*
- *Dr **BOUKERCHE IKRAM** Maitre de conférences Classe A à l'ENSET Azzaba.*

D'avoir accepté présider et évaluer notre modeste travail.

Nos remerciements vont également à toute l'équipe de laboratoire de chimie d'ENSET Azzaba qui nous a facilité la tâche pratique pour mener à bien ce travail.

*Nos vifs remerciements vont également à nos enseignants pendant tout notre parcours, et spécialement Pr **BENDJAFALL HACENE** pour son aide, ses conseils et ses précieuses informations*

*Et sans oublier de remercier le directeur de l'école supérieure Normale d'enseignement technologique monsieur **BOUDJAADAR DJAMEL** et le chef de département de technologie Dr **RAHMOUNI SALIH***

Enfin, nous tenons à remercier toute personne ayant contribué à la réalisation de ce mémoire

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

A mon très cher père KAMEL

Pour ses sacrifices et ses encouragements, merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu « présent » quand j'avais besoin de quoique ce soit, que dieu te protège et te procure santé et longue vie.

A ma très chère mère HABIBA

La femme qui a souffert sans me laisser souffrir qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A ma chère sœur AMINA

Mon soutien moral et source de joie et de bonheur, ma seule sœur amina et son mari et ses petits nibrase et baraa merci pour l'encouragement et l'aide qu'elle m'a toujours accordé, que dieu te garde toujours à mes côtés et vous vois heureux et réussi dans votre vie.

A mon cher frère ISLEM

Mon bras, que je retrouve toujours à mes côtés, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime, que dieu te garde pour moi et vous procure bonheur et réussite. Sans oublier sa femme roumaissa et son fis Isaak.

A mon chère Binôme MADANI HASSNA pour son soutien, sa patience et sa compréhension tout au long de ce mémoire.

Et dédicace spécial pour mes merveilleuses amies, mes deuxièmes sœurs YAKIN, FATIMA et RAYA merci pour votre soutien et votre présence à mes côtés.

A tous mes amis et tous ceux qui proches de mon cœur

ANFEI

Dédicace

*Tout d'abord, je remercie le Dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté
et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

Je dédie ce travail

*À ma mère, la source de tendresse et la lumière qui guide mes routes et qui
m'emmène aux chemins de la réussite, pour tous ses sacrifices consentis et ses
précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.*

*À mon père que je le remercie énormément pour ses efforts, ses conseils et sa
surveillance.*

À mes tantes qui m'ont enseigné pendant mon enfance : Nacira et Hamida.

À mes chères sœurs : Yasmine, Hadil et Meriem

*À mon partenaire qui a beaucoup contribué à la réalisation de ce travail : **Anfel***

chouakria

À mes meilleures amies : Lina, Mayssoun, Wassima, Hadil et Bouthaina.

A mon petit chat qui était la source de mon bonheur : Michou.

À tout ce que je connais sans exceptions.

À tous mes enseignants sans exception

*Enfin, j'offre mes bénédictions à tous ceux qui m'ont soutenu dans l'accomplissement
de ce travail.*

Hasna

Résumé

L'objectif de ce travail est axé sur l'étude de l'adsorption de phosphate à partir des solutions aqueuses en utilisant le coke comme adsorbant. L'optimisation des paramètres gouvernants le procédé de l'adsorption du phosphate tel que (pH, $C_{0(PO_4^{3-})}$, m_{ads} et le temps), a été réalisé en utilisant un plan expérimental BOX-BEHNKEN dans le but de minimiser le temps et le nombres des expériences. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de PO_4^{3-} est presque totale, Avec un taux d'élimination de 91,04 %.

L'analyse de variance ANOVA a montré que le modèle hypothétique était statistiquement adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux ($R^2 = 99,94\%$) et ($R^2 \text{ adj} = 99,84\%$), et les résultats ont confirmé la parfaite corrélation entre les données expérimentales et théoriques. L'optimisation par désirabilité composite ($D=0,903437$) a conduit au rendement maximal ($R = 92,29\%$) pour les conditions optimales.

Mot clés : Adsorption ; phosphate ; coke ; Optimisation ; Plan BOX-BEHNKEN.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز الفوسفات من محلول مائي باستخدام فحم الكوك كمادة مازة، تم نمذجة العوامل المتحكمة في عملية امتزاز الفوسفات مثل (التركيز الابتدائي للفوسفات، درجة حموضة المحلول، كمية فحم الكوك والوقت) باستخدام نموذج التصميم العاملي الكامل، وهذا بهدف التقليل من وقت، تكلفة، وعدد التجارب المنجزة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن إزالة الفوسفات بواسطة عملية الامتزاز تكاد ان تكون تامة، حيث وصلت نسبة الازالة إلى 91,04%.

أظهر تحليل التباين ANOVA أن النموذج الافتراضي كان ملائمًا إحصائيًا لوصف نتائجنا التجريبية ($R^2 = 99.94\%$) و ($R^2_{adj} = 99.84\%$) ، كما أكدت النتائج المتبقية التوافق التام بين البيانات التجريبية والنظرية. أدى التحسين عن طريق الدالة المرغوبة ($D=0,903437$) إلى أقصى مردود إزالة ($R = 92,29\%$) للشروط المثالية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الفوسفات، الكوك، التحسين، تصميم BOX-BEHNKEN.

Abstract

The objective of this work was to test the efficiency of the adsorption process for phosphate removal from wastewater. The tests were conducted in different solutions. The adsorbent chosen for this study was coke. The optimization of the parameters governing the adsorption process of phosphate PO_4^{3-} (pH, $C_0(\text{PO}_4^{3-})$, m_{ads} et le temps) was carried out using a BOX-BEHNKEN design to minimize the time and the number of experiments. The obtained results showed that the PO_4^{3-} removal by the adsorption processes is almost total with a removal rate of 91.04%.

The ANOVA analysis of variance showed that the postulated model is statistically adequate to describe our experimental results ($R^2 = 99.94\%$) and ($R^2 \text{ adj} = 99.84$) as well as the residuals confirmed this perfect correlation between the experimental and theoretical data. Optimization by composite desirability ($D=0,903437$) resulted in maximum removal rate ($R = 92,29 \%$) for optimal conditions.

Keywords: Adsorption; phosphate; coke; Optimization; BOX-BEHNKEN design.

Liste des figures

FigureI- 1: Présentation chimique de l'ion phosphate (PO_4^{3-})	4
FigureI- 2: Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges	5
FigureI- 3: Les formes du phosphore et leurs interaction	7
FigureI-4: Cycle du phosphore préserve dans les milieux naturels, modifié dans les milieux anthropisés.....	8
Figure I- 5: Phénomène de l'Eutrophisation	9
FigureI- 6: Différentes étapes du phénomène d'eutrophisation	10
FigureII- 1: Principe de l'élimination biologique du phosphore	15
FigureII- 2: principe de précipitation chimique	16
FigureII- 3: Coagulation-floculation.....	17
FigureII- 4 : Principe de l'adsorption	17
FigureII- 5: adsorption monocouche et multicouche.....	18
FigureII- 6: Classification IUPAC des isothermes de sorption	20
FigureII- 7: charbon actif	21
FigureII- 8: l'alumine	21
FigureII- 9: le gel de silice	21
FigureII- 10: le tamis moléculaire	22
FigureIII- 1: Les plans d'expériences optimisent les trois parties encadrées du processus d'acquisition des connaissances.....	26
FigureIII- 2: Facteurs étudiés dans un plan d'expérience.....	27
FigureIII- 3: Domaine de variation du facteur.....	28
FigureIII- 4 : Domaine d'étude	28
FigureIII- 5: Les points expérimentaux.....	29
FigureIII- 6: Effet d'un facteur	29
FigureIII- 7: La surface de réponse	29
FigureIII- 8: Illustration d'une interaction	30
FigureIII- 9: Plan de Box- Behnken pour trois facteurs	32
FigureIII- 10: Différentes étapes de protocole d'étude adopté.....	34
FigureIII- 11: Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux.....	35
FigureIII- 12: pH mètre	36
FigureIII- 13: Bain à ultrasons.....	36
FigureIII- 14: L'aspect générale des roches et poudre du coke.....	37
FigureIII- 15: Spectre d'absorption UV-Vis du PO_4^{3-} dans l'eau distillée à 100 mg L^{-1}	38
FigureIII- 16: Courbe d'étalonnage du PO_4^{3-} dans l'eau distillé.....	39
FigureIII- 17: Description schématique du réacteur utilisé lors de l'élimination du PO_4^{3-} par la technique d'adsorption.....	39
FigureIII- 18: Courbe de Pareto (réponse = R%, $\alpha = 0.05$).....	45

FigureIII- 19: Diagrammes des principaux effets des réponses.	47
FigureIII- 20 : Effets d'interactions entre les facteurs étudiés sur le taux d'élimination du PO_4^{3-}	47
FigureIII- 21: Détermination des conditions optimales.....	48
FigureIII- 22: Cinétiques de l'adsorption des ions phosphates dans les conditions optimales.	49
FigureIII- 23: Courbe de pseudo-first ordre, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.....	50
FigureIII- 24: Courbe de pseudo-second ordre, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.	51
FigureIII- 25: Courbe d'Elovich, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.....	52
FigureIII- 26: Courbe de diffusion intraparticulaire, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.	53
FigureIII- 27: Courbe de Boyd, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.....	54

Liste des tableaux

Tableau I.1: Tableau des caractéristiques des différents niveaux trophiques de lac	11
Tableau I.2 : Paramètres permettant l'évaluation du niveau trophique d'un plan	11
Tableau III.1 : Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de l'élimination des ionsphosphate par la technique d'adsorption.	40
Tableau III.2 : Matrice de conception BBD et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.	43
Tableau III.3 : Matrice de conception BBD et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.	44
Tableau III.4 : La meilleure efficacité d'élimination du PO_4^{3-} obtenue dans des conditions optimales	49
Tableau III.5: les paramètres du modèle pseudo ordre 1.....	50
Tableau III.6: les paramètres du modèle pseudo ordre 2.....	51
Tableau III.7: les paramètres du modèle d'Elovich.....	52
Tableau III.8: les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.	53
Tableau III.9: les paramètres du modèle de Boyd.....	54

Symboles et abréviations

ξ : est le terme résiduel.

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : coefficients du modèle mathématique adopté a priori.

p : probabilité

P : Le nombre de points centraux appliqués pour tester les termes quadratiques entre les niveaux bas et haut.

C_P : Le nombre de points centraux.

d : La désirabilités individuelles.

D : La désirabilité composite.

e : vecteur des écarts.

F : test de Fisher.

K : Le nombre de facteurs.

N : Le nombre total d'essais.

R : Rendement de l'élimination de PO_4^{3-}

R^2 : Coefficient de détermination.

R_{adj}^2 : Coefficient de détermination ajustée.

t : test de Student.

X : matrice de calcul, ou matrice du modèle.

x_i : niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

y : réponse ou la grandeur d'intérêt.

Y : vecteur des réponses.

ϵ : Le nombre de facteurs testés.

S : la distance entre les valeurs de donnée et les valeurs ajustées.

Q : quantité adsorbée.

K_1, k_2 : constante cinétique.

α : Taux initial d'adsorption en $mg.g^{-1} min^{-1}$.

$1/\beta$: est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en $mg.g^{-1}$.

k_a : la constante de diffusion

L'OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économiques.

DOE : Design of Experiment.

ANOVA : Modélisation et Analyse de la variance.

EBPR: Enhanced biological phosphorus removal

PAO: phosphorus accumulating organisms

PHA : Poly Hydroxy Acides.

AGV : les acides gras volatils

BBD : box behnken design.

DF : La fonction de désirabilité.

PCC : plans composite centré.

IP : intervalles de prévision.

RMSE : Root mean square error.

Table des matières

Partie Théorique

Introduction général	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les phosphates

Introduction	4
I.1 Généralités sur les phosphates.....	4
I.2 Sources de phosphates.....	4
I.3 Domaines d'applications	4
I.4 Phosphore	5
I.5 Expressions unitaires du phosphore	5
I.6 Propriétés Chimiques	6
I.7 Types du phosphore.....	6
I.8 Principales sources naturelles de phosphore	6
I.9 Principales sources humaines de phosphore.....	6
I.10 Formes de phosphores dans les eaux usées	6
I.11 Origine du phosphore dans les eaux usées	7
I.12 Rôle du phosphore.....	7
I.12.1 Dans l'environnement	7
I.12.2 Dans les milieux aquatiques	7
I.13 Cycle du phosphore	8
I.14 Impact sur la santé humaine	8
I.15 Impact sur l'environnement.....	8
I.16 Excès de phosphore et eutrophisation	9
I.17 Eutrophisation	9
I.18 Processus de l'eutrophisation.....	9
I.19 Etapes de l'eutrophisation	10
I.20 Différents stades de l'eutrophisation	10
I.21 Causes de l'eutrophisation.....	11
I.22 Conséquences de l'eutrophisation	12
I.23 Inconvénients de l'eutrophisation.....	12
I.24 Lutte contre l'eutrophisation	12

Chapitre II : Elimination du phosphore

II.1 Introduction	15
-------------------------	----

II .2 Traitement biologique du phosphore.....	15
II.3 Traitements physico-chimiques.....	15
II.3.1 Précipitation chimique.....	16
II.3.2 Coagulation-floculation.....	16
II.4 Adsorption.....	17
II.4.1 Principe de l'adsorption.....	17
II.4.2 Adsorption physique.....	18
II.4.3 Adsorption chimique.....	18
II.4.4 Mécanisme d'adsorption.....	18
II.4.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	19
II.4.5.2 l'adsorbat.....	19
II.4.5.3 pH.....	19
II.4.5.4 température.....	19
II.4.4.5 Polarité.....	19
II.4.6 Capacité d'adsorption.....	19
II.4.7 Isothermes d'adsorption.....	20
II.4.8 Principaux adsorbants industriels.....	21

Partie Expérimentale

Chapitre III:Etude d'optimisation et cinétique d'adsorption des ions phosphates par le coke

Plans d'expériences

III.1 Définition et domaine d'application des plans d'expériences.....	26
III.2. Processus d'acquisition des connaissances.....	26
III.2.1. Choix de la méthode d'expérimentation.....	26
III.2.2. Analyse des résultats.....	27
III.2.3. Acquisition progressive de la connaissance.....	27
III.3. Terminologie.....	27
III.3.1. Facteurs.....	27
III.3.2. Différents types de facteurs.....	27
III.3.3. Domaine d'un facteur.....	28
III.3.4. Réponses.....	28
III.3.5. Domaine expérimental et domaine d'étude.....	28
III.3.6. Points expérimentaux.....	28
III.3.7. Effet d'un facteur.....	29

III.3.8. Surfaces de réponse.....	29
III.3.9. Interaction	30
III.4. Notion de modélisation mathématique.....	30
III.5. Système d'équations	30
III.6. Différents types de plans	31
III.7. Fonction de désirabilité	32
III.8. Logiciel Minitab	32

Méthodes et matériels

III.1. Introduction	34
III.2. Appareillages.....	35
III.2.1. Spectromètre UV- Visible.....	35
III.2.2. pH mètre.....	35
III.2.3. Bain à ultrasons :.....	36
III.3. Produits chimiques	36
III.3.1. Adsorbant utilisé	36
III.4. Préparation et analyse des solutions Des ions phosphates	38
III.5. Protocole générale de l'élimination des ions phosphates	39
III.5.1. Choix du modèle d'optimisation	40

Résultats et discussions

III.6. Réalisation du plan Box-Behnken 2 ³	43
III.7. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle.....	43
III.8. Courbe de Pareto	45
III.9. Effet des principaux facteurs individuelles sur l'élimination du PO ₄ ³⁻	45
III.9. 1.Effet de la masse d'adsorbant (charbon Coke)	45
III.9.2. Effet du pH du milieu	46
III.9. 3.Effet de la dose initiale du PO ₄ ³⁻	46
III.10. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés	47
III.11. Détermination des conditions optimales	47
III.12. Optimisation de la réponse	48
III.13 Cinétique d'adsorption	49
III.13.1 Modèle pseudo-ordre 1	49
III.13.2. Modèle pseudo-ordre 2	50
III.13.3. Le modèle d'Elovich :	51

III.13.4. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	52
III.13.5. Modèle de Boyd.....	53
Conclusion générale	55
Références	56

Partie Théorique

Introduction général

La contamination des milieux aquatiques tels que les lacs, les rivières et les mers par divers polluants organiques et/ou inorganiques et leurs dérivés est devenue un problème grave dans notre environnement ^[1]; la diffusion de ces risques est due au développement important des activités industrielles chimiques et pétrochimiques dans le monde entier.

Les eaux usées, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. Cette pratique a fini par inhiber le pouvoir auto épurateur des milieux naturels. Le phénomène la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives ^[2]. A ces effets néfastes, s'ajoute un appauvrissement de l'eau en oxygène, par conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes aquatiques. Plusieurs études ont mis en évidence un lien étroit entre la concentration en nutriments, notamment phosphatés, et l'eutrophisation ^[3]. Une baisse de l'apport en phosphate réduirait donc la production végétale. Le phosphore apparaît, de ce point de vue, comme le facteur limitant idéal dans ces écosystèmes sur lequel il est possible d'agir efficacement pour freiner l'eutrophisation ^[4]. Les eaux usées étant la principale source d'introduction des phosphates dans le milieu naturel, leur déphosphatation, est une approche intéressante pour freiner l'eutrophisation et protéger les systèmes hydriques.

Il existe plusieurs techniques pour réduire les niveaux de phosphate dans l'eau ^[2]. L'assimilation du phosphate par les bactéries et les plantes est la principale technique biologique ^[5]. Les méthodes physiques sont dominées par l'électrodialyse ^[6]. Cependant, la précipitation à l'aide de sels métalliques n'est pas couramment utilisée. La précipitation n'est pas couramment utilisée en raison des difficultés de manipulation et des grandes quantités de produits chimiques. Toutes ces méthodes impliquent des coûts d'exploitation élevés. Pour tenir compte de toutes ces difficultés, des adsorbants basés sur des matériaux naturels durables et abondants sont étudiés pour leur capacité à adsorber le phosphate de l'eau ^[7]. Le coke pourrait être un adsorbant efficace et performant.

Le mécanisme d'adsorption est sensible à de nombreux facteurs opérationnels, notamment la concentration du milieu contaminé, la température, le pH du milieu et le temps de contact. L'étude de l'influence de chacun des paramètres est assez fastidieuse et constitue une perte de temps. Ainsi, un plan d'expérience peut donc réduire les difficultés expérimentales en optimisant tous les facteurs influents en même temps. Cette opération est appliquée pour atteindre la meilleure optimisation globale de l'élimination des ions phosphates. La conception détermine l'effet de chaque facteur seul sur le processus de traitement, en plus de l'effet du facteur en changeant le niveau des autres facteurs associés à ce facteur dans cette expérience. Les effets d'interaction des facteurs d'exploitation peuvent être obtenus en utilisant uniquement la conception expérimentale. Cette méthode a été utilisée pour réduire le temps, le nombre d'expériences et le coût total du processus, et pour obtenir de bons résultats. Les plans d'expériences sont plus utiles que les expériences portant sur un seul facteur, car ils sont mieux organisés et permettent de détecter les interactions entre les facteurs qui ont un effet ^[8].

L'objectif principal du travail présenté dans ce manuscrit est d'exploiter les propriétés d'adsorption du coke, qui est principalement utilisé pour traiter l'eau contaminée par les phosphates. Le présent mémoire est structuré en deux parties, l'une théorique et l'autre expérimentale :

- La première partie est subdivisée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phosphate et ses propriétés générales.
 - Le deuxième chapitre résume les techniques de déphosphatation
- La deuxième partie comporte les principaux protocoles opératoires adoptés pour réaliser cette étude. Différentes techniques sont décrites notamment, celles relatives au nettoyage des adsorbants, préparation des échantillons, l'activation des supports utilisés ainsi que la discussions et l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin, Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I : *Généralités sur les phosphates*

Introduction

La pollution des écosystèmes aquatiques est actuellement l'un des plus grands problèmes du siècle, auxquels s'attachent de nombreux pays dans le monde afin de la résoudre. En effet, l'eau est la ressource naturelle, à la fois la plus indispensable à toute forme de vie et la plus menacée vu l'extension délimitée des unités de champ de culture le long des lacs et des fleuves ^[9]. C'est la perturbation de la qualité de l'eau de sorte qu'elle devient impropre aux usages de base et incapable de contenir des particules, des micro-organismes et divers déchets dans son écosystème. Les types de polluants de l'eau peuvent être des polluants organiques et des polluants minéraux (bien nourris) Par exemple, l'augmentation de la concentration d'azote de phosphore, ce dernier que nous obtenons du phosphate affectent la qualité de l'eau en provoquant une croissance excessive d'algues.

Le phosphore n'a pas des effets toxiques directs sur les humains ou les animaux mais il peut causer l'eutrophisation des eaux des surfaces. L'eutrophisation se définit par une croissance accélérée des algues ou des plantes aquatiques ^[10].

I.1 Généralités sur les phosphates

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément : C'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal. Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer p dans trois processus spécifiques à la vie : La reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore. Il est très répandu et se trouve partout dans la nature : Dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol. Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80% d'apatite, le plus souvent sous forme de fluor apatite ,chlore apatite ,hydroxyapatite $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ^[11].

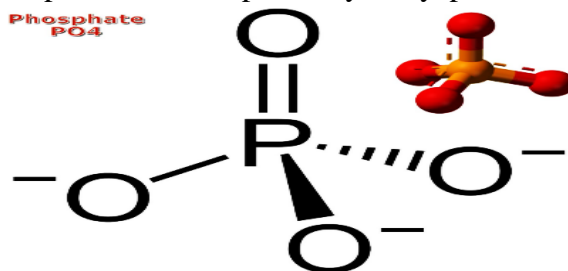


Figure I- 1: Présentation chimique de l'ion phosphate (PO_4^{3-}) ^[12]

I.2 Sources de phosphates

Les composés phosphorés sont utilisés dans divers domaines. Suivant les différents usages, les origines des phosphates des eaux usées sont classées en quatre groupes à savoir :

- ✓ Les phosphates provenant du métabolisme humain.
- ✓ Les phosphates issus des produits lessiviels ^[12].

I.3 Domaines d'applications

➤ Dans la biologie :

- Les phosphates sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- Une teneur en P_2O_5 de l'ordre de 28% dans l'acide désoxyribonucléique l'ADN est fortement recommandée.

-Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières ; par exemple les salmonelles pour la volaille.

-Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvé que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

➤ Dans l'alimentation

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance des organismes vivants, croissance de l'os.

- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer ; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.

-L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité.

➤ Dans l'industrie

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante en réagissant avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau [12].

I.4 Phosphore

Le phosphore est un élément chimique non métallique rare dans la nature Il est le onzième constituant de la lithosphère (< 0,1%) Il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux, tels que les phosphates de calcium, de fer, et d'aluminium dans les roches volcaniques et sédimentaires [13]. Désigné en chimie par la lettre P c'est un élément vital présent dans tous les organismes vivants, il n'existe pas d'espèces qui n'utilisent sa chimie (biopolymère, enzyme, transport d'énergie, processus biologiques, aliments...). Le corps humain contient environ 1% massique de cet élément, présent à plus de 85% dans les os et les dents sous formes de phosphates de calcium [14].

I.5 Expressions unitaires du phosphore

Les teneurs en phosphore ne sont pas toujours exprimées sous la même forme, ce qui rend les comparaisons parfois difficiles. En effet, le phosphore peut être évalué en :

P, dans les différents secteurs de l'activité humaine et en limnologie (étude des lacs et des eaux douces).

PO_4^{3-} , pour la forme "ortho" et libre dans l'eau réagissant directement au réactif de colorimétrie.

P_2O_5 , l'anhydride orthophosphorique en agronomie [15].

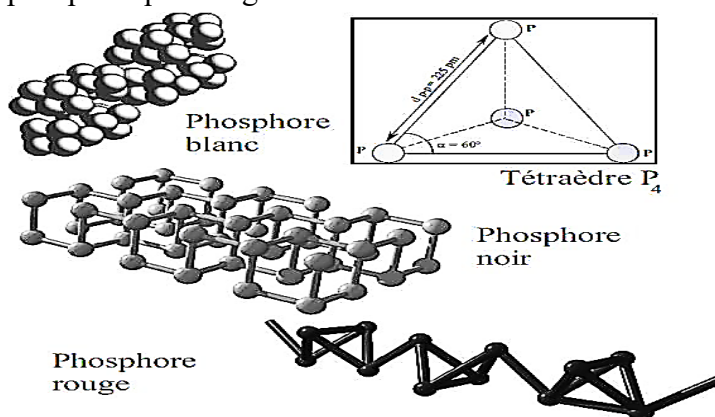


Figure I- 2: Structures des différentes formes de phosphores, blancs, noirs et rouges [17].

I.6 Propriétés Chimiques

Le phosphore de masse atomique 30.87 existe sous la forme d'un isotope stable ^{31}P au spin nucléaire $\frac{1}{2}$. La structure électronique du phosphore $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Avec trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ou pentavalent en utilisant seulement 3 électrons ou tous les électrons de sa couche de valence ^[14].

I.7 Types du phosphore

- **Phosphore noir** : se représente sous la forme d'une poudre ou de cristaux noirs, qui s'enflamment à l'air à des températures voisines de 400 °C. C'est la forme la plus stable qu'on puisse retrouver.
- **Phosphore blanc** : Il brûle spontanément à l'air en dégageant une fumée très toxique et une lumière bleuâtre (phosphorescence) c'est la forme la plus dangereuse du phosphore.
- **Phosphore rouge** : Beaucoup moins toxique que le précédent, est employé dans la fabrication des allumettes, pesticides et bombes incendiaires ^[16].

I.8 Principales sources naturelles de phosphore

- Certains types de roches qui s'érodent
- Les eaux de ruissellement de leur bassin versant
- Les déjections animales et la décomposition de la matière organique après la mort des organismes.
- La libération du phosphore emmagasiné dans les sédiments au fond du lac.
- Les barrages de castors (végétation + sol inondés).

I.9 Principales sources humaines de phosphore

- Les engrais utilisés pour les gazons et les plantes en bordure des lacs.
- Les rejets des installations septiques résidentielles conformes et non conformes ou défectueuses.
- L'utilisation de savons et détergents non biodégradables et avec phosphate.
- L'érosion des sols mis à nu et le manque de couvert végétal aux abords des lacs (artificialisation des rives, murs de béton, enrochements, mauvais aménagement des fossés de route).
- Le surdéveloppement.

I.10 Formes de phosphores dans les eaux usées

Le phosphore dans les eaux usées est essentiellement constitué de phosphore minéral ou inorganique et de phosphore organique. L'ensemble de ces deux formes constituent le phosphore total ^[17].

- **Phosphore minéral** : Cette forme de phosphore est incluse dans des minéraux comme les apatites, les composés d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, Le phosphore minéral représente 30 à 98 % du phosphore total.
- **Phosphore organique** : Le phosphore organique correspond à la fraction que l'on retrouve dans la matière organique fraîche et l'humus. La proportion de phosphate organique varie de 25 à 30 % du phosphore total, sur les sols cultivés, à environ 80% dans les zones dotées d'une couverture végétale permanente naturelle (forêts et prairies). Le phosphore organique devient assimilable grâce à l'action des micro-organismes et à la minéralisation de l'humus.

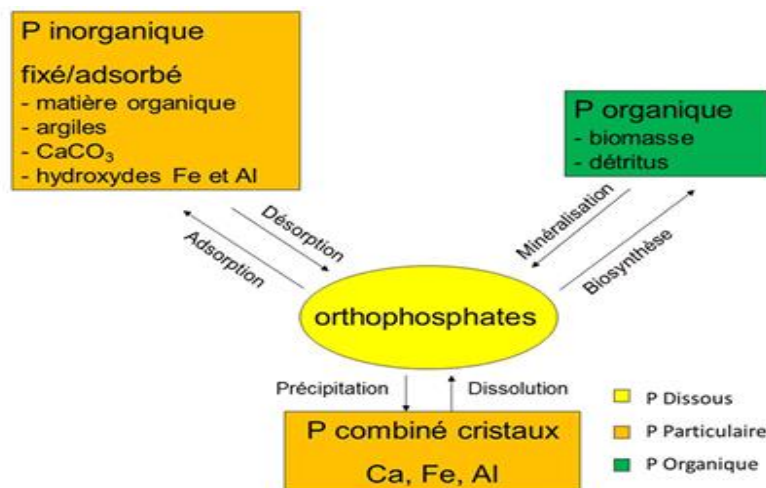


Figure I- 3: Les formes du phosphore et leurs interaction ^[18].

I.11 Origine du phosphore dans les eaux usées

L'origine du phosphore dans les eaux usées provient ^[19] :

- Du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 g de phosphore par jour. Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau.
- Des produits lessiviels et de nettoyage : 1 à 2 g de phosphore par jour et par habitation (en diminution).
- Des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laverie industrielle, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées.

I.12 Rôle du phosphore

I.12.1 Dans l'environnement

Le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et il est un nutriment indispensable pour les organismes vivants. Cependant, il doit être considéré comme un polluant lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans l'environnement. Des teneurs dans l'eau supérieures à 0,5 mg. L⁻¹ doivent constituer un indice de pollution. Le phosphore (p) est à la base de la composition de toutes les cellules des organismes vivants. Êtres humains, animaux, plantes et microorganismes, tous dépendent entièrement du phosphore pour vivre et se reproduire. Le matériel génétique des organismes vivants est constitué par les acides nucléiques (ADN et ARN) qui contiennent du phosphore. Cet élément entre également dans la composition des protéines. Chez les plantes, le phosphore intervient comme élément nutritif indispensable à un grand nombre de processus biochimiques tels que la respiration ou la production d'énergie ^[15].

I.12.2 Dans les milieux aquatiques

IL est présent dans les eaux sous différentes formes : forme dissoute ou particulaire, organique ou minéral. Il n'est pas toxique mais il provoque l'eutrophisation lorsqu'il est en excès dans l'eau. Le phosphate est la forme sous laquelle le phosphore peut être assimilé par les êtres vivants, en particulier les algues. La prolifération de ces dernières peut avoir de nombreux effets néfastes, par exemple, l'augmentation de la turbidité de l'eau, la diminution de l'aspect esthétique et la réduction des activités de loisirs. Certaines algues (algues bleues ou cyanophytes) peuvent produire des substances qui empoisonnent le zooplancton, les poissons, les oiseaux aquatiques, le bétail et les humains.

Présentes à forte densité, les algues font augmenter les coûts de traitement de l'eau potable à la suite d'une mauvaise odeur et goût désagréable dont elles sont responsables ^[15].

I.13 Cycle du phosphore

Le cycle du phosphore est unique, car il ne possède pas de phase gazeuse, il s'effectue principalement entre les océans et les continents. Ces échanges de phosphore sont des processus naturels qui sont longs, néanmoins ce cycle naturel a été modifié par l'homme. L'activité humaine a accru la quantité de phosphore libérée dans l'environnement.

Le phosphore se trouve sur Terre dans cinq sources primaires : Les roches, les sols, la biosphère, les eaux continentales et océaniques (plus les sédiments). Le phosphore du sol, en l'absence d'apport anthropique, provient de l'altération des roches et notamment de la dissolution de l'apatite. Des gisements de phosphore sont exploités pour satisfaire les besoins industriels et agricoles dont l'exploitation a pour effet de mettre en jeu des quantités très augmentées de phosphore dans la biosphère et donc vers les sols et les eaux ^[13].

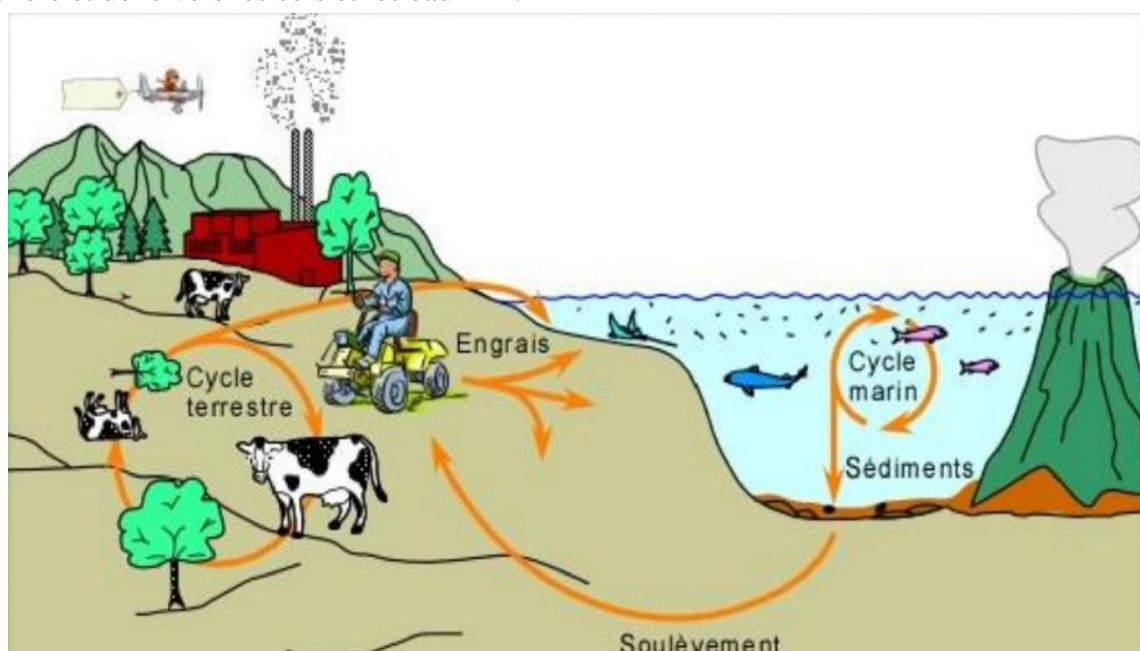


Figure I-4: Cycle du phosphore préserve dans les milieux naturels, modifié dans les milieux anthropisés ^[9].

I.14 Impact sur la santé humaine

Le phosphore est un élément essentiel pour le métabolisme humain, dont les besoins quotidiens sont de l'ordre de 1 à 3 grammes, sa carence peut entraîner faiblesse, anorexie et douleurs osseuses. Trop de phosphates peuvent provoquer des problèmes de santé, tels que de l'ostéoporose ou des problèmes aux reins. On peut aussi avoir des carences en phosphates qui sont dues à une utilisation intensive de médicaments, provoquant des problèmes de santé ^[20].

I.15 Impact sur l'environnement

A cause de l'accroissement de la demande en eau potable engendré ces dernières décennies par le développement des agglomérations urbaines, l'amélioration du niveau de vie et le développement industriel, des préoccupations se sont accrues pour un nouvel aspect de la pollution. Ces préoccupations concernent un aspect de la pollution environnementale qui touchait principalement les retenues de barrage et les écosystèmes analogues.

Comme l'azote, le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et est un nutriment indispensable pour les organismes vivants, Cependant il doit être considéré comme un polluant lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans l'environnement. Les rejets de phosphore dans les écosystèmes aquatiques constituent l'un des plus sérieux problèmes environnementaux car ils contribuent à accélérer l'eutrophisation de ces milieux ^[20].

I.16 Excès de phosphore et eutrophisation

Les nuisances environnementales occasionnées par le phosphore, notamment dans les milieux aquatiques, renforcent l'intérêt porté à cet élément depuis plusieurs décennies. On le considère comme le principal responsable du processus d'eutrophisation. Étymologiquement le mot eutrophisation signifie « bien nourri ». On entend par le terme eutrophisation la conséquence d'une hyperfertilisation des eaux en éléments nutritifs (phosphore et azote) dont le point ultime est la dystrophisation (déséquilibre écologique). L'eutrophisation se manifeste par une augmentation de la biomasse algale et une ésoxygénation de la colonne d'eau, elle-même provoquée par minéralisation hétérotrophe de la matière organique produite ^[18].

I.17 Eutrophisation

L'eutrophisation est définie par l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) comme un « enrichissement des eaux en matières nutritives qui entraîne une série de changements symptomatiques, tels que l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, la dégradation de la qualité de l'eau et autres changements symptomatiques considérés comme indésirables et néfastes aux divers usages de l'eau » ^[21].



Figure I- 5: Phénomène de l'Eutrophisation ^[18].

I.18 Processus de l'eutrophisation

Le plan d'eau reçoit des apports en d'éléments nutritifs (particulièrement en phosphore) provenant de sources diverses (naturelles et anthropiques sur une longue ou courte période de temps).

- L'accumulation d'éléments nutritifs dans l'eau provoque, à plus ou moins long terme, une prolifération de plantes aquatiques et d'algues dans la couche supérieure du plan d'eau et dans le littoral, ce qui réduit considérablement la transparence de l'eau (l'eau devient plus turbide).
- L'augmentation de la turbidité limite le passage de la lumière à travers la colonne d'eau. La photosynthèse ne peut alors s'effectuer que près de la surface du plan d'eau.
- Le surplus de matière végétale produit dans l'épilimnion se dépose au fond du plan d'eau, suite à sa sénescence (mortalité).

- Les décomposeurs utilisent l'oxygène dissous afin de dégrader la matière végétale, ce qui provoque une diminution des concentrations d'oxygène dissous en profondeur [21].

I.19 Étapes de l'eutrophisation

L'eutrophisation se produit en plusieurs étapes [20]:

- L'enrichissement des eaux en nitrates et phosphates favorise la prolifération rapide des végétaux aquatiques (algues, lentilles d'eau).
- La lumière n'atteint plus les zones profondes du fait du développement des algues ou des lentilles d'eau, la respiration provoque un appauvrissement en oxygène.
- Il peut en résulter la mort d'organismes aquatiques : insectes, crustacés, poissons, végétaux, dont la décomposition consomme le peu d'oxygène restant, amplifiant le déséquilibre.
- Le milieu devient alors rapidement hypoxique, puis anoxique, favorable à l'apparition de composés réducteurs et de gaz délétères (mercaptans, méthane).

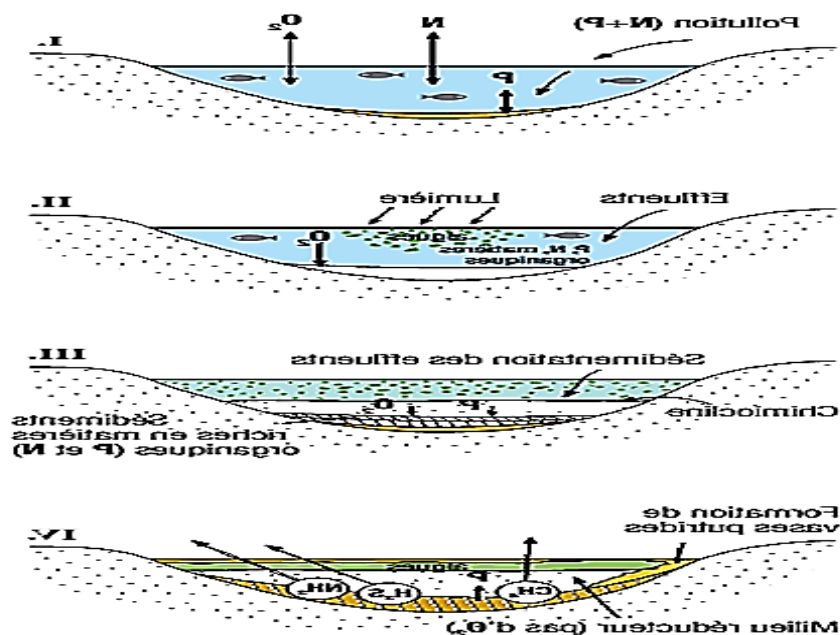


Figure I- 6: Différentes étapes du phénomène d'eutrophisation [15].

I.20 Différents stades de l'eutrophisation

On différencie ainsi plusieurs stades d'avancement dans le processus d'eutrophisation, appelés aussi niveaux (ou états) trophique ou degrés d'eutrophisation. On retrouve dans cette classification des plans d'eau, qui peuvent être classés en fonction de l'état trophique qu'ils présentent. On distingue alors [15] :

- Les lacs « Ultra-Oligotrophes et Oligotrophes » : (peu nourris), ayant une productivité faible, pauvres en nutriments, mais très oxygénés dans toute leur profondeur, et dont la clarté de l'eau est très bonne.
- Les lacs « Mésotrophes » : qui ont une productivité modérée, et qui correspondent à la catégorie de lacs intermédiaires entre le stade oligotrophe et eutrophe.
- Les lacs « Eutrophes » : (bien nourris), ayant une forte productivité et une importante biomasse.
- Les lacs « Hyper-eutrophes » : qui sont des lacs extrêmement affectés par l'eutrophisation, et dont le fonctionnement est très fortement perturbé. Chaque lac ayant ses propres caractéristiques, il est souvent difficile d'établir une classification précise des différents types

de niveaux trophiques. Il existe cependant certains outils et modèles qui permettent d'évaluer le niveau d'eutrophisation.

Tableau I- 1: caractéristiques des différents niveaux trophiques de lac [15].

Caractères trophiques des lacs					
Catégorie	Ultra-oligotrophe	Oligotrophe	Mésotrophe	Eutrophe	Hypereutrophe
Biomasse	Faible	Faible	Moyenne	Forte	Très forte
Algue verte et cyanobactérie	Faible	Faible	Variable	Forte	Très forte
Macrophytes	Faible à nulle	Faible	Variable	Faible à forte	Faible
Productivité	Très faible	Faible	Moyenne	Forte	Forte / instable
Oxygénation de l'épilimnion	Normale	Normale	Variable	Sursaturation	De la sursaturation à une anoxie complète
Oxygénation de l'hypolimnion	Normale	Normale		Sous-saturation	

Pour caractériser au mieux l'état trophique des lacs, on évalue le degré d'eutrophisation en se basant sur différents paramètres comme par exemple les concentrations en phosphore total, en chlorophylle a, ou la clarté des eaux mesurée à l'aide du disque de Secchi. En quantifiant ces paramètres pour caractériser la qualité de l'eau, on peut établir une classification des niveaux d'eutrophisation des plans d'eau (Tableau I- 2).

Tableau I- 3: Paramètres permettant l'évaluation du niveau trophique d'un plan [15].

valeurs des seuils de l'état trophique des plans d'eau					
Degré de trophie	P totale µg/l	Chlorophylle-a moyenne µg/l	Chlorophylle-a maximum µg/l	Secchi moyenne m	Secchi minimum m
Ultra-oligotrophe	< 4	< 1	< 2,5	> 12	> 6
Oligotrophe	< 10	<2,5	2,5 – 8	> 6	> 3
Mésotrophe	10 – 35	2,5 – 8	8 – 25	6 – 3	3 – 1,5
Eutrophe	35 – 100	8 - 25	25 – 75	3 – 1,5	1,5 – 0,7
Hypereutrophe	> 100	> 25	> 75	< 1,5	< 0,7

I.21 Causes de l'eutrophisation

Depuis plusieurs dizaines d'années, les activités humaines (agriculture, rejets domestiques, rejets industriels) libèrent de grandes quantités d'azote et de phosphore dans le milieu naturel, provoquant une élévation importante de leurs concentrations dans les eaux continentales et marines

littorales. Cette élévation de la teneur en azote et phosphore entraîne une augmentation du développement de la végétation aquatique, la température et la lumière sont alors à leurs niveaux maximaux de l'année. La végétation concernée est composée de différentes espèces de plantes vasculaires aquatiques, de macro-algues et de micro-algues. En certains endroits, on arrive à des situations de saturation dans la croissance de ces végétaux, les conditions du milieu n'agissant plus comme facteur limitant ^[22].

I.22 Conséquences de l'eutrophisation

- **Variations de la teneur en O₂ dissous dans les eaux entre le jour et la nuit :** La forte consommation d'oxygène durant la nuit peut aboutir à des périodes d'anoxie voire d'anaérobiose plus ou moins longues et provoquer ainsi la mort de la faune aquatique par asphyxie.
- **Variations du pH de l'eau entre le jour et la nuit :** La photosynthèse s'accompagne d'une alcalinisation du milieu. En présence d'eutrophisation, le pH du milieu aquatique peut dépasser 9 en fin de journée. Or, pour des pH supérieurs à 9,3 l'azote ammoniacal se trouve principalement sous sa forme libre (NH₃) particulièrement toxique.
- **Dépôts de débris végétaux dans les fonds des cours d'eau :** qui ont pour conséquences : la destruction de l'habitat naturel de la faune ; un appauvrissement en oxygène des fonds.
- **Développement des cyanophycées :** algues capables de fixer l'azote atmosphérique et secrétant des toxines, au détriment d'autres espèces ^[22].

I.23 Inconvénients de l'eutrophisation

Ils sont évidemment d'importance variable suivant l'utilisation du lac on notera Sur le tourisme ^[9] :

- Aspect désagréable (couleur, odeurs ...).
- Limite de la pêche (les espèces prisées disparaissent).
- Gêne des baigneurs à cause des algues.
 - La présence d'algues provoque :
 - Une consommation de produits de traitement important.
 - Un taux de matières organiques résiduelles élevé.
 - L'apparition des goûts et des odeurs en distribution (géosmie).

I.24 Lutte contre l'eutrophisation

Le contrôle efficace de l'eutrophisation des lacs et réservoirs passe par le contrôle de la cause principale, qui est l'apport excessif d'élément nutritif. Dans la plupart des cas, le phosphore étant l'élément limitant de la production algale, la réduction de ses apports constitue un moyen de contrôle de l'eutrophisation. A cet effet, des mesures telles que :

- La déphosphatation des eaux usées par traitement chimique : permet de réduire la concentration en phosphore des rejets de station d'épuration de 70 à 80 %.
- La réduction des phosphates dans les lessives : par exemple en Suisse, seules les lessives sans.
- Phosphates sont autorisées. Dans d'autre pays, des mesures sont adoptées localement et de façon moins restrictive.
- Le contrôle des activités dans le bassin versant : la limitation des apports en éléments nutritifs dans les plans d'eau peut être assurée par la création de zones protégées avec restriction ou contrôles des activités dans le bassin versant.

- Traitement des affluant : mise en place de bassins de rétention destinés à piéger, les particules par un traitement physico-chimique ou par ajout de composés chimiques pouvant précipiter les phosphates.
- Détournements des eaux usées par la protection de nombreux lacs, c'est un moyen efficace quand les apports d'éléments nutritifs proviennent de sources localisées du bassin versant ^[15].

Chapitre II : Elimination du phosphore

II.1 Introduction

La réduction des taux de phosphates dans les eaux naturelles est nécessaire pour le contrôle de l'eutrophisation et pour éviter d'autres risques sanitaires liés à ce composé. A cet égard, diverses méthodes sont appliquées pour l'élimination de ce polluant tel que traitements biologiques, précipitation chimique, coagulation-floculation, procédés membranaires l'échange d'ions, et l'adsorption. [23]. Il existe deux grandes méthodes pour l'élimination des ions :

- Les procédés physico-chimiques qui consistent à précipiter le phosphore par modification des conditions du milieu (pH) et/ou par ajout de réactifs.
- Les procédés biologiques qui consistent à créer les conditions favorables à la croissance de micro-organismes capables d'accumuler le phosphore au-delà de leurs stricts besoins de croissance [24].

II.2 Traitement biologique du phosphore

L'élimination biologique du phosphore est basée sur la capacité de certains micro-organismes à accumuler le phosphore au-delà de leur besoin métabolique. Ce métabolisme est connu sous le nom d'EBPR. L'alternance de phases aérobies et de phases anaérobies strictes est nécessaire au développement des micro-organismes déphosphatants, appelé phosphorus accumulating organisms (PAO). En condition anaérobie, les bactéries déphosphatantes sont capables de stocker les substrats biodégradables des eaux usées en tant que réserve de carbone organique. L'énergie nécessaire à cette transformation est fournie par l'hydrolyse des poly-phosphates intracellulaires et du glycogène, le phosphate ainsi libéré étant excrété dans le milieu. Pendant la phase aérobie, les PHA sont utilisés par le métabolisme et oxydés, permettant le restockage de glycogène et de phosphore sous forme de polyphosphates, d'une quantité de phosphate supérieure à celle qui a été excrétée en anaérobie. Deux conditions principales sont nécessaires pour assurer ce processus :

- L'exposition de la biomasse à une alternance anaérobie/aérobie (ou anaérobie/anoxie) pour créer un stress bactérien.
- La présence de substrats organiques simples, particulièrement les acides gras volatils (AGV), pendant la phase anaérobie [25].

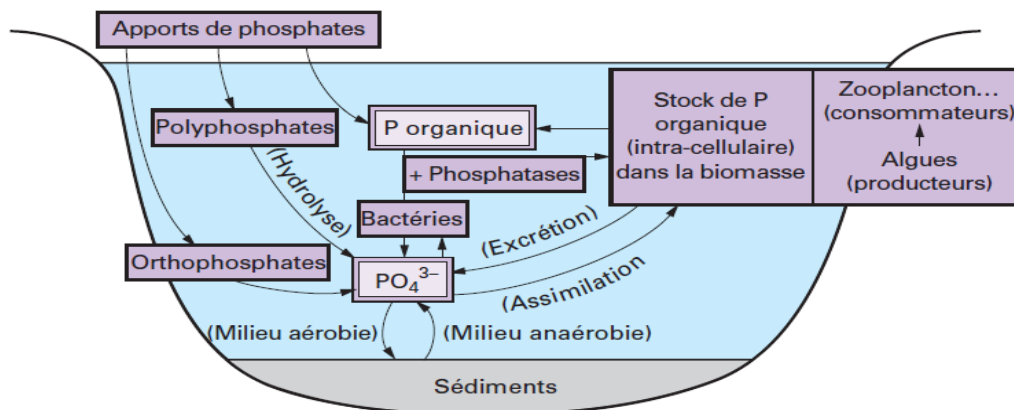


Figure II- 1: Principe de l'élimination biologique du phosphore [25].

II.3 Traitements physico-chimiques

Le traitement du phosphore par voie physicochimique consiste à « piéger » le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium

ou ferriques) apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base de fer, d'aluminium ou de chaux (précipitation forcée) [25]. Les principaux mécanismes intervenant sont au nombre de trois :

- Précipitation chimique.
- Coagulation-floculation.
- Adsorption.

II.3.1 Précipitation chimique

La précipitation à l'aide d'ajout de produits chimiques est le principal processus commercial pour l'élimination des phosphores dans les eaux. L'obtention d'un précipité avec les ortho-phosphates s'effectue grâce à un changement de phase au contact d'éléments cationiques, tels que les ions calciums, magnésiums ou ferriques qui sont présents soit dans les eaux causant une précipitation naturelle, soit par l'ajout de réactifs à base d'aluminium (alun, chlorure d'aluminium pré-polymérisé et l'alun pré-polymérisé), de fer (chlorure ferrique, chlorure ferreux et le sulfate ferreux) ou de chaux permettant une précipitation forcée. Parmi les sels métalliques à base de fer, on distingue ceux associés au fer ferrique (fer III ou Fe^{3+}), et ceux associés au fer ferreux (fer II ou Fe^{2+}). La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques plutôt à pH acide, et ferreux plutôt à pH alcalin). Dans tous les cas une bonne efficacité d'élimination est obtenue à pH égale à 7. Les ions de fer sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions de compétition en fonction de la composition de l'eau. [26].

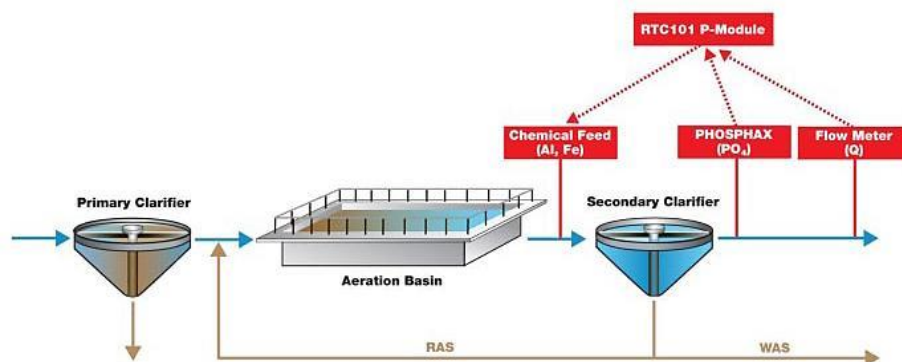
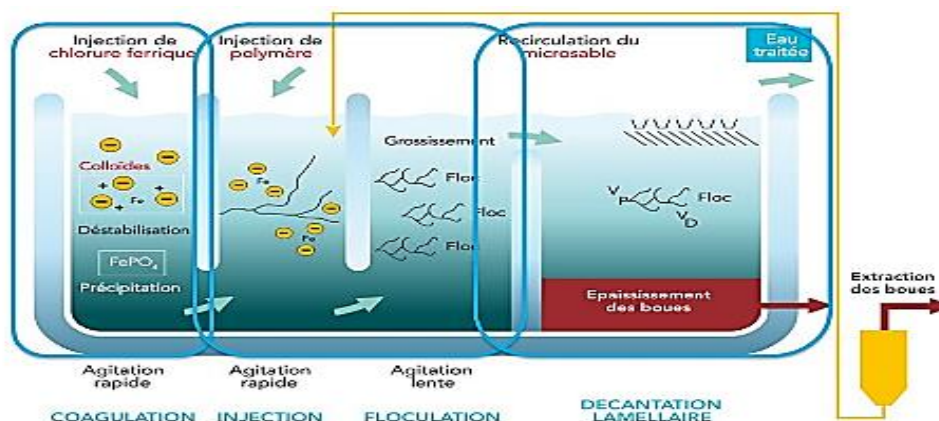


Figure II- 2: principe de précipitation chimique [26].

II.3.2 Coagulation-floculation

Les opérations de coagulation-floculation consistent en l'ajout d'un agent coagulant qui provoque l'agglomération des colloïdes en détruisant les forces physiques et électriques qui gardent ces particules séparées les unes des autres et leurs agglomérations en particules plus grosses. Le floculant est un polymère qui emprisonne la matière colloïdale agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Il est ajouté après la coagulation pour augmenter davantage la taille et la cohésion des flocons. Les agents chimiques servant de coagulants sont principalement des cations métalliques. Les sels de fer ou d'aluminium sont aujourd'hui les plus fréquemment utilisés [26].

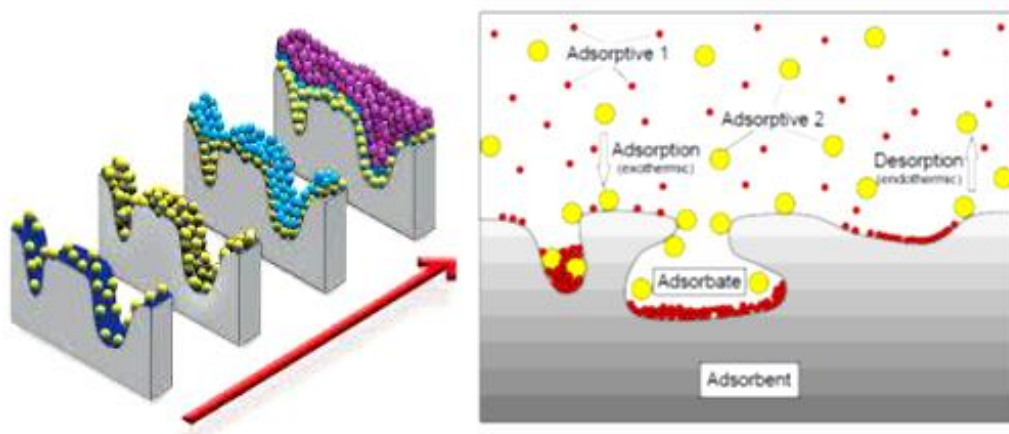
Figure II- 3: Coagulation-floculation^[26].

II.4 Adsorption

L'adsorption est une méthode de séparation physicochimique, dans laquelle des molécules liquides ou gazeuses (Adsorbât) se fixent sur une surface solide (adsorbant), sous influence des forces de Van Der Waals, et les liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Elle est utilisée dans plusieurs domaines; par exemple dans les procédés d'adsorption industrielle ^[27].

II.4.1 Principe de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbât). Les interactions entre adsorbant et adsorbât sont le plus souvent de natures électrostatiques, donc faibles et réversibles. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbât à l'adsorbant. Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes ^[28].

Figure II- 4 : Principe de l'adsorption ^[29].

- **Adsorption en monocouche** : Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, sous forme d'une couche en contact direct avec la surface, Dans ce cas les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat.

- **Adsorption en multicouche :** Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent sous forme de plusieurs couches de molécules adsorbées, Les multicouches demeurent remarquablement adhérentes et souples. Dans ce cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules adsorbées ^[30].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique ^[29].

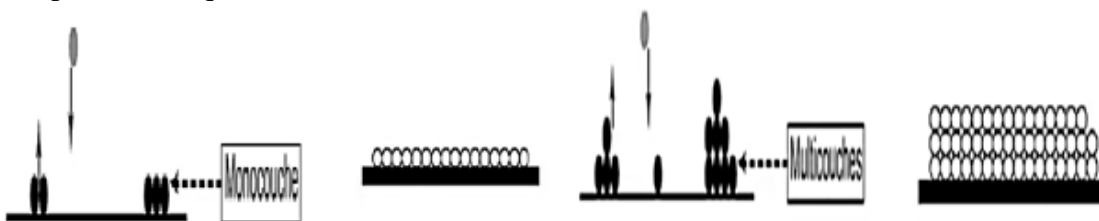


Figure II- 5: adsorption monocouche et multicouche^[29].

II.4.2 Adsorption physique

C'est un processus réversible dû à des forces physiques faibles entre les molécules de l'adsorbant et adsorbât appelées les forces d'attraction de Van Der Waals. Elle se produit sans modification des propriétés d'adsorbant. L'adsorption physique permet de caractériser la texture d'un solide en déterminant sa surface, sa porosité et son volume total des pores.

De point de vue économique l'adsorption physique est très importantes dans le domaine de traitement des eaux par ce que elle se produit à des basses températures, et le temps de retentions des polluants est court ^[27].

II.4.3 Adsorption chimique

C'est un processus irréversible dû à des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât où ce dernier s'accumule sur la surface du solide sur une seule monocouche.

Les énergies d'adsorption et le temps de rétention des polluants sont plus élevés ^[27].

II.4.4 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile ^[31].

II.4.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

II.4.5.1 Structure de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté^[31].

II.4.5.2 l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire^[31].

II.4.5.3 pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires^[31].

II.4.5.4 température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide- liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique^[31].

II.4.4.5 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...)^[31].

II.4.6 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...) ^[31].

II.4.7 Isothermes d'adsorption

Les isothermes peuvent prendre plusieurs formes, connues sous le nom de types de I à V (Figure 6). Chaque type est observé dans la pratique, mais les plus courants sont les types I, II et IV

-Type I : Les isothermes de type I sont observés lors de l'adsorption d'un gaz sur des solides microporeux dont les tailles de pores ne sont pas beaucoup plus grandes que le diamètre moléculaire de l'adsorbat. La saturation, remplissage complet de ces pores, correspond alors à l'achèvement d'une monocouche moléculaire.

-Type II : Les isothermes de type II ne présentent pas une limite de saturation. Le point d'inflexion de ces isothermes montre la transition progressive de l'adsorption en monocouche à l'adsorption multicouche jusqu'à la condensation de capillaire. Généralement, les adsorbants qui ont une large distribution de pores forment les isothermes de type II.

-Type III : Ces isothermes convexes par rapport à l'axe de pression partielle montrent une augmentation régulière de l'adsorption avec une pression relative croissante. Les adsorbants présentent des distributions larges des tailles de pores.

-Type IV : Les isothermes de type IV sont similaires aux isothermes de type II. L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. L'adsorbant correspond à un milieu méso poreux dans lequel se produit une condensation capillaire.

-Type V : Les isothermes de type V sont semblables aux isothermes de type III à basse pression, mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Le milieu solide microporeux est du même type que le type I.

-Type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres ^[32].

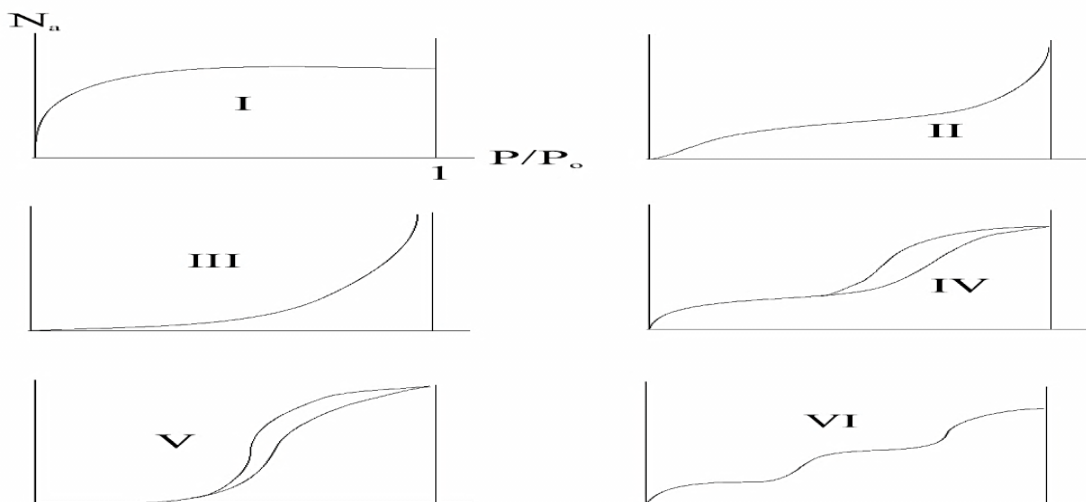


Figure II- 6: Classification IUPAC des isothermes de sorption^[32].

II.4.8 Principaux adsorbants industriels

Certains adsorbants sont assez courants même à l'échelle industrielle et à titre d'illustration on peut citer :

- Les charbons actifs à base de carbone : préparés à haute température, utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO_2 et des gaz industriels ^[30].



Figure II- 7: charbon actif ^[30].

- L'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$) : l'alumine est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) ^[30].



Figure II- 8: l'alumine ^[30].

- Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) : on obtient un gel de silice en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Le produit final se présente sous forme de grains translucides ^[30].



Figure II- 9: le gel de silice ^[30].

- Le tamis moléculaire: préparé par traitement thermique des alumino- silicates de sodium ou de calcium, qui possèdent une structure cristalline et se caractérisent par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores ^[29].



Figure II- 10: le tamis moléculaire ^[30].

Partie Expérimentale

Chapitre III

*Etude d'optimisation et cinétique d'adsorption
des ions phosphates par le coke*

Plans d'expériences

III.1 Définition et domaine d'application des plans d'expériences

Un plan d'expérience est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but d'obtenir l'information correspondante à l'objectif fixé préalablement ^[33]. Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure.
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences : industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques, industries mécaniques et automobiles, industries métallurgiques, sciences humaines. Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier ^[34].

III.2. Processus d'acquisition des connaissances

Les trois étapes principales des plans d'expériences sont les suivantes :

– le choix de la méthode d'expérimentation, l'analyse des résultats et l'acquisition progressive de la connaissance ^[35].

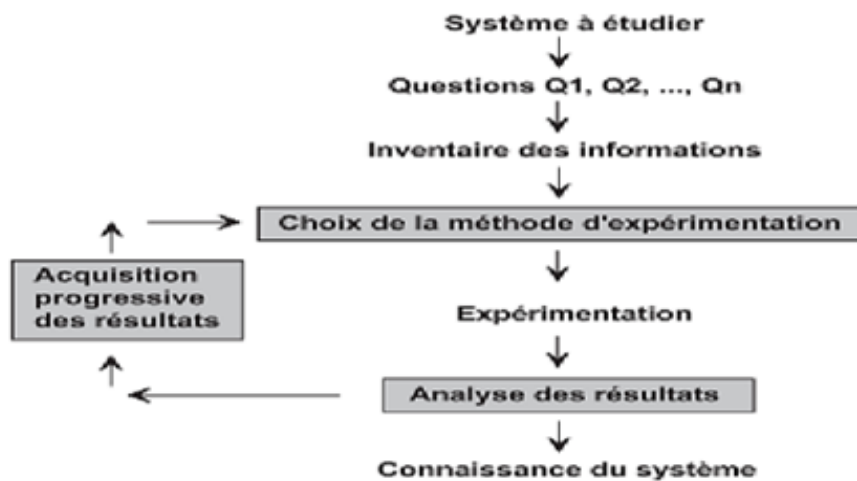


Figure III- 1: Les plans d'expériences optimisent les trois parties encadrées du processus d'acquisition des connaissances ^[35].

III.2.1. Choix de la méthode d'expérimentation

La méthode d'expérimentation choisie doit faciliter l'interprétation des résultats. Elle doit également minimiser le nombre des essais en optimisant la qualité. La théorie des plans d'expériences assure les conditions pour lesquelles on obtient la meilleure précision possible avec le minimum d'essais. On a donc le maximum d'efficacité avec le minimum d'expériences et par conséquent le coût minimum ^[35].

III.2.2. Analyse des résultats

L'analyse des résultats d'expériences est facilitée par le choix initial des domaines d'étude des expériences préliminaires. Les résultats seront donc faciles à interpréter et apportent plus de renseignements. Grâce aux ordinateurs et aux logiciels la construction des plans d'expériences et les calculs nécessaires à leur interprétation sont devenus très simples. Ces outils favorisent également les représentations graphiques qui illustrent de manière spectaculaire les résultats et améliorent la compréhension des phénomènes ^[35].

III.2.3. Acquisition progressive de la connaissance

L'expérimentateur qui effectue une étude ne connaît pas les résultats, il est donc sage d'avancer progressivement pour pouvoir focaliser les essais en fonction des premiers résultats. Une première expérience permettra de mieux orienter les essais vers les seuls aspects intéressants de l'étude et d'abandonner les voies sans issues. Une première série d'expériences conduit à des conclusions provisoires ; en fonction de ces conclusions, on lance une nouvelle série d'essais. L'ensemble des deux séries d'expériences sont utilisés pour cerner le cadre exact des résultats d'étude. L'obtention de ces résultats recherchés par l'expérimentateur provient de l'accumulation itérative des résultats effectués ^[35].

III.3. Terminologie

Dans la conception des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés, dont nous allons définir et préciser la signification de chacun ^[36].

III.3.1. Facteurs

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, influençant sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus ^[36].

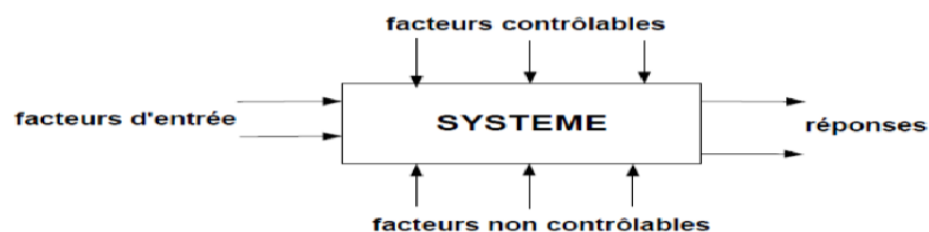


Figure III- 2: Facteurs étudiés dans un plan d'expérience ^[36].

III.3.2. Différents types de facteurs

On distingue plusieurs types de facteurs :

a) Facteurs continus : Ce sont des facteurs dont les valeurs représentent des nombres continus comme : les longueurs, la température, les concentration initiale s, les pressions...etc.

b) Facteurs discrets : Ces facteurs prennent des valeurs particulières (c'est-à-dire qu'ils peuvent prendre un nombre limité de valeur dans un domaine donné), et ces valeurs ne sont pas forcément numériques, mais elles peuvent avoir une autre signification. On peut les représenter par des lettres, des noms, des propriétés par exemple on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit ^[37].

c) **Facteurs ordonnables** : Ce sont des facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique : premier, deuxième...

d) **Facteurs booléens**: Ce sont des facteurs discrets qui sont limités entre deux valeurs par exemple noir ou blanc, haut ou bas...etc [36].

III.3.3. Domaine d'un facteur

C'est la valeur attribuée à un facteur lors de la réalisation des essais « un niveau », il est limité entre deux bornes, une borne supérieure qui est appelée niveau haut (+1), et une borne inférieure appelée niveau bas (-1) [37].

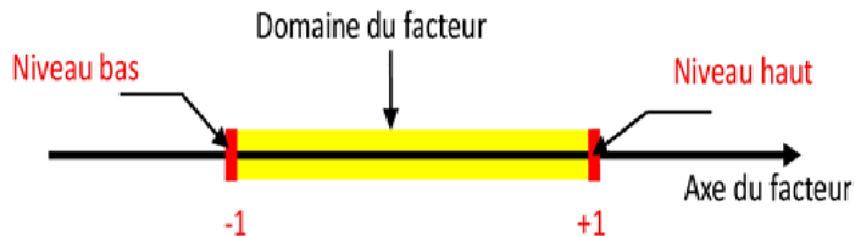


Figure III- 3: Domaine de variation du facteur [37].

III.3.4. Réponses

La réponse est une grandeur mesurée à chaque expérience par l'expérimentateur. Le choix de la réponse dépend des objectifs, des enjeux et contraintes de l'étude qui mène à définir la bonne réponse [38].

III.3.5. Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x-y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur.

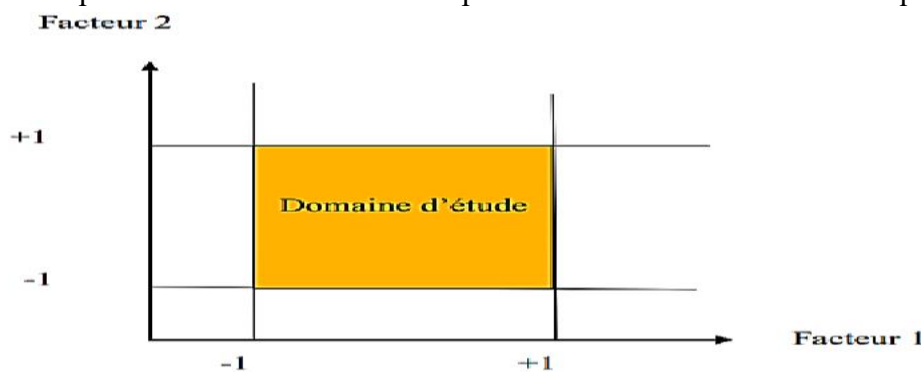


Figure III- 4 : Domaine d'étude [39].

III.3.6. Points expérimentaux

Le niveau x du facteur 1 et le niveau x du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point du domaine expérimental (Figure III- 5). Une expérience donnée est alors

représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux ^[40].

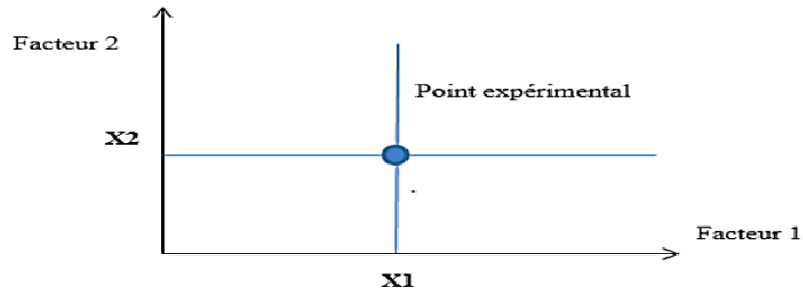


Figure III- 5: Les points expérimentaux ^[40].

III.3.7. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passé du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs ^[41].

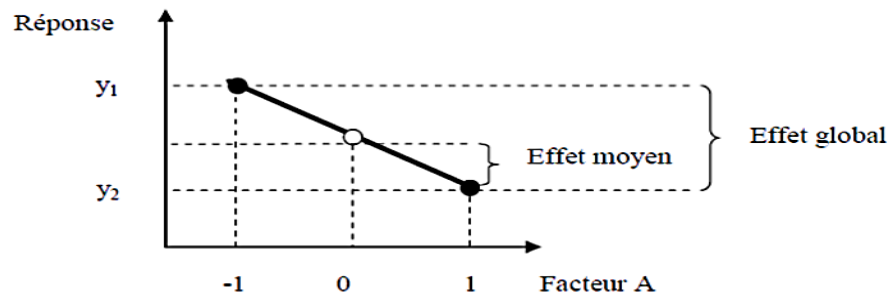


Figure III-6: Effet d'un facteur ^[41].

III.3.8. Surfaces de réponse

Chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (Figure III- 7). En général, on ne connaît que quelques réponses qui correspondent aux points expérimentaux. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expérience retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse. Pour un nombre de facteurs supérieur à trois, nous adoptons une présentation en forme de tableau ou matrice d'expérimentation ^[42].

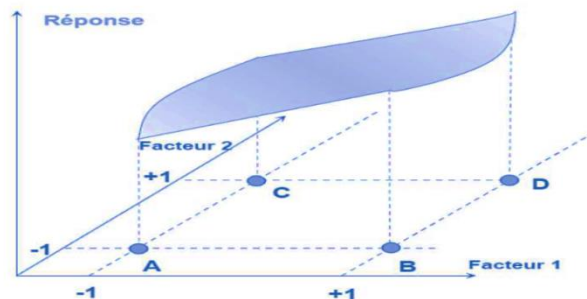


Figure III-7: La surface de réponse ^[42].

III.3.9. Interaction

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction.

Cette interaction se traduit sur un diagramme (Figure III- 8) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

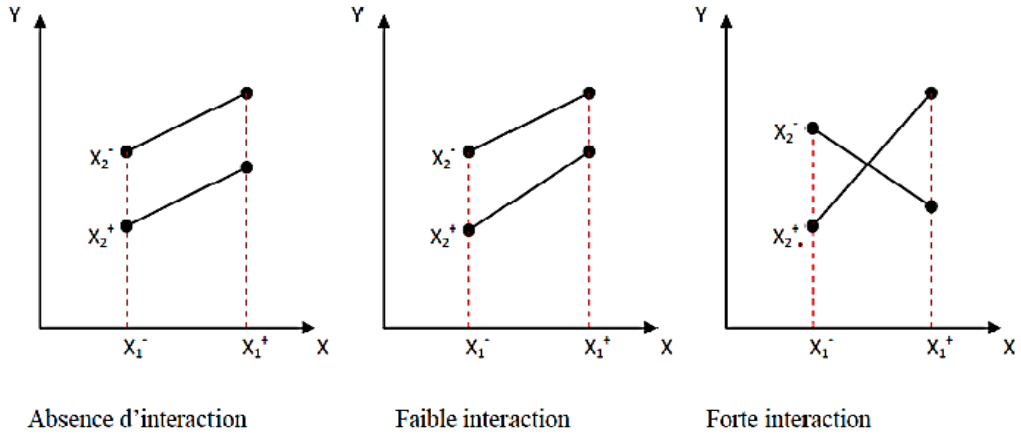


Figure III- 8: Illustration d'une interaction [42].

III.4. Notion de modélisation mathématique

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

$$y = \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ij} x_j^2 + a_{ij} \dots z x_i x_j \dots x_z \quad (1)$$

Où

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences. L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori". Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit, ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e. Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij} \dots z x_i x_j \dots x_z + e \quad (2)$$

III.5. Système d'équations

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations, (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$Y = Xa + e \quad (3)$$

Y : est le vecteur des réponses.

X : est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.

a : est le vecteur des coefficients.

e : est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note : a'

$$a' = (X' X)^{-1} X' y \quad (3)$$

Formule dans laquelle la matrice X' , est la matrice transposée de X . De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients. Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

- La matrice d'information $X' X$.
- La matrice de dispersion $(X' X)^{-1}$ [43].

III.6. Différents types de plans

a. Plans factoriels complets : Les plans factoriels complets sont utilisés aussi bien pour le criblage que pour la modélisation. Comme il y'a que deux niveaux par facteurs, ces plans ne permettent qu'une modélisation du premier degré avec ou sans interactions [44].

b. Plans factoriels fractionnaires : Les plans factoriels fractionnaires sont des plans d'expériences utiles pour différents domaines d'application. Ils permettent une diminution considérable des expériences, mais leur interprétation reste complexe. Un plan factoriel fractionnaire (2^k) contient (2^{k-p}) exécutions tel que k : nombre de facteur et P : Les Interactions [43].

c. plans de Plackett-Burman : Il s'agit des plans factoriels fractionnaires à deux niveaux développés par Plackett et Burman en 1946. Leurs principes sont basés sur le calcul de la différence entre la moyenne des mesures effectuées au niveau haut (+1) et la moyenne des mesures effectuées au niveau bas (-1) du facteur. Ils permettent d'estimer les effets principaux de k facteurs sur une propriété donnée (réponse) afin de distinguer les facteurs réellement influents [42].

d. plans Box-Behnken BBD : Les plans Box-Behnken sont une classe des (PCC) où tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont formés en combinant des factoriels 2^k avec des plans en blocs incomplets. L'avantage des plans Box-Behnken est de nécessiter moins d'essais que les (PCC). Le nombre d'expériences N est donné par :

$$N = 2^{(k-1)} + C_p \quad (4)$$

Où : k est le nombre de facteurs,

C_p : le nombre de points centraux.

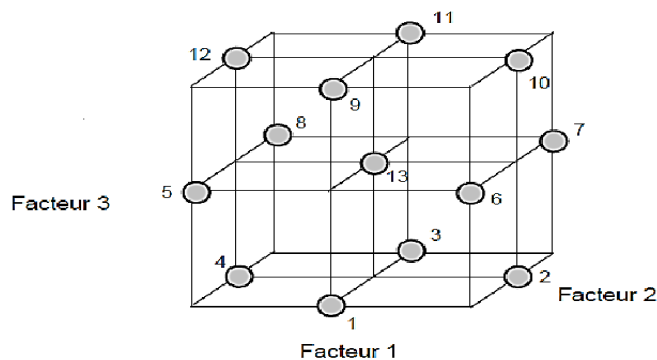


Figure III-9: Plan de Box- Behnken pour trois facteurs [42].

III.7. Fonction de désirabilité

La fonction de désirabilité (DF) est une technique courante établie pour découvrir les conditions optimales globales. Cette dernière distingue et crée une fonction pour chaque réponse individuelle (di). Enfin, DF détermine une fonction globale (D) qui devrait être maximale après la sélection de la valeur globale des facteurs influents en tenant compte de leurs interactions. Le principal avantage de cette fonction est la capacité d'obtenir des réponses qualitatives et quantitatives par une simple et rapide transformation des différentes réponses pour une mesure. On doit tout d'abord convertir la réponse (Y) en une fonction particulière de la désirabilité dans l'intervalle 0 -1, où la valeur limite est un (1). Quand la valeur de la désirabilité vaut zéro (0), aucune désirabilité n'est obtenue, ou bien cette situation représente le minimum d'applicabilité de cette fonction [39].

III.8. Logiciel Minitab

Il est préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (Coefficient de détermination, écarts-types des réponses et des coefficients, p-value, etc.). Les logiciels de plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'iso réponses, pour construire les surfaces de réponse et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer rapidement de multiples analyses et de regarder ses données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences. Les logiciels de plans d'expériences sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan [45].

Le logiciel Minitab utilisé dans cette étude est un logiciel de statistique dans lequel une partie est consacrée aux plans d'expériences. La version 18 existe en anglais et français [45].

Méthodes et matériels

III.1. Introduction

Ce chapitre est réservé à l'étude d'élimination des ions phosphates des solutions aqueuses en utilisant l'adsorption comme technique d'élimination ; et pour obtenir des bons résultats, les essais d'élimination ont été réalisés sous l'influence de certains paramètres physico-chimiques à savoir le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale des ions phosphate. Cette partie englobe l'étude expérimentale qui a été réalisée lors de ce chapitre, y compris la description des protocoles relatifs à la préparation et l'analyse des solutions, le protocole d'élimination, ainsi que l'optimisation des paramètres gouvernant le processus d'élimination. Dans notre travail, nous avons utilisé le coke comme un adsorbant, que nous avons préparé au sein du laboratoire.

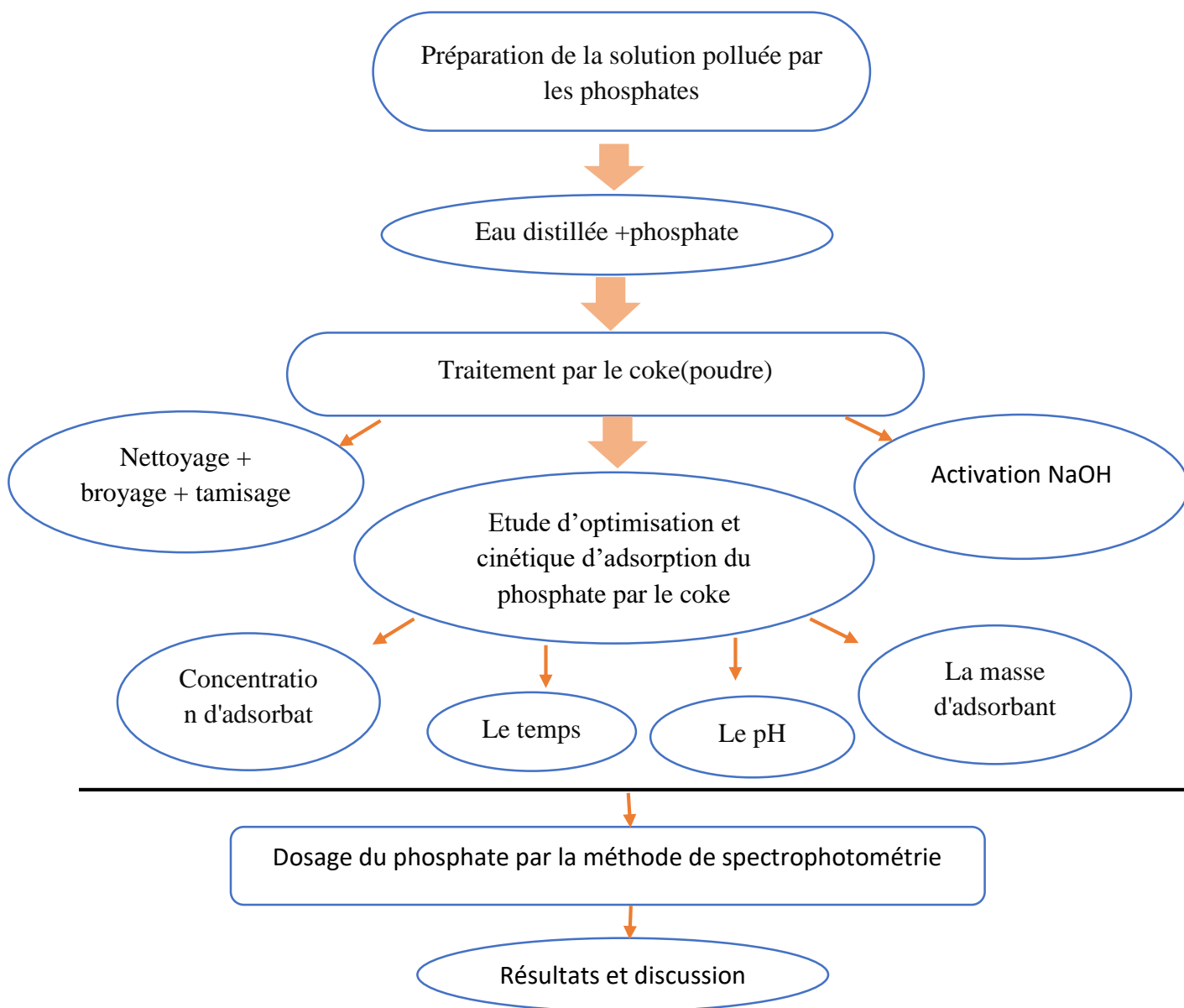


Figure III- 10 : différentes étapes de protocole d'étude adopté.

III.2. Appareillages

III.2.1. Spectromètre UV- Visible

On a utilisé un spectrophotomètre (SPEDCORP 200 plus) équipé d'un logiciel. L'appareil est à double faisceaux, il permet la mesure de l'absorbance, de la transmittance ainsi que le suivi de la variation de l'absorbance en fonction du temps lorsqu'il travaille en mode cinétique. Il permet de mesurer l'absorbance dans le domaine de la longueur d'onde 190-1100nm, la compensation s'effectue automatiquement. Les longueurs d'ondes imposées sont d'une précision de 0,1nm et une reproductibilité de 0,2nm, alors que l'absorbance est mesurée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et une reproductibilité de 10^{-3} dans un intervalle d'absorbance compris entre 0,3 et 3 la source lumineuse est constituée de deux lampes s'échangeant automatiquement, l'une au deutérium et l'autre à filament de bromure de tungstène. Nous avons travaillé avec des cuvettes de 10 mm d'épaisseur.

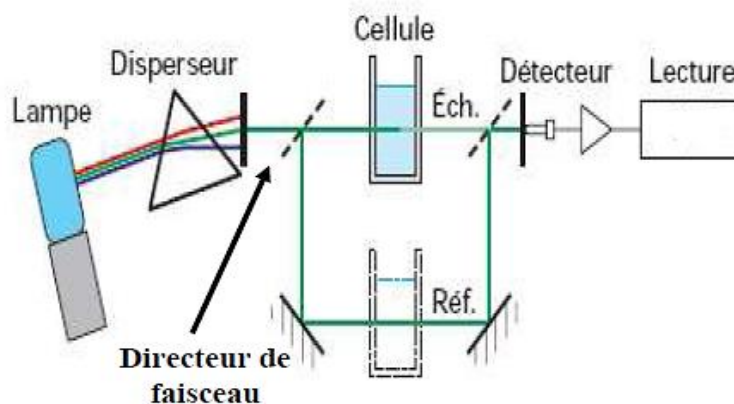


Figure III-11: Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux. [10]

Globalement un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : La source, le système dispositif, et le détecteur ; ces trois parties peuvent se présenter séparément, mais classiquement pour les appareils d'analyse chimique, elles sont intégrées dans un même bâti. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique après ou avant le système dispositif selon le type de détecteur. Le suivi de l'élimination des ions phosphate a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre sous une longueur d'onde maximal de 720 nm. Des cuves en plastique et en verre de 1 cm de trajet optique ont été utilisées.

III.2.2. pH mètre

Instrument électronique utilisé pour mesurer le pH (acidité ou alcalinité) d'un liquide spécifique. Il se compose généralement d'une électrode spéciale (une électrode de verre) attaché à une balance électronique qui mesure et affiche le numéro de pH.



Figure III- 12 : pH mètre.

III.2.3. Bain à ultrasons :

Le bain à ultrasons est conçu pour nettoyer et supprimer les impuretés. Suivant un principe simple, l'appareil est équipé de transducteurs, générant de l'énergie électrique. Celle-ci est transformée en ondes vibratoires haute fréquence (ultrasons) qui génèrent la formation de microbulles. Elles grandissent jusqu'à une taille maximale puis implosent, libérant l'énergie accumulée sous la forme d'ondes de choc. Cette énergie est assez puissante pour décoller les impuretés incrustées sur tout type de matériaux.



Figure III- 13 : Bain à ultrasons.

III.3. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique, ils ont été utilisés tel quel sans pétrification ou recristallisation, toutes les solutions ont été préparées avec l'eau distillée fraîchement préparée en utilisant les produits chimique suivants :

- Phosphate (PO_4^{3-})
- Chlorure d'hydrogène HCl
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, la masse molaire 196,01 g/mole.
- Acide ascorbique (vitamine c) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, la masse molaire 176,12 g/mole.
- Acide sulfurique H_2SO_4 .

III.3.1. Adsorbant utilisé

Le coke est un résidu de carbone quasi pur obtenu par chauffage du charbon par pyrolyse. Il se présente sous forme de pierres de taille variable à l'apparence granuleuse, poreuse et fissurée. Très résistant mécaniquement et perméable, le coke possède une masse volumique d'environ 650 kg/m^3 . Ce

combustible à fort pouvoir calorifique (environ 8,8 kWh/kg) est principalement utilisé dans les hauts fourneaux où il permet d'atteindre des températures très élevées. Composition du coke (exemple) : carbone : 88 %, cendres : 9 %, eau : 1,7 %, azote : 1,3 %.

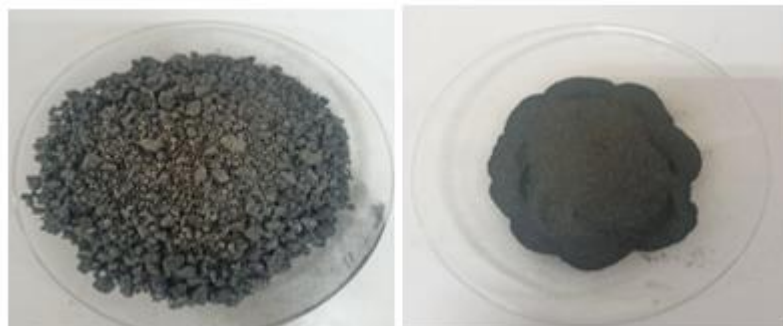


Figure III-14 : L'aspect générale des roches et poudre du coke.

Le coke est un intrant essentiel pour la production de fer et d'acier. La principale utilisation du charbon dans l'industrie sidérurgique est le combustible pour le haut fourneau et la production de coke métallurgique pour la réduction du minerai de fer ou pour l'injection dans le haut fourneau. La majeure partie du commerce d'exportation est constituée de charbon cokéifiable dur, peu volatil, avec un indice de gonflement élevé et une bonne fluidité. Plus de 66 % de la production d'acier repose sur des apports de charbon. La production mondiale d'acier brut s'est élevée à 1,6 milliard de tonnes en 2013. Environ 0,6 t (600 kg) de coke produit 1 t (1000 kg) d'acier, ce qui signifie qu'environ 770 kg de charbon sont utilisés pour produire 1 t d'acier par cet itinéraire de production ^[46].

La Chine est le plus grand producteur de fer et d'acier au monde. En 2020, la production totale d'acier brut et de fonte brute en Chine était respectivement de 105,3 et 887,5 Mt, La production d'acier brut de la Chine en 2020 représentait 56,7 % de la production mondiale totale.

En 2020, la production de charbon à coke s'élevait à 485 millions de tec, soit 12 % de la production totale de charbon ^[47].

III.3.2. Activation de coke

Protocole de préparation et activation du coke

Dans le but d'utiliser le coke dans l'adsorption de phosphate présente dans l'eau, il est primordial de préparer les échantillons du coke, en éliminant les poussières et tous les éléments étrangers. La préparation de cet adsorbant a été faite selon un protocole opératoire bien défini, 500g du coke ont été cassées en petits morceaux et broyées à l'aide d'un broyeur électrique puis tamisées à travers des tamis appropriés (175 μ m).

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption ; une caractérisation a été faite afin d'avoir des informations sur sa structure et la connaissance de sa surface spécifique.

L'activation du coke a été faite selon un protocole bien défini, 100 g de la poudre du coke a été mise en contact avec 500 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 N pendant 48 heures, puis filtrée et rincées avec l'eau distillée, Après cela, nous les mettons dans une solution de HCl 0.1 N pendant 3 h, après la filtration le coke a été nettoyées avec de l'eau distillée et séchées à 100°C pendant une heure.

III.4. Préparation et analyse des solutions Des ions phosphates

La solution mère du PO_4^{3-} à 1g/l, a été préparée par la dissolution de 1g des ions phosphates sous forme poudre dans 1 L de l'eau distillée ; après une bonne agitation on obtient une solution homogène de couleur transparent. Des solutions fille ont été préparées par la réalisation des dilutions appropriées. Les ions de phosphates PO_4^{3-} réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe phosphomolybdique de couleur bleue, après réduction par l'acide ascorbique. La détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max}) a été réalisée par l'établissement du spectre dans le domaine Visible entre 200 nm et 800 nm d'un échantillon d'une solution du PO_4^{3-} à 100 mg /L. Le spectre obtenu est présenté dans la Figure III.15.

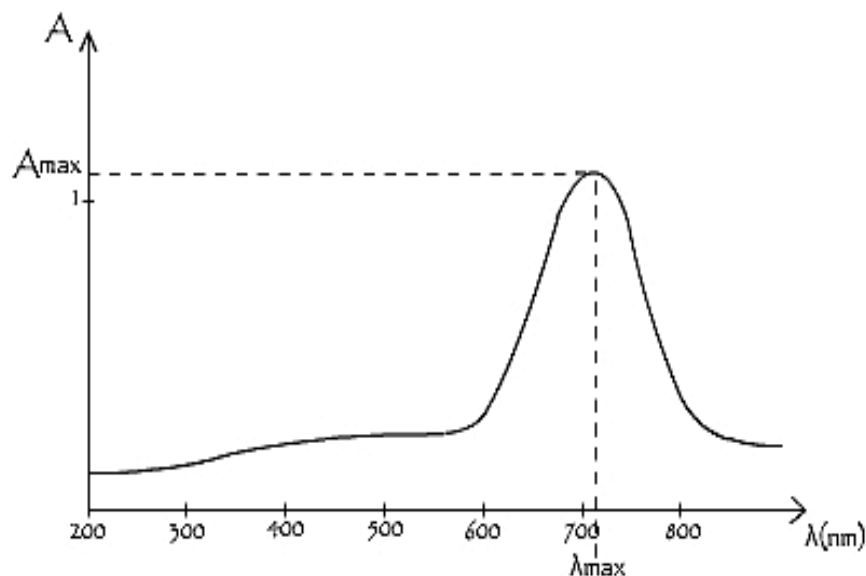


Figure III-15 : Spectre d'absorption UV-Vis du PO_4^{3-} dans l'eau distillée à 100 mg L^{-1} .

Le spectre UV-vis de PO_4^{3-} dans l'eau montre que cet élément a une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) de 720 nm.

Dans un premier temps, une gamme étalon est préparée et son absorbance est mesurée afin de tracer une courbe d'étalonnage. L'absorbance de l'eau à analyser est ensuite mesurée pour déterminer la concentration de l'ion phosphate qu'elle contient par rapport à la courbe d'étalonnage.

Nous avons préparé des solutions étalons avec des concentrations allant de 0 à 2 mg/L de phosphate dans des fioles jaugées de 25 ml à partir de la solution mère, qui a été diluée 100 fois.

Le réactif synthétisé a été préparé à partir de :

- 50 ml de solution d'acide sulfurique ($d = 1,84$, environ 15% en volume).
- 15 ml de solution de molybdate d'ammonium (40 g/L).

Dans chaque flacon contenant la solution étalon, on introduit 1 ml de solution d'acide ascorbique à 20 g/L, et après agitation, on ajoute 4 ml du réactif combiné, puis on mélange et on porte le volume à 25 ml. Après 30 minutes, la couleur se stabilise et la mesure peut être effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis. Les concentrations d'ions phosphate dans différentes solutions ont été déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage (figure III.16, préparée avec différentes concentrations de PO_4^{3-} allant de 5 mg/L à 100 mg/L) basée sur la loi de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon.l.C \quad (5)$$

Où

ε : coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l : largeur de cuve en cm

C : concentration de la solution mol/L.

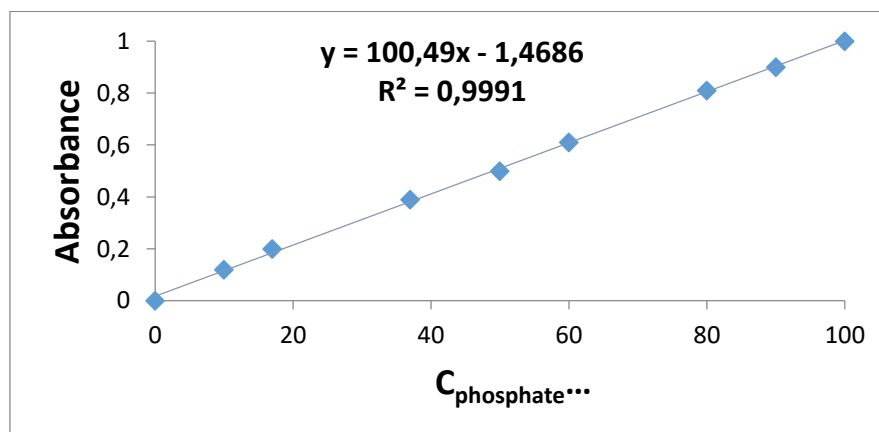


Figure III- 6: Courbe d'étalonnage du PO_4^{3-} dans l'eau distillé.

III.5. Protocole générale de l'élimination des ions phosphates

Suite un protocole Les expériences d'élimination des ions PO_4^{3-} ont été réalisées à température ambiante en utilisant un sono-réacteur (bain ultrasonique) comme indiqué sur la figure III.17 L'élimination a été réalisée suite à un protocole bien défini, volume de 30 ml des ions phosphates à une concentration variée a été placés dans un bécher de 50 ml. Le pH du milieu a été contrôlé en utilisant des solutions de HCl et NaOH. Après cela, la quantité souhaitée du coke a été ajoutée sous l'effet de sono-réacteur pendant 30 min.

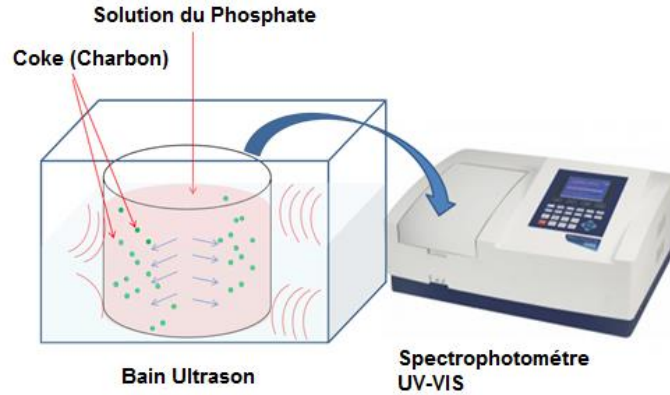


Figure III- 17 : Description schématique du réacteur utilisé lors de l'élimination du PO_4^{3-} par la technique d'adsorption.

Le même protocole opératoire a été utilisé lors de l'étude de l'influence des paramètres physicochimiques (pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale Des ions phosphates) sur l'élimination du PO_4^{3-} . Après chaque expérience, la concentration résiduelle du PO_4^{3-} a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 720 nm. Le taux d'élimination des ions phosphate $R\%$ a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (6)$$

Où

$R\%$: Taux d'élimination du PO_4^{3-} en %.

C_0 : Concentration initiale des ions phosphates mg L^{-1} .

C_f : Concentration résiduelle des ions phosphates en mg L^{-1} .

III.5.1. Choix du modèle d'optimisation

Dans cette étude nous avons choisi de travailler sur les plan Box-Behnken (BBD) qui consiste à changer toutes les variables d'une expérience à l'autre pour estimer l'influence des différentes variables. C'est-à-dire comment l'effet d'un facteur varie avec le niveau des autres facteurs dans une réponse. Les avantages des plans d'expériences résident principalement dans le faible coût, le nombre réduit des expériences et la grande évaluation des interactions possibles entre les variables. Le plan Box-Behnken (BBD) consiste en une expérience de 2^k (k facteurs, chaque expérience à deux niveaux), ce qui est très utile pour les études préliminaires ou pour l'étape d'optimisation, alors que les plans d'expérience fractionnaires sont presque obligatoires lorsque le problème implique un grand nombre de facteurs. Parce que les études d'adsorption impliquent plusieurs expériences, le plan d'expérience Box-Behnken (BBD) a été appliqué à différents systèmes d'adsorption de plusieurs polluants sur des adsorbants naturels. Dans notre étude, un plan d'expérience complet de 2^3 a été utilisé pour évaluer l'importance de la concentration initiale des ions (PO_4^{3-}), la quantité d'adsorbant et le pH du milieu dans l'évaluation des capacités d'adsorption.

Le tableau III- 01 montre les facteurs d'entrée et leurs niveaux dans l'expérience. Pour étudier les différentes interactions entre les facteurs physico-chimiques qui affectent la réaction, nous avons utilisé la méthode de plan d'expérience avec trois facteurs indépendants à différents niveaux (Tableau III- 01), le pH de la solution (X_{pH}), la masse de l'adsorbant ($X_{\text{m(ads)}}$), la concentration initiale des ions phosphates

($X_{[PO_4^{3-}]_0}$). Toutes les expériences ont été réalisées à température constante, avec trois répétitions au point central.

Tableau III- 01: Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de l'élimination des ions phosphates par la technique d'adsorption.

Facteurs	Unité	Symboles	Niveaux bas (-1)	Point central (0)	Niveaux haut (+1)
Ph	/	X_{pH}	2	5.5	9
Masse	Mg	$X_{m(ads)}$	10	55	100
$[PO_4^{3-}]_0$	mg L ⁻¹	$X_{[PO_4^{3-}]_0}$	5	52.5	100

Dans cette étude, le taux de d'élimination R% a été choisi comme réponse (Y) pour obtenir les conditions optimales d'élimination des ions phosphates. L'analyse des données obtenues a été réalisée par un logiciel de statistique Minitab 18 qui permet de déduire les principaux effets et les interactions entre les différents facteurs étudiés. Dans cette étude, le nombre total d'expériences réalisées est donné par cette équation :

$$N^{br}_{exp} = 2^{\epsilon} + P \quad (7)$$

Où

ϵ : Le nombre de facteurs testés.

P : Le nombre de points centraux appliqués pour tester les termes quadratiques entre les niveaux bas et haut.

Les points centraux sont utilisés pour estimer la clarté et la courbure du modèle qui a été développé appliqué. Ainsi, 15 expériences ont été réalisées dans cette étude, y compris une combinaison des niveaux de facteurs étudiés comme indiqué dans le tableau III.1. Les résultats du plan d'expériences indiqués en termes de modèle de régression et la réponse théorique (Tableau III.1.) peuvent être mis en pratique par l'équation suivante :

$$(y) = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (8)$$

Où :

ξ : est le terme résiduel.

a_0 : est la valeur moyenne du résultat; a_i sont les coefficients linéaires;

a_{ij} , a_{ijk} : symbolisent les coefficients d'interaction entre les facteurs testés.

x_i , x_j et x_k : sont les variables indépendantes.

Le logiciel statistique Minitab 18 pour Windows a été utilisé pour réaliser le plan d'expériences (DOE) et pour analyser les données obtenues à partir des expériences. Le test F et la valeur p ont été adoptés pour analyser les coefficients.

Une équation mathématique de second ordre a été utilisée pour calculer les coefficients de régression. Le test d'inadéquation a été utilisé pour évaluer la concordance avec les modèles

mathématiques. La signification statistique du modèle a été vérifiée par le test F. La représentation graphique de la surface de réponse a été appliquée pour démontrer les influences des variables indépendantes sur les réponses sélectionnées. Le meilleur modèle a été choisi sur la base des valeurs les plus élevées de R^2 , et les valeurs p du modèle doivent être inférieures à 0,05.

Résultats et discussions

III.6. Réalisation du plan Box-Behnken 2³

L'optimisation du plan d'expériences BBD de l'élimination du PO_4^{3-} a été réalisée sous forme de matrice de 15 expériences des différents niveaux des facteurs étudiés ainsi que de l'efficacité d'élimination obtenue et prévue, comme indiqué dans le tableau III- 2, Les résultats obtenus montrent clairement que l'efficacité de l'élimination (R%) était comprise entre 20.21% et 91.04% ; cette grande zone d'expérimentation peut être considérée comme un avantage pour notre étude car elle pourrait contenir les conditions optimales requises. L'utilisation de ces résultats nous permet d'estimer les principaux effets individuels et les effets d'interaction entre les facteurs testés.

Tableau III- 2 : Matrice de conception BBD et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.

ordre d'essai	pH	m(ads)	C(PO_4^{3-})	R%	R %th
1	2	10	52,5	50,06	49,96125
2	9	10	52,5	36,11	36,04125
3	2	100	52,5	76,35	76,41875
4	9	100	52,5	39,26	39,35875
5	2	55	5	91,04	90,95875
6	9	55	5	29,77	29,65875
7	2	55	100	48,8	48,91125
8	9	55	100	59,15	59,23125
9	5,5	10	5	42,25	42,43
10	5,5	100	5	41,31	41,3225
11	5,5	10	100	20,21	20,1975
12	5,5	100	100	51,26	51,08
13	5,5	55	52,5	43,3	42,25
14	5,5	55	52,5	41,13	42,25
15	5,5	55	52,5	42,32	42,25

III.7. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle

Une analyse de variance (ANOVA) a été appliquée pour établir l'effet significatif des principaux facteurs et de leurs interactions sur le rendement d'élimination R%. La validité du modèle généré a été évaluée à l'aide de l'ANOVA, une méthode statistique permettant de diviser la variance totale d'une variable d'entrée en plusieurs modules liés à des sources spécifiques de variance et utilisés pour tester des hypothèses sur les éléments d'intérêt. Il a été appliqué pour étudier comment les paramètres opérationnels clés se combinent et affectent l'efficacité de l'élimination du PO_4^{3-} .

La signification des données acquises est déterminée par leurs valeurs p, qui doivent être inférieures à 0,05 au niveau de confiance de 95 % pour être statistiquement significatives. L'équation (10) peut être utilisée pour exprimer la relation entre les variables d'entrée et le résultat est compté après

avoir remplacé (i) par leurs valeurs (R%). L'outil d'analyse de la surface de réponse a été utilisé pour le développer. L'équation 5 exprime le modèle polynomial qui en résulte.

$$\begin{aligned}
 R\% = & 114,63 - 19,231 \text{ pH} + 0,4491 \text{ mads} - 0,9395 \text{ C (PO}_4^{3-}) \\
 & + 1,0868 \text{ pH} * \text{pH} - 0,002528 \text{ mads} * \text{mads} + 0,000721 \text{ C (PO}_4^{3-}) * \text{C (PO}_4^{3-}) \\
 & - 0,03673 \text{ pH} * \text{mads} + 0,10770 \text{ pH} * \text{C (PO}_4^{3-}) + 0,003742 \text{ mads} * \text{C (PO}_4^{3-})
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Les impacts des paramètres de fonctionnement et de leurs interactions étaient statistiquement significatifs avec un intervalle de confiance de plus de 95%. La somme des carrés ajustée pour chaque paramètre indique son importance (AdjSS). L'importance du facteur correspondant dans le même système augmente avec l'AdjSS, et la valeur R² était de 99.94, R²adj (99,84) et R² prédi (99,83) indiquant que les termes qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont suffisamment remarquables faire des prédictions satisfaisantes. L'ajout de termes supplémentaires améliore les prédictions du modèle sélectionné. De plus, la bonne valeur F du rapport (955,99) confirme l'importance du modèle anticipé (voir tableau III- 3).

Tableau III- 3 : Matrice de conception BBD et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de t	Valeur de p
Modèle	9	4291,32	476,81	955,99	103,62	0,000
Linéaires	3	1820,57	606,86	1216,72	/	0,000
pH	1	1299,48	1299,48	2605,40	-51,04	0,000
mads	1	443,28	443,28	888,75	29,81	0,000
C (PO₄³⁻)	1	77,81	77,81	156,01	-12,49	0,000
Carré	3	798,69	266,23	533,78	/	0,000
pH* Ph	1	654,48	654,48	1312,21	36,22	0,000
mads*mads	1	96,74	96,74	193,97	-13,93	0,000
C(PO₄³⁻)*C (PO₄³⁻)	1	9,77	9,77	19,58	4,42	0,007
Interaction à 2 facteurs	3	1672,06	557,35	1117,47	/	0,000
pH*mads	1	133,86	133,86	268,39	-16,38	0,000
pH*C (PO₄³⁻)	1	1282,36	1282,36	2571,06	50,71	0,000
mads*C (PO₄³⁻)	1	255,84	255,84	512,95	22,65	0,000
Erreur	5	2,49	0,50			
Inadéquation de l'ajustement	3	0,13	0,04	0,04	/	0,988
Erreur pure	2	2,36	1,18	/	/	/
Total	14	4293,81	/	/	/	/
Récapitulatif du modèle						
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(predi)			
0.706233	99.94%	99,84%	99,83%			

III.8. Courbe de Pareto

Parce qu'il peut montrer l'influence des composants clés et de leurs relations sur la réponse sélectionnée, le diagramme de Pareto est un élément d'information très utile dans les études de conception. Chaque effet a été représenté horizontalement sur un diagramme de Pareto avec un niveau de confiance de 95 % et une valeur t de 103,62. La figure 18 montre que les barres représentant les facteurs m_{ads} , pH, C_0 (PO_4^{3-}), $pH * C$ (PO_4^{3-}), $m_{ads} * C$ (PO_4^{3-}), $m_{ads} * pH$, $pH * pH$ et C (PO_4^{3-}) * C (PO_4^{3-}), $m_{ads} * m_{ads}$ sur le diagramme de Pareto croisent la ligne de référence à 2,57, avec les conditions significatives du présent modèle, ces influences sont statistiques avec un niveau de confiance de 95 %. On ne peut pas dire si l'influence du facteur augmente ou diminue le taux d'adsorption (R%), car ce nombre représente la valeur de l'effet absolu normalisé de l'effet le plus important à l'effet le plus faible.

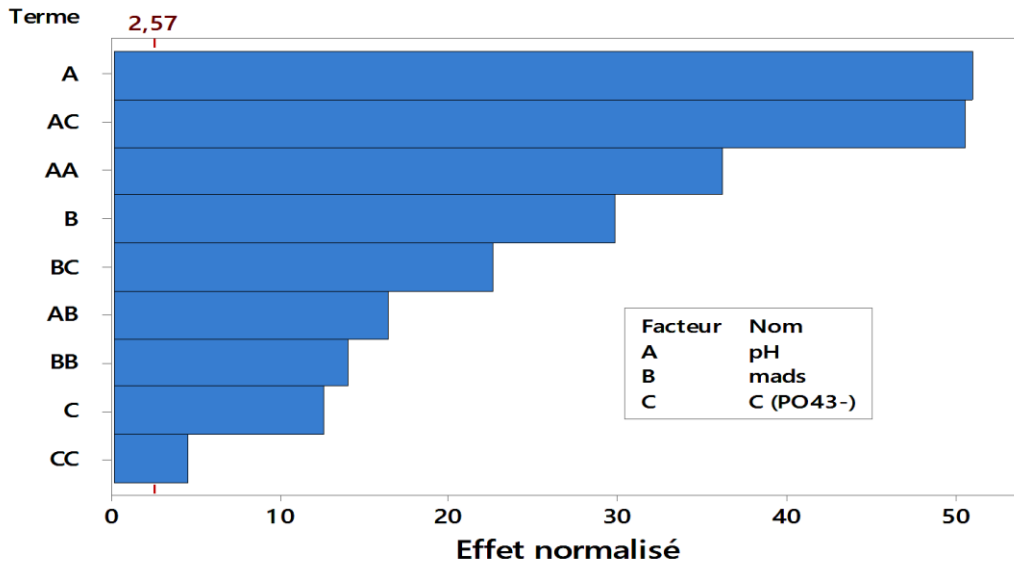


Figure III- 18 : Courbe de Pareto (réponse = R%, $\alpha = 0.05$).

III.9. Effet des principaux facteurs individuelles sur l'élimination du PO_4^{3-}

L'effet des facteurs principaux tels que la quantité d'adsorbant, le pH du milieu et la concentration initiale des ions phosphates sur l'adsorption de PO_4^{3-} et leurs interactions ont été étudiés. Les figures 19 et 20 montrent les graphiques des effets principaux et des effets d'interaction obtenus à partir des facteurs testés. D'après les courbes des effets individuelles, l'adsorbant (m_{ads}) et le pH du milieu (pH) sont associés aux effets significatifs les plus élevés, atteignant 0.44 et 19.23 respectivement. Ainsi, comme décrit par la déviation de leurs courbes du niveau bas (-1) au niveau haut (1), les deux facteurs montrent un effet positif sur les effets d'adsorption, et des valeurs p statistiquement très significatives ont été trouvées, qui étaient très inférieures à 0,05.

III.9. 1.Effet de la masse d'adsorbant (charbon Coke)

L'effet de la masse d'adsorbant sur le processus d'adsorption a également été évalué et les résultats sont présentés dans la Figure 19. L'efficacité d'adsorption à l'équilibre montre une augmentation graduelle avec une augmentation de la quantité du coke. En revanche, le rendement de l'élimination de PO_4^{3-} a augmenté avec une augmentation de la quantité du coke utilisées. Par conséquent, l'augmentation de la quantité d'adsorbant augmente également la surface, qui à son tour crée un plus grand nombre de

vides qui favorisent l'adsorption des ions PO_4^{3-} . La stabilisation de l'efficacité d'adsorption est attribuée à l'influence perturbatrice du gradient de dose entre l'adsorbat (PO_4^{3-}) et l'adsorbant (coke) lorsque les concentrations du coke augmentent, ce qui entraîne une diminution de la quantité d'ions PO_4^{3-} adsorbés sur le coke.

III.9.2. Effet du pH du milieu

Le pH du milieu joue un rôle important dans la capacité d'adsorption des matériaux, en affectant le degré d'ionisation des ions phosphates et les propriétés de surface de l'adsorbant, ainsi qu'en contrôlant la forme positive ou anionique de la molécule d'adsorbat dans la solution. Dans ce cas, l'effet du pH du milieu entre 2 et 9 a été étudié. Le pH du milieu influence fortement l'adsorption des ions PO_4^{3-} aux interfaces solide-liquide, il a été typiquement évalué dans une gamme compatible avec les normes des stations d'épuration des eaux usées entre 2 et 9. La figure 19 illustre leur influence sur l'adsorption des ions phosphates sur le coke. Une diminution plus importante de R% est observée entre les pH 2 et 5,5, tandis qu'une légère augmentation est observée entre 5.5 et 9. Des résultats similaires ont été obtenue pour l'adsorption des ions phosphates sur d'autres matériaux dans une étude précédente, comme les fibres de palmier, les fibres de *Posidonia oceanica*, les fibres de bois, le biochar d'écorce d'orange, et les déchets de café moulu.

III.9.3. Effet de la dose initiale du PO_4^{3-}

L'adsorption des ions PO_4^{3-} a été réalisée avec différentes doses initiales de PO_4^{3-} comprises entre 5 et 100 mg L^{-1} . La figure 19 montre l'évolution de la capacité d'absorption des ions phosphates ainsi que le coefficient de partage en fonction de la dose initiale de PO_4^{3-} observée lorsque la dose maximale d'ions phosphate a provoqué une agrégation sur les sites supérieurs des sites insaturés, ce qui peut démontrer une réduction du nombre de sites activés, qui sont responsables de l'adsorption des ions PO_4^{3-} . Le phénomène observé peut également être interprété par l'augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces deux processus probables peuvent être la cause principale de la diminution de la performance d'adsorption de l'adsorbant ci-dessous.

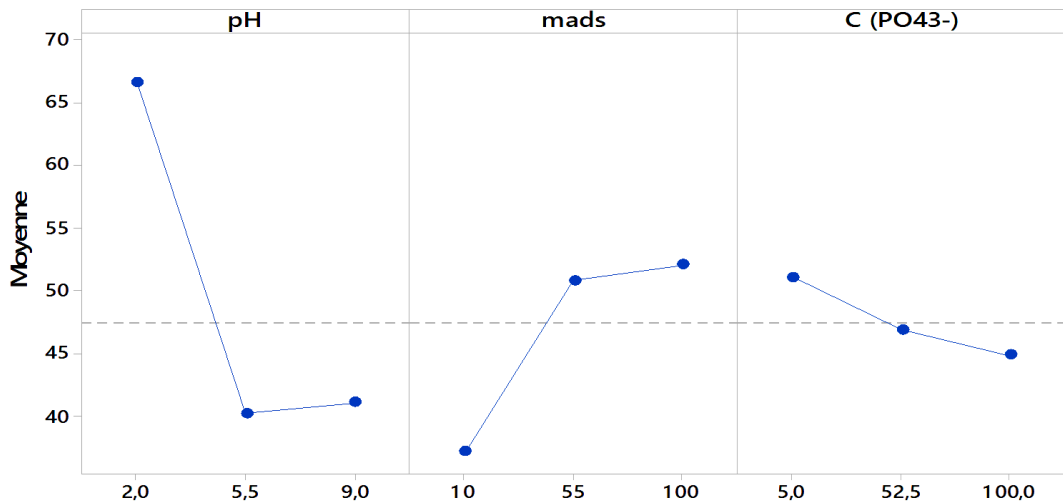


Figure III- 19 : Diagrammes des principaux effets des réponses.

III.10. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés

La figure III-20 montre les effets d'interaction entre les niveaux inférieurs et supérieurs des trois facteurs de fonctionnement testés. Les interactions entre $C(\text{PO}_4^{3-}) * \text{pH}$, $\text{pH} * \text{pH}$, $m * C \text{ PO}_4^{3-}$, $m_{\text{ads}} * \text{pH}$ et $m_{\text{ads}} * m_{\text{ads}}$ ont des effets très importants, allant jusqu'à 0.1077 ; 1,08 ; 0.0037 ; 0.0036 et 0.0025, respectivement, avec des valeurs p statistiquement significatives inférieures à 0,05, conférées par les frontières non parallèles des diagrammes d'effets, comme le montre la figure 18. Le diagramme de Pareto est cohérent avec cette observation.

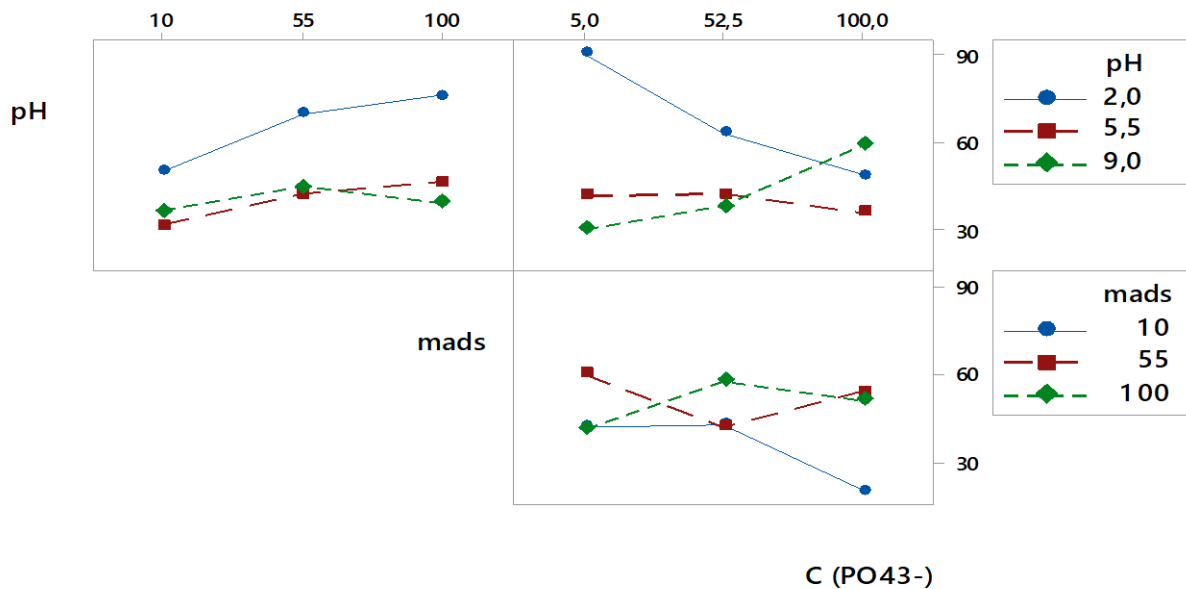


Figure III- 20 : Effets d'interactions entre les facteurs étudiés sur le taux d'élimination du PO_4^{3-}

III.11. Détermination des conditions optimales

Dans notre étude, l'objectif principal de l'optimisation était de déterminer les conditions optimales de l'élimination des ions phosphates en milieu aqueux. La demande-cible a été considérée comme l'efficacité d'élimination R (%) dans ses valeurs maximales pour obtenir un bon rendement d'élimination (Figure III- 21).

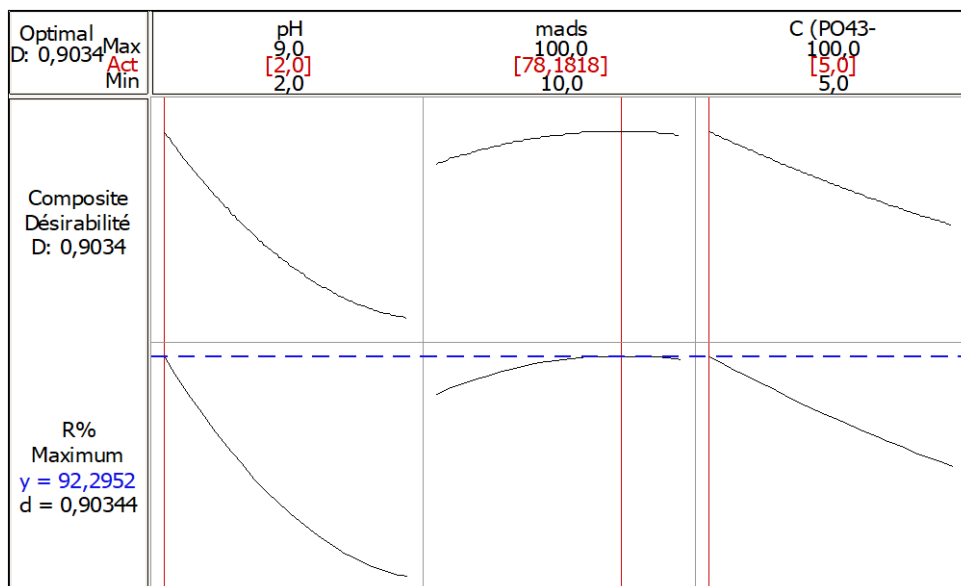


Figure III- 21 : Détermination des conditions optimales

III.12. Optimisation de la réponse

Un optimiseur de réponse est une option qui permet d'obtenir la meilleure interaction entre les facteurs de fonctionnement pour maximiser l'élimination par adsorption de PO_4^{3-} d'une solution aqueuse. Le graphique d'optimisation montre comment les variables affectent les réponses prédites (y) et affiche les paramètres optimaux du prédicteur en fonction des valeurs données. En outre, la technique de la fonction de désirabilité composite (D) a été appliquée pour évaluer de multiples combinaisons de paramètres tels que la quantité d'adsorbant (m_{ads} , le pH du milieu et la concentration initiale de $[PO_4^{3-}]_0$). L'optimiseur de réponse a indiqué que l'augmentation des valeurs d'entrée de la masse d'adsorbant a augmenté l'efficacité d'élimination jusqu'à la valeur la plus élevée, mais dans le cas du facteur de concentration initiale, la quantité maximale d'adsorption a été observée à des niveaux minimales (voir tableau 4). Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination maximal a été obtenu dans les conditions suivantes 78.18 mg de masse d'adsorbant dans un milieu acide (pH=2) et en utilisant une dose initiale des ions phosphates de 5 mg L^{-1} , est atteint avec une désirabilité supérieure à 0,903437.

Tableau III- 4 : La meilleure efficacité d'élimination du PO_4^{3-} obtenue dans des conditions optimales

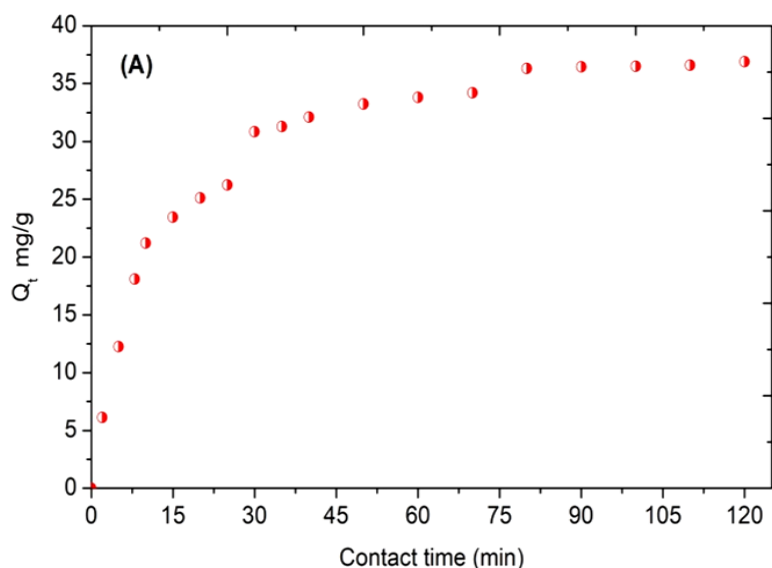
Facteur	Symbole	Niveau	Valeur optimal	Désirabilité
Ph	pH	-1	2	0,903437
Masse de l'adsorbant	m_{ads}	0,5152	78.18 mg	
Concentration initiale du PO_4^{3-}	$[PO_4^{3-}]$	-1	5 mg L^{-1}	
Taux de la dégradation expérimental	R_{Exp}	/	99,94%	
Taux de la dégradation prédit	R_{pred}	/	99,83%	

L'efficacité d'adsorption des ions phosphates est particulièrement élevée avec une désirabilité de composition plus élevée au niveau inférieur des valeurs du facteur d'entrée de la concentration initiale et le pH. La meilleure efficacité d'élimination du PO_4^{3-} obtenue dans des conditions optimales est présentée dans le tableau III- 4.

III.13 Cinétique d'adsorption

Des essais d'adsorption des ions phosphates sur le coke ont été réalisés dans le but d'appliquer différents modèles cinétiques aux données expérimentales obtenues, Nous traitons une solution préparée dans les conditions optimisées (pH=2, $C_{\text{PO}}=5\text{mg/l}$, $m_{\text{coke}}=78,18\text{mg}$) obtenues lors des expériences précédentes pour suivre la cinétique d'adsorption sur une période de 120 minutes.

La Figure III- 22 montre que la cinétique d'adsorption des ions phosphates par le coke est très rapide avec une quantité adsorbée (Q_t) atteint 36.30 mg/g après 30 min de réaction, ce qui s'explique par l'élimination totale du PO_4^{3-} de la solution.



FigureIII-22 : Cinétiques de l'adsorption des ions phosphates dans les conditions optimales.

Toutes les représentations graphiques de la cinétique d'adsorption montrent la présence de deux zones : la première se caractérise par une chute brutale de la concentration du soluté, quant à la seconde, la concentration se stabilise formant ainsi un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat ^[48].

III.13.1 Modèle pseudo-ordre 1

En premier lieu, c'est équation de pseudo-premier ordre de Lagergren (1898) qui a été appliquée dans sa forme linéaire :

$$\ln(Q_{\text{eq}} - Q(t)) = \ln(Q_{\text{eq}}) - k_1 t \quad (10)$$

Les graphes représentant la quantité adsorbée $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps sont sous forme de droite comme il est montré dans la figure qui suit. La pente K_1 représente les constantes cinétiques, quant à l'intersection avec l'axe des ordonnées nous renseignent sur la quantité d'équilibre expérimentale ^[48, 49].

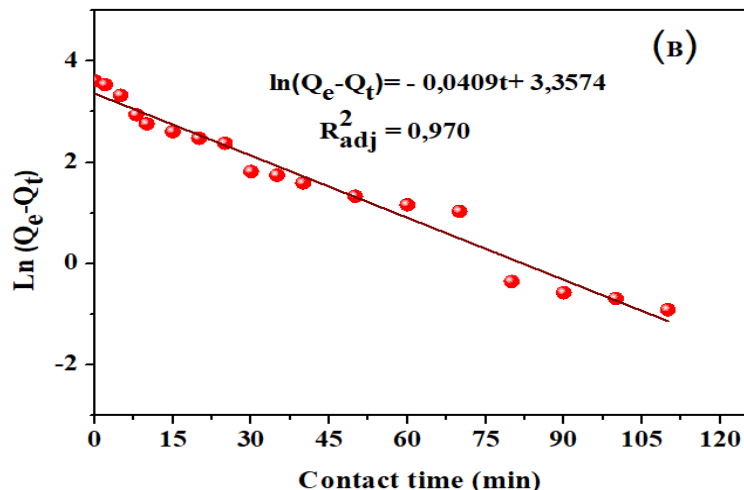


Figure III-23 : Courbe de pseudo-first ordre, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.

Tableau III- 5 : les paramètres du modèle pseudo ordre 1.

Modèle	Paramètres	Values
Données expérimentales	Qe (mg/g)	36.30
Pseudo-first-ordre	k ₁ (min ⁻¹)	0.041
	Qe (mg/g) _{calculée}	28.991
	R ²	0.970
	RMSE	1.723

III.13.2. Modèle pseudo-ordre 2

Ce modèle développé par Ho et Mckay (Ho and McKay, 1998), suppose une hétérogénéité des sites de fixation ainsi qu'une énergie d'adsorption constante et indépendante du taux de recouvrement de sites. Un ajustement des résultats expérimentaux par le modèle cinétique de pseudo-second ordre suggère que la vitesse globale du processus d'adsorption est contrôlée par la chimisorption qui implique des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant [48, 49].

le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2 (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad (12)$$

k₂ : constante cinétique.

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\frac{1}{Q_{eq}-Q(t)} = \frac{1}{Q_{eq}} + k_2 t \quad (11)$$

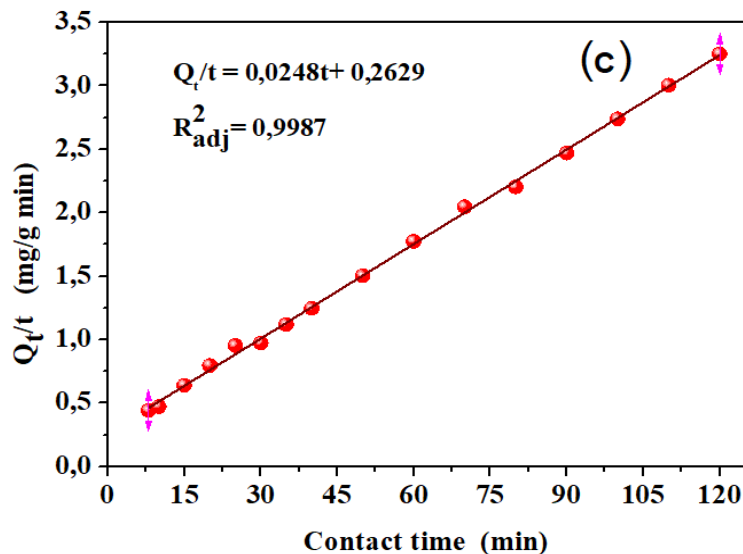


Figure III-24 : Courbe de pseudo-second ordre, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.

Les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre théoriques sont très proches des valeurs expérimentales. Ceci montre que les cinétiques de sorption des ions phosphates par le coke sont de pseudo-second ordre.

Tableau III- 6 : les paramètres du modèle pseudo ordre 2.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Données expérimentales	Qe (mg/g)	36.30
Pseudo-second-ordre	k ₂ (min ⁻¹)	0.0024
	Qe (mg/g) _{calculée}	40.00
	R ²	0.999
	RMSE	0.925
	h _{0,2}	3.840
	t _{1/2}	10.417

III.13.3. Le modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich établi en 1934 suppose que les sites actifs à la surface du solide sont hétérogènes. Un ajustement des résultats expérimentaux par le modèle cinétique d'Elovich indique que la réaction est principalement régie par une chimisorption en tant qu'étape limitante [48, 49].

L'équation peut être exprimée comme suit :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \log(\alpha \cdot \beta) + \log t \quad (12)$$

α : Taux initial d'adsorption en mg.g⁻¹ min⁻¹

1/ β : est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en mg.g⁻¹.

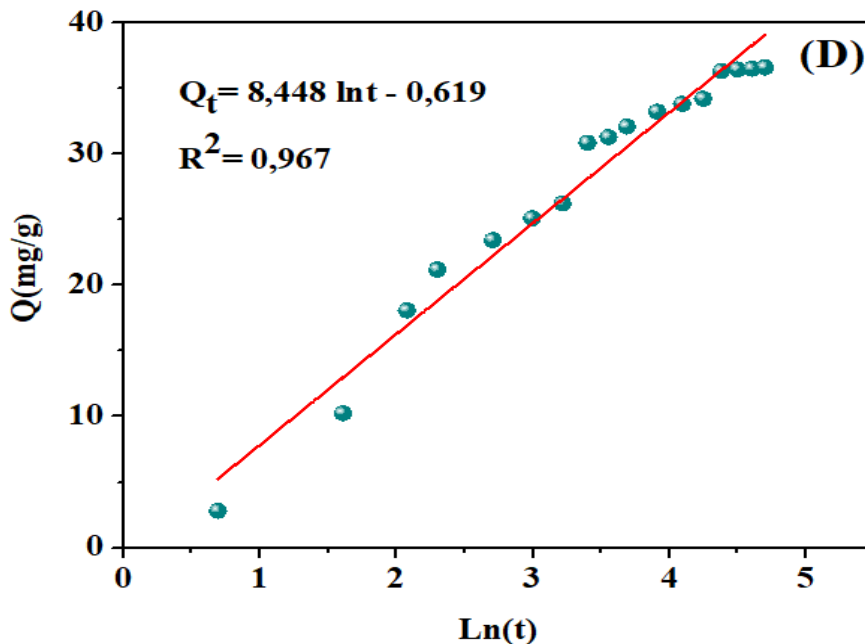


Figure III-25 : Courbe d'Elovich, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.

Tableau III-7 : les paramètres du modèle d'Elovich.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Elovich	α (mg/g min)	0.110
	β (g/mg)	0.118
	R^2	0.967

III.13.4. Modèle de diffusion intraparticulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par l'interaction entre le soluté et le site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau. Ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée du temps.

$$Q(t) = k_d \cdot t^{1/2} \quad (13)$$

k_d est la constante de diffusion, elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la grosseur des pores [48, 49].

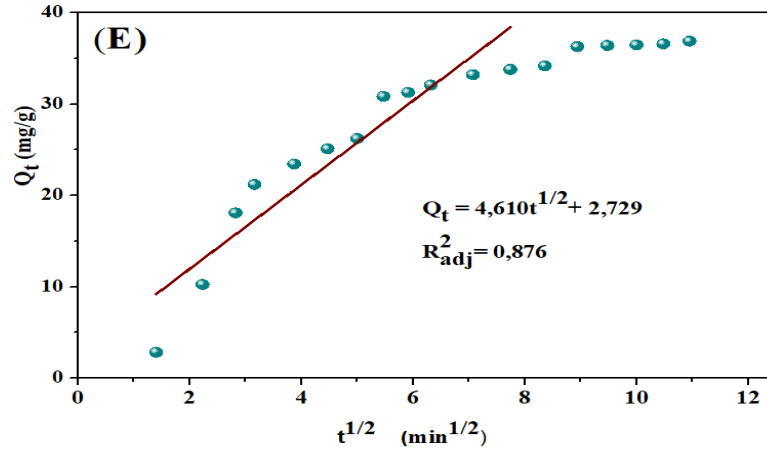


Figure III-26 : Courbe de diffusion intraparticulaire, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.

Tableau III-8 : les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.

Modèle	Paramètres	Valeurs
diffusion intraparticulaire	k_p	4.610
	R^2	0.876

III.13.5. Modèle de Boyd

Le modèle de Boyd est souvent utilisé pour mieux comprendre le mécanisme de transfert de masse. Il est mieux connu sous le nom de modèle de diffusion du film de Boyd. Ce modèle suppose que les particules d'adsorbant sont sphériques et permet de distinguer la diffusion externe de la diffusion intraparticulaire. Lorsque la droite qui représente l'évolution en fonction du temps passe à l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante contrôlant le processus d'adsorption [50].

La forme non linéaire :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-Bt} \quad (14)$$

La forme linéaire :

$$-0.4977 - \ln(1 - F) = Bt \quad (15)$$

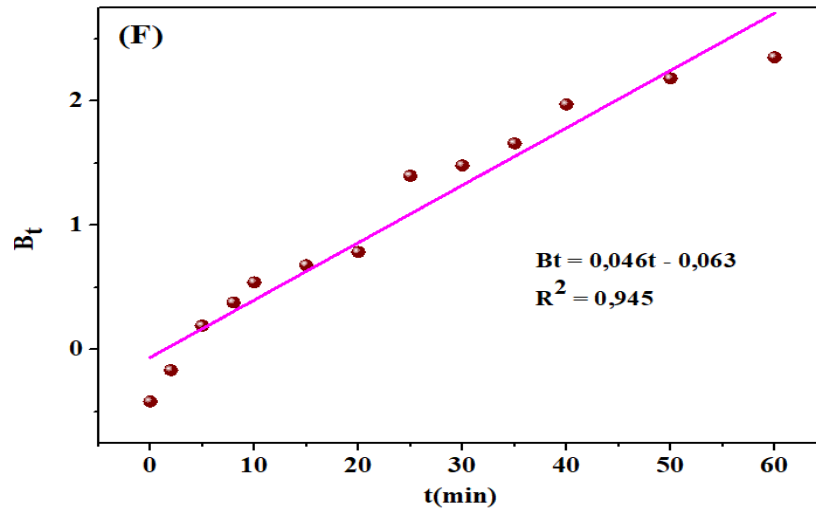


Figure III-27 : Courbe de Boyd, de l'adsorption des ions phosphates sur le coke.

Tableau III-9 : les paramètres du modèle de Boyd.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Boyd	R^2	0.945

Conclusion générale

Dans ce contexte, la présente étude a eu pour objectif principal d'étudier l'élimination des ions phosphates par adsorption sur le coke, en étudiant l'effet des différents facteurs sur le mécanisme d'adsorption.

Dans cette étude, le plan Box-Behnken (BBD) a été utilisé pour optimiser l'élimination des ions phosphates en milieu aqueux en utilisant un bain à ultrasons. L'exactitude du modèle sélectionné ayant été vérifiée, des tests ANOVA ont été effectués pour déterminer l'importance des variables indépendantes et de leurs interactions sur la fonction de réponse. L'ANOVA a montré une prédiction satisfaisante du modèle de régression de second ordre et une valeur élevée du coefficient de détermination ($R^2=99,94\%$; $R^2_{adj}=99,84\%$; $R^2_{pred}=99,83\%$ pour l'élimination des ions phosphates). L'analyse de plan d'expérience a été effectuée pour démontrer les effets essentiels et les interactions de chaque facteur pour le processus de dégradation, les diagrammes de l'effet principal ont été utilisés pour étudier l'influence de la concentration initiale de PO_4^{3-} , la masse du coke, et le pH du milieu. Les diagrammes de l'effet d'interaction principal ont été également utilisés afin d'étudier l'interaction entre les facteurs étudiés.

Selon cette étude, les principaux paramètres influençant le processus sont le pH du milieu, la concentration initiale des ions phosphates et la quantité du coke. D'après les courbes des effets individuelles, l'adsorbant (m_{ads}) et le pH du milieu (pH) sont associés aux effets significatifs les plus élevés. L'optimisation du processus indique que les conditions optimales prédites par le modèle étaient les suivantes : pH= 2, $[PO_4^{3-}] = 5\text{mg/l}$, $m_{ads}=78,78\text{mg}$, $t=30\text{ min}$ avec un rendement de 92,2952% et une désirabilité supérieure à 0,903437. L'étude démontre que la technique d'adsorption sur le coke à l'aide d'un traitement ultrasonique peut être une méthode appropriée pour améliorer l'élimination des ions phosphates, et peut être considéré comme un processus de prétraitement prometteur pour les eaux usées récalcitrants dans les matrices réelles telles que l'eau douce et l'eau de mer.

Références

- [1] G. H. F. T. T. Cristina, «The effect of clay treatment on remediation of diethylketone contaminated wastewater,» *Journal Hazardous Materials*, pp. 186 : 1241-1248., 28 February 2011.
- [2] G. C. J. M. Deronzier, Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée, Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, 2004.
- [3] C. L. A. G. A. H. R. P. D. S. a. K. W. E B Glennie, «PHOSPHATES AND ALTERNATIVE DETERGENT BUILDERS,» EU Environment Directorate, 2002.
- [4] G. Barroin, «phosphore, azote, carbone...du facteur limitant au facteur de maîtrise,» *Le Courrier de l'environnement de l'INRA n°52*, pp. 1-25, 2004.
- [5] A. R. e. B. E. H. F. El Hafiane, «Mécanismes d'élimination de l'azote et du phosphore dans un,» *Revue des sciences de l'eau*, p. 16, 2003.
- [6] S. T. L. J. P. R. Yeoman S, «The removal of phosphorus during wastewater treatment : A review,» *seince direct*, pp. Pages 183-233, 1988.
- [7] Y. L. C. L. Z. P. X. Z. C. C. Z. Z. Z. F. J. J. Z. Li, «Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash,» *J. Hazard. Materials*, pp. 374-383, 2006.
- [8] O. G.-D. J. A. E. P. M. J. P.-P. J.-R. Dunia E. Santiago, «Factorial experimental design of imazalil-containing wastewater to be treated by Fenton-based processes,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, p. 353, 2018.
- [9] Z. C. Cynthia, Les effets de la pollution par le phosphore sur la croissance,, 28/06/2017 .
- [10] D. H. /. D. IHSEN, comparaison de quatre milieux pour la culture de bactéries minéralisant le phyate, 22 JUIN 2014.
- [11] M. Z. Ibtissem, CARACTERISATION DU MINERAL DE PHOSPHATE PAR LES, 18/06/2013.

- [12] M. Youcef, Etude du pouvoir adsorbant de la goethite pour éliminer les, 25/06/2018.
- [13] M. B. FARIZA, DEPHOSPHATATION DES EAUX PAR, 18/10/2018 .
- [14] M. H. BOUCHARB, Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes, 13/12/2010 .
- [15] M. G. Salha, Etude des niveaux de concentration de l'azote et du, 2015/2016 .
- [16] M. A. Asma, Déphosphatation d'une eau usée par le chitosane, 24/06/2012.
- [17] S. L. COULIBALY, Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption, 09 Juillet 2014.
- [18] N. Julien, « Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, chercheur à l'Institut des,» *Encyclopédie de l'environnement*, 13/11/2023.
- [19] « Déphosphatation physico-chimique et biologique,» *NEDJAH Nawel*, 2016.
- [20] G. Boutheina, Etude de la rétention des phosphates par adsorption, 2019 - 2020 .
- [21] K. Meïada, flux de l'azote et du phosphore minéraux à l'embouchure d'oued seybous, 2012.
- [22] H. T. ... H. Lydia, DEPHOSPHATATION DES EAUX CHARGÉES EN PHOSPHATES, 07/07/2018.
- [23] G. C. J. M. Deronzier, Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée, Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, 2004.
- [24] M.-L. DAUMER, ANALYSE DES TRANSFORMATIONS DU PHOSPHORE, 23 Octobre 2007.
- [25] M. A. Asma, Déphosphatation d'une eau usée par le chitosane, 24/06/2012.
- [26] M. Youcef, Etude du pouvoir adsorbant de la goethite pour éliminer les, 25/06/2018.

Références

- [27] A. Bouchair, Étude du piégeage de quelques polluants de l'eau par un adsorbant de, 2019.
- [28] institut, «TRAITEMENT DES GAZ DANGEREUX CAPTÉS SUR LES LIEUX DE TRAVAIL,» p. inrs, 2005.
- [29] M. m. N. Narimane, Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de, 15 Mars 2018.
- [30] n. ennajari, «SCRIBD,» 14 03 2021. [En ligne]. Available: <https://fr.scribd.com/presentation/498681598/Presentation-Adsorption-2021-1>. [Accès le 07 12 2023].
- [31] Z. Hadjer, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux, 18 / 04 /2019.
- [32] N. CHOUIKHI, Production de biométhane à partir de, 8 décembre 2020.
- [33] a. J. J.C. Chauveau, Chassaing. Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode Taguchi, 2012.
- [34] P. TRIBOULET, NOTIONS DE BASES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES, 2008.
- [35] J. Goupy, INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPÉRIENCES, 2001.
- [36] F. Boudissa, nfluence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine, Tizi-Ouzou: chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, 2011.
- [37] M. S. G. Sado, Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR, 2000.
- [38] N. H. N. Maouche, Modélisation Optimisation du Procédé d'adsorption du Phénol dans un Réacteur Batch par les Plans D'expériences, Thèse de Doctorat en Sciences, 2012.
- [39] B. O. e. B. Imane, Optimisation des facteurs influents le processus d'adsorption de, 2022/2023.
- [40] J. GOUPY, LES PLANS D'EXPERIENCES, Revue MODULAD, 2006, 2006.

Références

- [41] M. S. G. Sado, Les plans d'expériences, de l'expérimentation à la qualité, 2^{ème} tirage, AFNOR, 1991.
- [42] B.-. B. Nadia, Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la, 2016.
- [43] J. L. GOUPY, Étude comparative de divers plans d'expériences, 1990.
- [44] M. Pillet, Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI.
- [45] N. K. Guechi Amira, Full factorial optimization of sono-Fenton degradation of crystal violet dye : Applicability for treatment of freshwater and seawater, 2020.
- [46] b. P. J. c. L. W. a. Y. X. a. X. G. a. P. V. P. c. B. V. d. B. Qieyuan Gao a, «Removal of organic pollutants in coking wastewater based on coal-based adsorbents: A pilot-scale study of static adsorption and flotation,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 9, 2021.
- [47] Y. Z. *. B. Q. Q. L. H. W. R. G. Hongqing Zhu, «Thermodynamic characteristics of methane adsorption about coking coal molecular with different sulfur components: Considering the influence of moisture contents,» *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, p. 14, 2021.
- [48] M. M. Hillel, MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION DANS LE CAS DU PHENOL ET DU BLEU DE METHYLE SUR LE CHARBON ACTIF EN GRAIN, Juin 2009.
- [49] C. DJELLOUL, EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES, 10/04/2014.
- [50] F. BENMAHDI, Etude de la dispersion d'adsorbat en milieux chimiquement hétérogènes, 2019.