



République Algérienne Démocratique et Populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des sciences et de technologie

Département de génie des procédés

THESE

Présentée par

M^{me} MEDJAHDI Malika

Pour l'obtention du

Diplôme de DOCTORAT en SCIENCES

OPTION : Génie des procédés

**Préparation d'un monolithe carboné pour l'élimination d'une
matière organique polluante**

Date de soutenance...../2016

Devant le jury

Président	BESTANI Benouda	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	HADJEL Mohamed	Pr	USTO-MB
Examineur	BENDRAOUA Abdelaziz	Pr	USTO-MB
Encadreur	BENDERDOUCHE Nouredine	Pr	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016/2017

Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement

A celle que tous les sentiments de gratitude,
de respect et de reconnaissance ne suffisent
pour récompenser ses sacrifices

A ma très chère mère Khadidja,
source d'amour, de bonheur et de douceur;

A celui qui est digne de respect et de gratitude

A mon très cher père Abdelkader, symbole de sacrifice et de courage ;

A ma sœur Hayat, mon beau frère Mohamed, mon neveu Mohamed et ma petite nièce Zahra
Tasnim ;

A mes chers oncles Khalifa, Belmehal, Youcef, et leurs familles ;
A toute la famille MEDJAHDI ;

A tous ceux que j'aime et qui ont une pensée pour moi.

Remerciements

*Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **BENDERDOUCHE Nouredine**. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, ses qualités humaines, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'il accepte mes sincères remerciements empreints de mon profond respect.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur émérite **BESTANI Benouda** qui n'a épargné aucun effort pour mener à bien ce travail, Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour ses qualités humaines, ses encouragements, son aide et les conseils qu'il m'a prodigués.*

*Que madame **REINERT Laurence** et Monsieur **DUCLAUX Laurent**, Professeurs à l'université de Savoie, trouvent ici l'expression de mes remerciements les meilleurs de m'avoir accueillie dans leur laboratoire de recherche Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, je les remercie aussi pour leur disponibilité, leur écoute, ainsi que leurs conseils. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec eux : leurs démarches scientifiques m'ont permis d'avancer et de mieux comprendre de nombreux phénomènes.*

*Je remercie également Monsieur **HADJEL Mohamed**, Professeur à l'Université d'Oran USTOMB, ainsi que Monsieur **BENDRAOUA Abdelaziz**, Professeur à l'Université d'Oran USTOMB d'avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur **BENABDELLAH Elhadj Brahim** pour son aide à me fournir tous les réactifs nécessaires.*

*Mes vifs remerciements vont à Messieurs **REFFAS Abdelbaki** et **SAHNOUN** de laboratoire de physique à l'université de M'sila, à Monsieur **DJAFFEL Ali**, et aussi à Messieurs **Stella RAMOS**, **Dominique BAILLIS** et **Philippe CHAUDET** de laboratoire de Mécanique de*

contacts et des structures INSA à l'université de Lyon I, pour leur serviabilité et leurs aides à mener bien les manipulations et les analyses qui m'étaient indispensables.

Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail, en particulier, les membres de notre laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires de l'université de Mostaganem.

*Un grand merci à mes ami(e)s, en particulier **Djamila, Fatima, Sara, Mounya, Faouzia, Nouria, Latifa, Karima, Badra, Boubakeur, Ahmed, amine** ... qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles.*

*Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail. Que cette thèse apporte la fierté méritée à ma maman adorable **Khadidja**, mon cher papa **Abdelkader** et ma chère sœur **Hayat**. Un grand merci à **DERRAS Mokhtar**, pour son soutien indéfectible. Il m'encourage souvent pour que mon souhait de progresser se réalise.*

Liste des figures

Figure 1. Structure macromoléculaire.....	06
Figure 2. Exemples de matériaux alvéolaires.....	07
Figure 3. Image 3D d'une mousse de polymère.....	07
Figure 4. Formation d'une mousse de polyuréthane.....	10
Figure 5. Principaux Isocyanates.....	11
Figure 6. Principaux Polyols.....	12
Figure 7. Principaux extenseurs de chaîne.....	13
Figure 8. Classification des mousses polyuréthanes.....	13
Figure 9. Les trois filières de traitement des effluents industriels.....	21
Figure 10. Application des technologies en fonction de la teneur en matière organique...	23
Figure 11. Formation de floccs.....	24
Figure 12. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	26
Figure 13. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	28
Figure 14. Formation de pétrole.....	39
Figure 15. Principe d'une colonne de distillation atmosphérique.....	40
Figure 16. Principales utilisations des dérivés pétroliers.....	41
Figure 17. Plage fortement polluée.....	42
Figure 18. Devenir du pétrole dans l'eau.....	44
Figure 19. Poissons morts flottants sur du pétrole.....	44
Figure 20. Hard boom.....	47
Figure 21. Sorbant boom.....	47
Figure 22. Application des produits chimiques dispersant à un déversement pétrolier....	48
Figure 23. Skimmer d'huile à disque non oléophile.....	49
Figure 24. Incinération d'un déversement de pétrole.....	50
Figure 25. Nettoyage manuel de la plage après le déversement de l'Exxon Valdez.....	51
Figure 26. Bateau à double coque.....	51
Figure 27. Schéma simplifié du montage de préparation.....	59

Figure 28. Comportement des matériaux selon le degré de mouillabilité.....	61
Figure 29. Mesure des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface.....	62
Figure 30. Dispositif expérimental pour la mesure de densité.....	64
Figure 31. Schéma de principe d'une spectroscopie FTIR.....	65
Figure 32. Diagramme de Jablonski - Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.....	66
Figure 33. Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	67
Figure 34. Présentation d'un essai mécanique en compression.....	68
Figure 35. Echantillons de mauvaise qualité de taux de charbon actif supérieur à 5,81%....	69
Figure 36. Dispositif expérimental pour l'étude de la sorption.....	69
Figure 37. Micrographies électroniques à balayage des PUs.....	71
Figure 38. Dispositif expérimental pour l'étude de la mouillabilité.....	72
Figure 39. Variation de l'angle de contact de composite PU-CAP avec l'eau en fonction de taux de CAP ajouté.....	72
Figure 40. Mesure de densité par la poussée d'Archimède en utilisant une huile végétale....	74
Figure 41. Comparaison des densités mesurées par les deux méthodes.....	75
Figure 42. Spectrophotomètre FTIR utilisée.....	77
Figure 43. Spectre IR d'une mousse polyuréthane brute (non modifiée).....	78
Figure 44. Spectre IR d'une mousse PU- 5,81% CAP.....	79
Figure 45. Spectre Raman d'une mousse Polyuréthane brute.....	81
Figure 46. Spectre Raman d'une mousse Polyuréthane modifiée par 5,81% du CAP.....	82
Figure 47. Machine de compression – décompression uniaxiale.....	83
Figure 48. Variation de la contrainte en fonction de la déformation.....	84
Figure 49. Représentation de la déformation permanente pour les trois échantillons PU-CAP.....	87
Figure 50. Représentation de module de Young en fonction de taux massique de CAP....	88
Figure 51. Représentation de la déformation et l'énergie perdue lors du premier cycle....	89
Figure 52. Représentation de différentes épaisseurs de l'échantillon sous essai.....	90
Figure 53. Taux de récupération et de résilience lors de 10 ^e cycle.....	90
Figure 54. Taux de récupération et de résilience lors de 100 ^e cycle.....	91
Figure 55. Schéma représentant les facteurs et les réponses.....	94
Figure 56. Domaine de facteur.....	94

Figure 57. Définition de l'espace expérimental.....	95
Figure 58. Niveaux des facteurs définissant des points expérimentaux dans l'espace expérimental.....	95
Figure 59. Variation de la réponse en fonction des quatre paramètres.....	103
Figure 60. Domaine expérimental.....	104
Figure 61. Droite expérimentale de la régression de Y par rapport à x.....	110
Figure 62. Représentation des valeurs observées - expériences et prédites par le modèle.....	111
Figure 63. Représentation des coefficients d'ajustement du modèle.....	113
Figure 64. Variation de la réponse (sorption) en fonction de X_2 et de X_4	115
Figure 65. Variation de la réponse (sorption) en fonction de X_2 et de X_3	117
Figure 66. Variation de la réponse (sorption) en fonction de X_1 et de X_3	118
Figure 67. Variation de la réponse (sorption) en fonction de X_1 et de X_4	120

Liste des tableaux

Tableau 1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	27
Tableau 2. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	30
Tableau 3. Différents types de pétrole et leurs caractéristiques.....	45
Tableau 4. Caractéristiques du pétrole brut de la raffinerie d'Arzew.....	57
Tableau 5. Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP) utilisé.....	59
Tableau 6. Variation de la capacité de sorption en fonction du taux massique du CAP ajouté au bout de 30 min.....	70
Tableau 7. Variation de la densité apparente en fonction du taux du CAP.....	73
Tableau 8. Résultats de la densité par la poussée d'Archimède.....	74
Tableau 9. La porosité.....	76
Tableau 10. Energie perdue lors du premier cycle pour les trois types de mousse.....	89
Tableau 11. Présentation des résultats de sorption en fonction des quatre paramètres étudiés...	102
Tableau 12. Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences).....	107
Tableau 13. Valeurs des coefficients.....	108
Tableau 14. Estimation des résidus.....	109
Tableau 15. Analyse de régression.....	112

Abstract

Nowadays, adsorption is recognized as one of the major significant separation processes amid the physical, biological, and chemical processes.

Activated carbon adsorption has been widely used for the purification of water and wastewater and for the treatment of numerous environmental problems. In this work, polyurethane (PU) foam-activated carbon composites were synthesized, by mixing of a number of well-defined ingredients such as, polyol and toluene diisocyanate, to produce a flexible foam of alveolar structure after polymerization reactions, and were characterized by several techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), wettability analysis, Density (geometric measurement and measured by the Archimedes principle), Porosity, spectroscopic analysis (Infrared and Raman) and mechanical analysis (compression - decompression cycle).

The synthesized composite was used to remove crude oil, which is a source of environmental issues. The prepared monolith enabled the recovery of 96% of sorbed crude oil from the sorbent material by simple compressive force. This will allow repetitive use of the spongy material thus prepared, which may be very helpful for local economies. The use of a model whose validity attained 0.81 helped us avoid tedious and costly experiments, by using the design of experiments method.

Keywords: PU foams; Activated carbon; Modeling; Sorption; Crude oil; Design of Experiments

Résumé

De nos jours, l'adsorption est reconnue comme l'un des principaux procédés de séparation significative pour plusieurs processus physiques, biologiques et chimiques.

L'adsorption sur charbon actif a été largement utilisée pour l'épuration des eaux et des eaux usées et pour le traitement de nombreux problèmes environnementaux. Dans ce travail, des composites polyuréthane (PU) - charbon actif pulvérulent ont été synthétisés par mélange d'un certain nombre d'ingrédients bien définis, tels que le polyol et le diisocyanate de toluène, afin de produire une mousse souple de structure alvéolaire après des réactions de polymérisation et ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de la mouillabilité, la densité (mesure géométrique et mesurée par le principe

d'Archimède), la porosité, l'analyse spectroscopique (infrarouge et Raman) et l'analyse mécanique (compression - décompression cycle).

Les composites synthétisés ont été utilisés pour éliminer le pétrole brut. Ce dernier représente une source de problèmes environnementaux très sérieux. Le monolithe préparé a permis la récupération de 96% du pétrole brut sorbé à partir du matériau préparé par l'exercice d'une simple force de compression. Cela permettra une utilisation répétitive de la mousse ainsi préparée, qui peut être très utile pour les économies locales. L'utilisation d'un modèle de plan d'expériences dont la validité a atteint 0,81 nous a aidés à éviter des expériences fastidieuses et coûteuses, en utilisant la méthode du plan d'expériences.

Mots clés : Mousses PU, Charbon actif, Modélisation, Sorption, Pétrole brut, Plan d'expériences

ملخص

في الوقت الحاضر، تعتبر عملية الامتزاز واحدة من العمليات الرئيسية للفصل بشكل ملحوظ من بين جميع العمليات الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية المستخدمة والمعروفة.

استخدم الكربون المنشط على نطاق واسع في عملية امتزاز لتنقية المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي ولكثير من المشاكل البيئية. في هذا العمل، مركب البولي يوريثان (PU) - بودرة الكربون المنشط صنع عن طريق مزج عدد من المكونات الواضحة المعالم، مثال البوليول والتولوين الذي إيزوسيانات، الذي أدى إلى إنتاج بنية أسفنجية مرنة وقد اتسمت ببنية فراغية بعد تفاعلات البلمرة، المركب المحصل عليه خضع لعدة تحاليل نذكر على سبيل المثال، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، تحليل الاماهة، كثافة (قياس الهندسي ويقاس مبدأ أرخميدس)، المسامية، التحليل الطيفي (الأشعة تحت الحمراء ورامان) والتحليل الميكانيكي (دورة ضغط - إرخاء).

تم استخدام المركب لإزالة النفط الخام الموجود في الماء، الذي أصبح احد مصادر المشاكل البيئية. هذه المركب ساعدنا باسترداد 96% من النفط الخام الموجود فيه بواسطة قوة ضاغطة بسيطة ما سيمكننا من الاستخدام المتكرر لهذه المواد الأسفنجية والتي يمكن أن تكون مفيدة جدا بالنسبة للاقتصاديات المحلية. باستخدام نموذج ذو فعالية عالية وصلت إلى قيمة 0.81 ما ساعدنا في تجنب تجارب مرهقة ومكلفة، وذلك باستخدام طريقة تصميم التجارب.

كلمات افتتاحية: بولي يوريثان، كربون مفع، النمذجة، الامتصاص، بترول خام، تصميم التجارب

TABLE DES MATIERES

	PAGE
LISTE DES FIGURES.....	i
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
RESUME.....	v
INTRODUCTION GENERALE.....	01

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Mousses de polyuréthane.....	05
I.1.1 Structure d'une mousse polymère.....	07
I.1.2 Processus de la fabrication des mousses polyuréthane	07
I.1.3 Formulation et de fabrication des mousses de polyuréthane.....	08
I.1.3.1 Méthode de formulation "One shot".....	08
I.1.3.2 Méthode de formulation "Pré-polymère".....	08
I.1.3.3 Méthode de formulation "Quasi pré-polymère".....	09
I.1.3.4 Fabrication par "coulée souple".....	09
I.1.3.5 Fabrication par "moulage par injection".....	10
I.1.4 Composition.....	10
I.1.4.1 Isocyanates.....	10
I.1.4.2 Polyols	11
I.1.4.3 Extenseurs de chaînes	12
I.1.5 Types de mousse de polyuréthane.....	13
I.1.6 Propriétés de mousses de polyuréthane et champs d'applications.....	14
I.1.7 Mousse de polyuréthane pour la dépollution des eaux.....	14
I.2 Pollution et dépollution des eaux.....	14
I.2 .1 Définition de la pollution.....	15
I.2 .1.1 Pollution atmosphérique.....	15
I.2 .1 .2 Pollution de sol.....	15
I.2 .1.3 Pollution de l'eau.....	15
I.2 .2 Pollution des eaux.....	16
I.2 .2.1 Sources de pollution des eaux.....	17

I.2 .2.2 Les principaux types de pollution des eaux	17
I.2 .2.3 Principaux types de polluants des eaux.....	18
I.2.3 Pollution par les hydrocarbures et marées noires.....	20
I.2.4 Principales méthodes de traitement des eaux polluées : Dépollution.....	20
I.2 .4.1 Traitement biologique.....	22
I.2 .4.2 Traitement thermique	22
I.2 .4.3 Traitement chimique	22
I.2 .4.4 Traitement physique.....	23
I.2.5 Adsorption.....	25
I.2.5.1 Mécanisme d'adsorption.....	25
I.2.5.2 Types d'adsorption.....	26
I.2.5.3 Cinétique d'adsorption.....	27
I.2.5.4 Processus de transport dans les adsorbants.....	28
I.2.5.5 Spécificité de l'adsorption.....	29
I.2.5.6 Applications.....	32
Références bibliographiques.....	33

Chapitre II: Pollution des eaux par les hydrocarbures et impact sur l'environnement

II.1 Le pétrole.....	38
II.1.1 Provenance.....	38
II.1.2 Raffinage de pétrole.....	40
II.2 Le pétrole et L'environnement.....	41
II.2.1 Pollution directe du pétrole : Marées noires.....	41
II.2.2 La pollution indirecte du pétrole.....	45
II.2.2.1 Nettoyage : La dépollution.....	45
II.2.2.2 Méthodes Naturelles : Bioremediation.....	46
II.2.2.3 Les "booms".....	46
II.2.2.3 Les dispersants.....	47
II.2.2.4 "Skimmers".....	48
II.2.2.5. "Sorbants".....	49
II.2.2.6 L'incinération.....	50
II.2.2.7 Nettoyage des Plages	50
II.2.3 Précautions pour la réduction des fuites.....	51

Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

III.1 Préparation de l'échantillon.....	56
III.1.1 Matériels et méthodes	56
III.1.1.1 Matériels.....	56
III.1.1.2 Méthode de préparation.....	57
III.1.1.3 Synthèse de la mousse de polyuréthane – composite.....	58
III.1.2 Méthode de la sorption.....	59
III.1.3 Méthode de récupération de pétrole.....	60
III.1.4 Régénération des composites PU- CAP.....	60
III.1.5 Techniques de caractérisation du matériau préparé.....	60
III.1.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
III.1.5.2 Analyse de mouillabilité.....	61
III.1.5.3 Densité.....	62
III.1.5.4 Analyse spectroscopique : Infrarouge et Raman.....	64
III.1.5.5 Analyse mécanique : cycle compression-décompression.....	67
III.2 Résultats et discussions.....	68
III.2.1 Etude de la sorption pour un système eau-pétrole pour 30 min.....	69
III.2.2 Caractérisation	70
Références bibliographiques.....	92

Chapitre IV: Modélisation de la sorption par la MPE

IV.1 Méthodologie des plans d'expériences.....	93
IV.1.1 Espace expérimental.....	94
IV.1.2 Modélisation mathématique.....	96
IV.1.3 Analyse de la variance	99
IV.2 Résultats et discussion.....	102
IV.2.1 Présentation des résultats.....	102
IV.2.1.1 Etude paramétrique de la sorption du pétrole par des composites PU-CAP.....	104
IV.2.1.2 domaine expérimental.....	104

IV.2.1.2 Discussion des Résultats.....	106
IV.2.1. 3 Modélisation – évaluation des effets des paramètres.....	106
IV.2.1.4 Analyse de la variance.....	111
IV.2.2 Analyse graphique des résultats.....	113
IV.2.2.1 Analyse de la réponse (absorption) en fonction simultanée de l'agitation et de la masse volumique.....	114
IV.2.2.2 Analyse de la réponse (absorption) en fonction simultanée de l'agitation et de pourcentage du charbon actif.....	116
IV.2.2.3 Analyse de la réponse (absorption) en fonction simultanée de temps et du pourcentage du charbon actif.....	117
IV.2.2.4 Analyse de la réponse (absorption) en fonction simultanée de temps et de la masse volumique R0.....	119
Références bibliographiques	122
CONCLUSION GENERALE.....	123
ANNEXES.....	126



INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

Les dernières décennies ont vu émerger une prise de conscience des problèmes environnementaux aux échelles locales et régionales (pollution de l'air urbain et de l'environnement industriel, pollution des eaux et des sols jusqu'à l'échelle planétaire (augmentation des teneurs en gaz à effet de serre dans la haute atmosphère). La question du réchauffement global par les gaz à effet de serre est posée et en dépit des incertitudes scientifiques qui subsistent quant au niveau de leur contribution et des effets prévisibles à moyen terme, il a été décidé par de nombreux pays (protocole de Kyoto) d'engager, au nom du principe de précaution, des efforts considérables pour en réduire les émissions, en particulier celles de dioxyde de carbone générées par la combustion des combustibles fossiles que sont le pétrole, le gaz naturel et le charbon, produits et consommés annuellement de nos jours à hauteur de 3,5 milliards, 2,5 milliards et 2 milliards de tonnes respectivement [1], pour une grande part dans les centrales électriques, les fours et chaudières industrielles, les installations de chauffage domestique et le transport, selon la source d'énergie.

La croissance inéluctable des besoins énergétiques de la planète fera que le pétrole, dont les réserves prouvées s'élèvent à plus de 140 milliards de tonnes (sans compter les réserves probables), restera une source d'énergie importante pour les 50 ans à venir. C'est bien dans cette perspective que le concept de développement durable a fait son chemin [1, 2].

La question relative à la qualité des eaux de toutes natures et des sols s'est trouvée posée bien avant celle du réchauffement climatique et reste une préoccupation constante. Ces milieux sont des ressources essentielles à la vie, en général (biodiversité) et aux sociétés humaines, en particulier (alimentation en eau potable et autres usages, sols agricoles et urbains), dont il faut protéger la qualité en prévenant les pollutions de toutes natures et en restaurant si nécessaire les compartiments pollués, sans nuire de façon excessive au développement économique. On trouve dans ces notions toutes les ambiguïtés qui génèrent des positions extrêmes : celles, maximalistes, de certaines tendances écologistes et celles, minimalistes, de certains groupes d'influence industriels. Les substances susceptibles de contaminer les eaux et les sols sont extrêmement nombreuses et diverses en raison des activités humaines multiples qui peuvent en être la source, mais l'attention est plus particulièrement portée, selon qu'on s'intéresse aux sols et aux eaux continentales ou au milieu marin, sur les engrais, les pesticides et herbicides, les dioxines, les

métaux lourds, et les hydrocarbures et certains produits pétrochimiques de grande consommation tels que les solvants chlorés, sans oublier les substances radioactives. Il n'y a guère de sens à établir une hiérarchie dans le caractère polluant de ces substances, tant elles diffèrent par leur comportement dans les milieux physiques, par leurs effets biologiques et par les quantités susceptibles de contaminer ces milieux sous forme diffuse ou localement massive. Si la toxicologie moderne est infiniment plus nuancée et plus fine, bien qu'encore loin de la perfection dans ses prévisions, il reste que les hydrocarbures occupent une position particulière en raison de la toxicité et de l'effet cancérigène de certains d'entre eux, équivalents à celles d'autres substances mais potentiellement exacerbés en raison des quantités importantes susceptibles d'être introduites dans l'environnement. C'est lié aux volumes considérables de pétroles bruts extraits et transportés puis transformés en produits raffinés légers et lourds, ainsi qu'en produits issus de la pétrochimie, eux-mêmes transportés, stockés, distribués et utilisés, sans oublier les pollutions historiques dues aux résidus de distillation de la houille, pratiquée pendant des décennies pour produire le gaz de ville, qu'on trouve encore enfouis dans les sols des anciennes usines à gaz et cokeries sous forme de goudrons à fortes teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques [1-3].

Les hydrocarbures déchargés dans la nature et les écosystèmes aquatiques peuvent causer des problèmes écologiques et environnementaux sérieux. Plusieurs procédures, dont les techniques biologiques comme les membranes bioréacteurs, chimiques telles que l'osmose inverse et physiques comme la séparation par gravité [4], l'ultrafiltration et la microfiltration sont développées pour l'élimination des matières organiques polluantes dans les eaux contaminées [5].

Grace à sa structure alvéolaire de cellules ouvertes, à sa basse densité, à sa grande porosité, et à sa surface spécifique appréciable, les mousses polyuréthane présentent un bon précurseur pour le développement de substrat d'adsorption. Le charbon actif est un des additifs qui peuvent conférer des propriétés avantageuses aux mousses PU utilisables dans le traitement de polluants.

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux abondants, c'est le cas des mousses polyuréthane.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des mousses de polyuréthane par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par la mise en œuvre facile, le coût d'investissement et l'importance des surfaces qu'elles développent.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la sorption de pétrole par des mousses de polyuréthane à l'état brut et modifiées par le charbon actif pulvérulent, ainsi que d'étudier l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur cette sorption.

Le présent travail est entamé par une introduction générale et est constitué de quatre chapitres:

➤ Le premier est consacré à une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur les mousses de polyuréthane, la pollution et la dépollution de l'eau,

➤ Le deuxième chapitre sert à présenter la pollution par les hydrocarbures et son impact sur l'environnement,

➤ Le troisième chapitre concerne la préparation de la mousse PU au laboratoire et la modification en vue d'obtenir un sorbant performant. Lors de plusieurs formulations de l'ensemble d'ingrédients tels que le polyol et l'isocyanate avec du charbon actif pulvérulent, des mousses de bonne structure alvéolaire, de cellules ouvertes et de bonnes propriétés mécaniques tels que la résistance à l'effritement et à la compressibilité ont été élaborées. Une quantité encourageante de pétrole brut de provenance de Hassi Messaoud (Sahara algérien) a été absorbée par les échantillons préparés. Des mousses polyuréthanes brutes et modifiées ont été synthétisées et caractérisées par la microscopie électronique à balayage, la mouillabilité, la mesure de densité réelle, la porosité, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et Raman, et par l'analyse mécanique.

➤ Le quatrième chapitre a été consacré à la modélisation de la capacité de sorption de pétrole par les mousses préparées, en utilisant une méthode pratique largement utilisée dans les domaines scientifiques. C'est la méthode des plans d'expérience. Elle permet d'adopter une démarche formelle pour réaliser des essais qui évitent les coûteux inconvénients d'une stratégie de tâtonnement.

Cette étude de modélisation permet la représentation mathématique et graphique des résultats expérimentaux afin de déterminer les zones d'intérêt. Elle permet d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire la corrélation entre tous les paramètres mis en jeu, et les optimisés.

Le travail est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

[1] <http://www.planete-energies.com>

[2] <http://www.wikipedia.org>

[3] Union Pétrolière. 2003, Le monde du pétrole – série de publications de l'Union Pétrolière, Pétrole: origine, production et traitement, Löwenstrasse 25, 8001 Zurich.

[4] Petroleum Communication Foundation, Canada's crude oil resources. 2001, Centre canadien d'information sur l'énergie.

[5] F. Rouessac, C. Rouessac. 1996, Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Ed. DUNOD.

A decorative horizontal banner with a light blue gradient and rounded ends. It features intricate, dark blue scrollwork and floral patterns at both the top-left and bottom-right corners. The text 'CHAPITRE I' is centered within the banner in a dark blue, elegant serif font.

CHAPITRE I

Etat de l'art

Ce premier chapitre « Etat de l'art » présente une analyse de la bibliographie. Il est divisé en deux parties principales:

- Une partie intitulée « Mousses polyuréthane ». Cette partie présente le matériau en termes de structure, composition, processus de fabrication, types et propriétés.
- Une deuxième partie intitulée « Pollution et dépollution des eaux ». C'est une synthèse bibliographique des travaux portant sur l'étude de ces deux phénomènes.

I.1 Mousses de polyuréthane

Les polyuréthanes (PU) occupent une place à part dans l'industrie des matières plastiques en raison de leur grande diversité :

- Diversité de structure : ils peuvent être linéaires, segmentés (ce sont les thermoplastiques) ou réticulés ;

- Diversité de composition chimique : outre les groupements uréthane, ces polymères contiennent en quantité parfois importante des groupes ester, éther, urée (isocyanate + amine = urée) , biuret (isocyanate + urée = biuret : $C_2H_5N_3O_2$), allophanate (isocyanate + uréthane = allophanates), etc...

Grâce à cette diversité, il est possible de préparer toute une gamme de polymères aux propriétés très différentes touchant de nombreuses industries (caoutchouc, peintures et vernis, matières plastiques) et pouvant être mis en œuvre par les principaux procédés pour les matières synthétiques.

Les polyuréthanes (segmentés, linéaires ou réticulés) (SPU) sont généralement préparés à partir de deux composants essentiels et autres comme extenseurs de chaîne...etc.

- un polyol
- un polyisocyanate

Diverses transitions thermiques peuvent être mises en évidence dans les PU et proviennent de l'incompatibilité thermodynamique entre les segments souples (le polyol) et les segments rigides qui constituent ces matériaux. Les blocs souples et rigides étant liés chimiquement, l'immiscibilité conduit à une microséparation de phases et à la formation de domaines riches en segments rigides. Ces domaines rigides sont généralement dispersés dans une matrice riche en segments souples à l'état caoutchoutique et peuvent s'organiser et éventuellement cristalliser. C'est ce phénomène, associé à une température de transition vitreuse de la phase souple

inférieure à la température ambiante, qui confère leur nature élastomère à ces polyuréthanes. Si tous les réactifs sont linéaires, ces matériaux sont appelés polyuréthanes thermoplastiques (TPU). Si un réactif est trifonctionnel et en quantité suffisante, le matériau formé n'est plus linéaire mais devient un réseau covalent. La différence entre la structure macromoléculaire d'un polyuréthane thermoplastique et celle d'un polyuréthane thermodurcissable est illustrée sur la Figure 1.

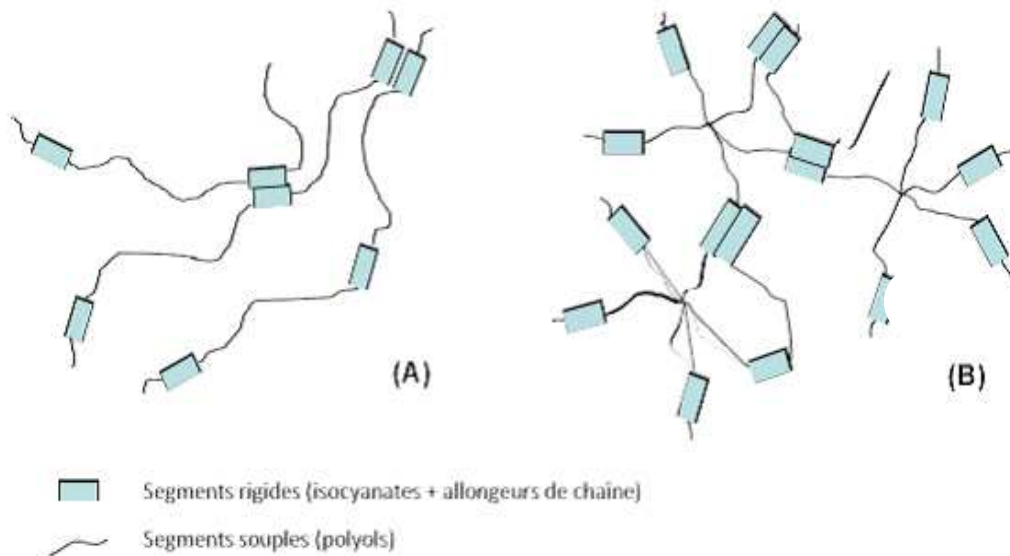


Figure 1. Structure macromoléculaire (A) d'un polyuréthane thermoplastique et (B) d'un polyuréthane thermodurcissable [1].

La microséparation de phases conduit à des hétérogénéités de tailles différentes. La taille des domaines de la phase minoritaire est de l'ordre de 10 nm. Les PU possèdent donc une morphologie très complexe du fait de la distribution de taille des blocs souples et rigides, et de la composition variable des domaines.

Il semble par conséquent évident que les propriétés physiques des PU ne seront pas seulement déterminées par la structure chimique des constituants (la formulation), mais aussi par le degré de séparation de phases entre les domaines rigides et souples, dépendant également de la thermique et de la cinétique. Ces deux paramètres sont bien étroitement liés et un changement de la structure chimique modifie inexorablement le degré de miscibilité des phases.

I.1.1 Structure d'une mousse polymère

La mousse de polymère est une phase solide d'un polymère alvéolaire dont la géométrie cellulaire peut être donnée par une structure en nids d'abeilles arrangés suivant deux dimensions ou par une structure formée par des cellules polyédriques arrangées suivant trois dimensions, selon la figure 2 [1-2].

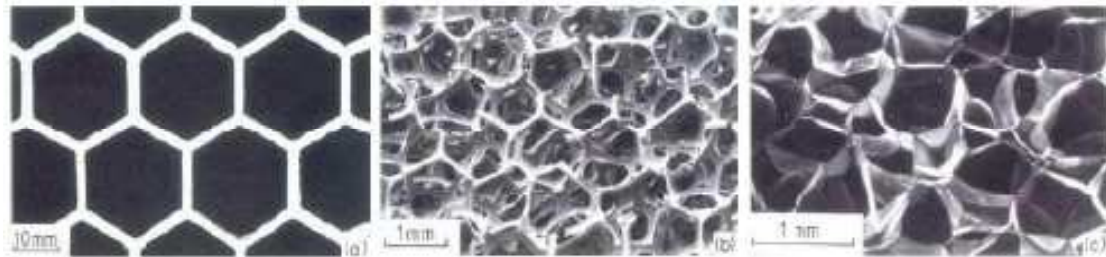


Figure 2. Exemples de matériaux alvéolaires : (a) une structure en nids d'abeilles en 2D, (b) une mousse à cellules ouvertes en 3D, (c) une mousse à cellules fermées en 3D [1-2].

La structure d'un polymère alvéolaire est ainsi constituée d'une matrice polymère, dit squelette, contournée par des cavités fluides dites alvéoles ou cellules. Il faut que la matrice polymère soit constituée généralement de supports peu rigides et des parois comme le montre la figure 3.

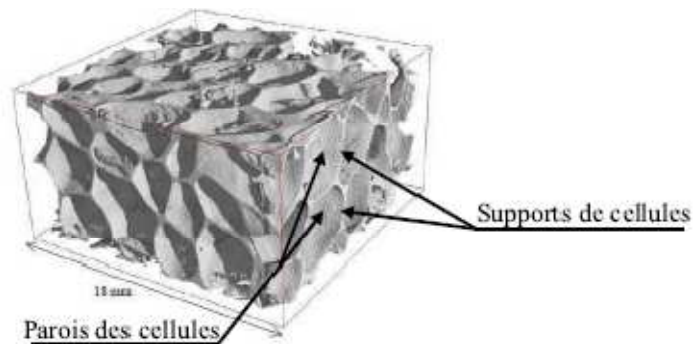
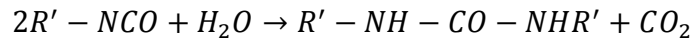
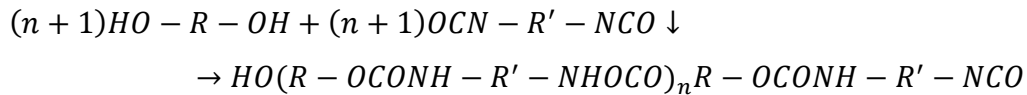


Figure 3. Image 3D d'une mousse de polymère [3].

I.1.2 Processus de la fabrication des mousses polyuréthane

La mousse de polyuréthane est obtenue généralement suite au mélange d'une matrice polymère constituée de polyols tels que le polyéther, de catalyseurs tels que l'octale d'étain et un surfactant tel que la silicone avec un isocyanate et de l'eau.

L'isocyanate réagit d'une part avec le polyol pour former l'uréthane et d'autre part avec l'eau pour former le dioxyde de carbone. La quantité d'eau introduite permet d'ajuster la densité finale de la mousse de polyuréthane [3].



I.1.3 Formulation et de fabrication des mousses de polyuréthane

La formulation d'une mousse en polyuréthane peut être réalisée suivant trois principales méthodes : la méthode "One shot", la méthode "Pré-polymère" et la méthode "Quasi pré-polymère". Par la suite, la mise en forme de la résine obtenue peut être réalisée selon deux techniques : la fabrication en "coulée souple" et le "moulage par injection" [4 - 6].

I.1.3.1 Méthode de formulation "One shot"

Dans la méthode "One shot", tous les composants (polyols, isocyanates, surfactants, eau ou solvants volatils et catalyseurs) sont mélangés simultanément. Ainsi, la réaction se produit très rapidement en une seule étape. Cependant, le mélange de tous les composants au même moment peut s'avérer compliqué à réaliser à cause des réactions entre les différents composants. Il est donc préférable de réduire au maximum le nombre d'ingrédients participants à la synthèse. De plus, les réactions qui ont lieu dans la méthode "One shot" sont exothermiques et les températures sont si élevées qu'il est possible que l'intérieur des mousses obtenues soit carbonisé. Pour cette raison, les méthodes "Pré-polymère" et "Quasi pré-polymère" ont été développées.

L'avantage de la méthode "One shot" est son faible coût de production, elle est donc utilisée principalement pour la production de grands volumes de mousse de polyuréthane.

I.1.3.2 Méthode de formulation "Pré-polymère"

La méthode "Pré-polymère" consiste à faire réagir la totalité du polyol prévu dans la formulation avec un excès d'isocyanate. Les quantités des deux composants sont généralement calculées pour avoir deux terminaisons isocyanate pour chaque terminaison polyol. Les deux composants réagissent entre eux pour produire un prépolymère avec des terminaisons isocyanate.

Le produit résultant est un pré-polymère comportant de 1 à 15 % de groupements isocyanate libres. C'est seulement après la réalisation du pré-polymère, qui contient déjà la totalité du polyol et de l'isocyanate, que les agents moussants, les catalyseurs et les additifs sont ajoutés.

Cette méthode de préparation est la plus courante dans l'industrie des mousses de polyuréthane. En effet, elle permet de contrôler facilement les propriétés physicochimiques du polymère final en faisant varier les quantités des composants ajoutés au pré-polymère.

Cette méthode qui permet une bonne formation initiale des nodules de réticulation confère une bonne régularité structurale.

I.1.3.3 Méthode de formulation "Quasi pré-polymère"

Dans la méthode "Quasi pré-polymère", seule une partie du polyol prévu dans la formulation du polyuréthane est utilisée dans la première réaction avec la totalité de l'isocyanate. Comme pour la méthode précédente, le pré-polymère qui se forme est constitué par des chaînes avec des terminaisons isocyanate. L'expansion est ensuite provoquée par addition du polyol restant déjà mélangé aux catalyseurs, aux additifs et aux agents moussants.

I.1.3.4 Fabrication par "coulée souple"

La "coulée souple" est un des procédés de fabrication industrielle des mousses polyuréthanes. Ce procédé continu vise à fabriquer de grands blocs de mousse. Il est utilisé pour la production de mousses souples comme pour la production de mousses rigides. Le mélange liquide, dont l'expansion débute très vite, est déposé en continu par une tête de coulée sur une bande transporteuse. La bande de mousse peut facilement atteindre rapidement plusieurs mètres de largeur et de hauteur tout en conservant une assez bonne homogénéité de la densité et de la taille des cellules. Tout au long de la coulée, la bande de mousse est entraînée, à une vitesse de plusieurs mètres par minute, avant d'être découpée en blocs. Les blocs sont ensuite stockés pendant environ 24 heures, temps nécessaire au polyuréthane pour achever sa polymérisation et appelé temps de mûrissement. Après la période de mûrissement, les blocs de mousse sont, soit découpés de nouveau en blocs plus petits, soit découpés en feuilles et conditionnés en rouleaux. Ce procédé qui demande un gros équipement initial et beaucoup d'espace est utilisé pour la production de matelas, coussins, oreillers, matériaux d'emballage, éponges et panneaux d'isolation.

I.1.3.5 Fabrication par "moulage par injection"

À la différence de la "coulée souple", le procédé par injection est un procédé séquentiel : ouverture du moule, injection, fermeture du moule, expansion, démoulage.

Il est employé pour la fabrication de petites pièces ou de pièces avec des géométries bien spécifiques ou complexes. Une quantité bien déterminée de la résine obtenue est déposée par une tête d'injection dans le fond du moule. L'expansion du mélange débute très rapidement, elle est contrôlée et limitée au volume du moule. Des événements doivent être placés sur le moule afin de permettre à l'air initialement présent dans le moule de s'en échapper. Les mousses sont démoulées dès que le polyuréthane a une tenue mécanique suffisante. Les blocs sont ensuite stockés pour le mûrissement pendant environ 24 heures. Les coûts de production associés à ce procédé sont moins élevés que les coûts d'une fabrication en "coulée souple". En revanche, le principal défaut observé est l'obtention d'une microstructure cellulaire moins homogène que celle obtenue par "coulée souple". La figure 4 représente les étapes typiques de l'évolution de la formation d'une mousse polyuréthane.

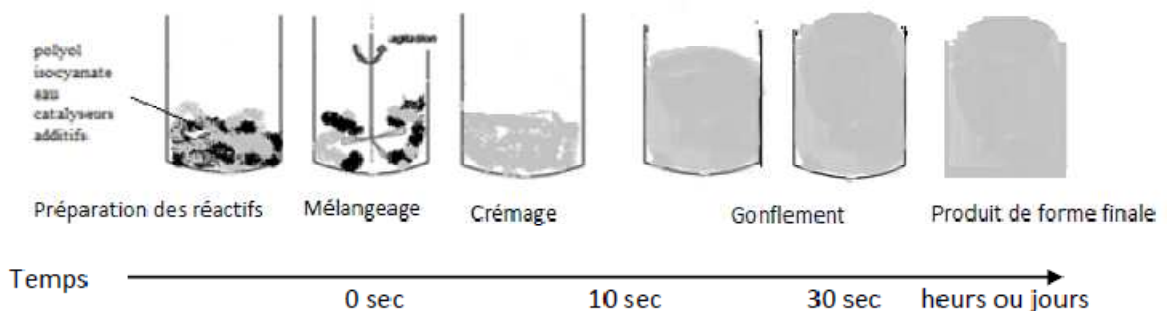


Figure 4. Formation d'une mousse de polyuréthane [7].

I.1.4 Composition

I.1.4.1 Isocyanates

Les isocyanates sont des molécules nécessaires à la formation de fonctions uréthane. Ces molécules peuvent être aromatiques (TDI : Toluène diisocyanate, NDI : Naphtalène-1,5-diisocyanate, MDI : 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate)...), aliphatiques (HDI : 1,6-hexaméthylène diisocyanate ...) ou cycloaliphatiques (HMDI : 4,4' (ou 2,4')-

méthylènebis(cyclohexyl isocyanate)...) de fonctionnalité 2 (on parle de diisocyanate) ou supérieure à 2 (on parle alors de polyisocyanate), comme le montre la figure 5.

Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les aliphatiques. Ces derniers sont plus particulièrement utilisés pour des revêtements résistants à la lumière. [8].

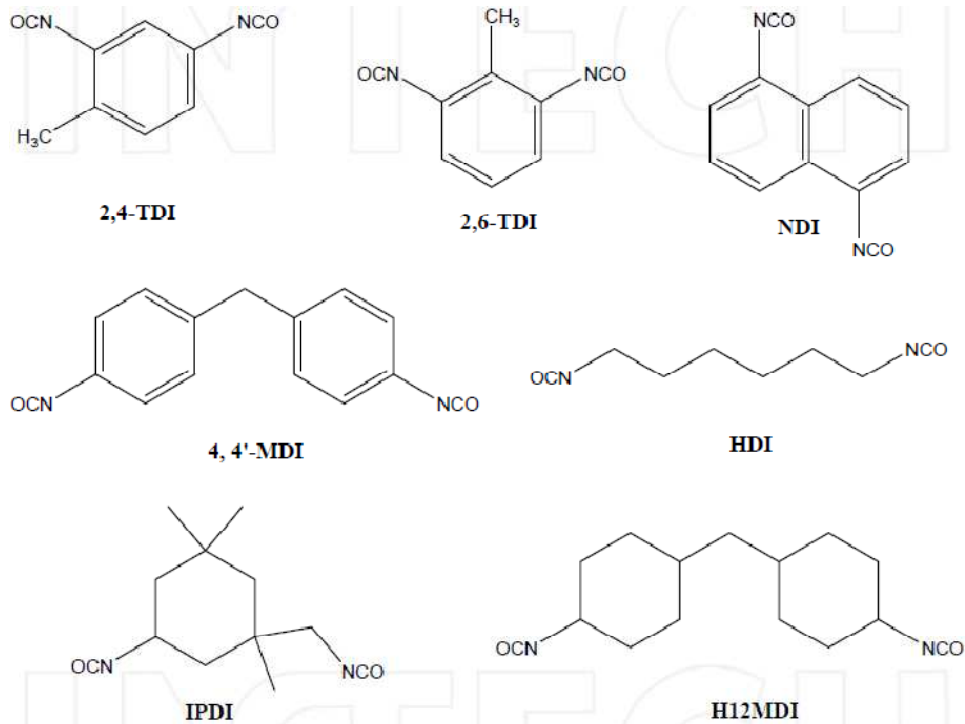


Figure 5. Principaux Isocyanates.

I.1.4.2 Polyols

Les composés contenant plusieurs fonctions hydroxyle par molécule sont, en plus des isocyanates, les constituants essentiels pour la formation de matériaux polyuréthanes. Les polyols de forte masse les plus utilisés appartiennent généralement à deux types principaux : les polyesters et les polyéthers. On trouve plus rarement et pour des applications spécifiques d'autres polyols : polycarbonates, polybutadiènes, polyols dérivés d'acides gras.

Ces oligomères se caractérisent par différents paramètres :

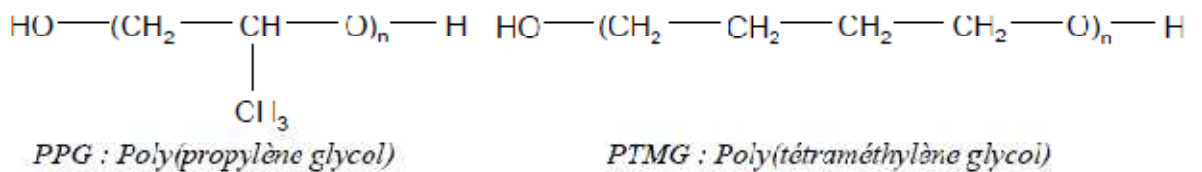
- l'indice d'hydroxyle se définit comme le nombre de moles de fonctions OH par kilogramme multiplié par 56,1 (nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation de l'acide acétique qui se combine par estérification à la totalité des fonctions OH d'un gramme d'oligomère).

- la masse molaire de l'oligomère (entre 500 et 8000 g/mol).

- la fonctionnalité en hydroxyle. Un oligomère terminé par deux fonctions hydroxyle est appelé macroglycol ou macrodiol. Dès que la fonctionnalité est supérieure à 2, on parle de polyol.

Les fameux polyols existés sont présentés dans la figure 6.

Polyéthers



Polyesters

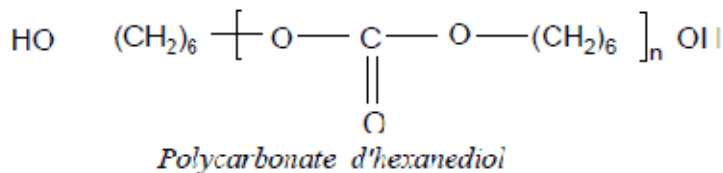
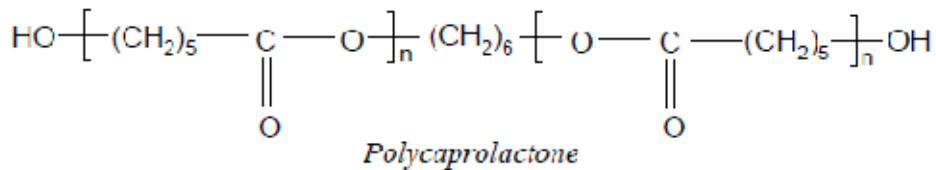
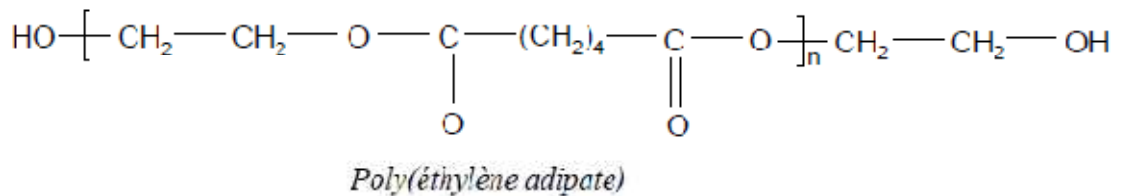


Figure 6. Principaux Polyols.

I.1.4.3 Extenseurs de chaînes

Ce sont des composés réticulants diols ou diamines, de nature aliphatique ou aromatique (Figure 7). Généralement, les extenseurs de chaînes aliphatiques donnent des matériaux plus souples que leurs homologues aromatiques. Ils réagissent avec l'isocyanate pour donner des liaisons qui relient les segments entre eux et apportent une plus grande stabilité du réseau. Dans le cas des diamines, l'azote joue également un rôle catalytique. Ces produits à forte teneur en fonctions réactives consomment beaucoup d'isocyanates et sont souvent très hygroscopiques. Leur emploi doit donc être maîtrisé.

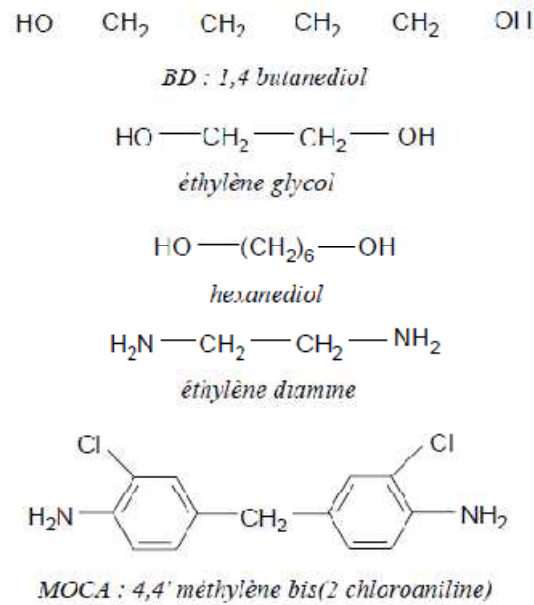


Figure 7. Principaux extenseurs de chaîne.

I.1.5 Types de mousse de polyuréthane

Il existe plusieurs types de mousse de polyuréthane qui sont classés selon différents critères (figure 8).

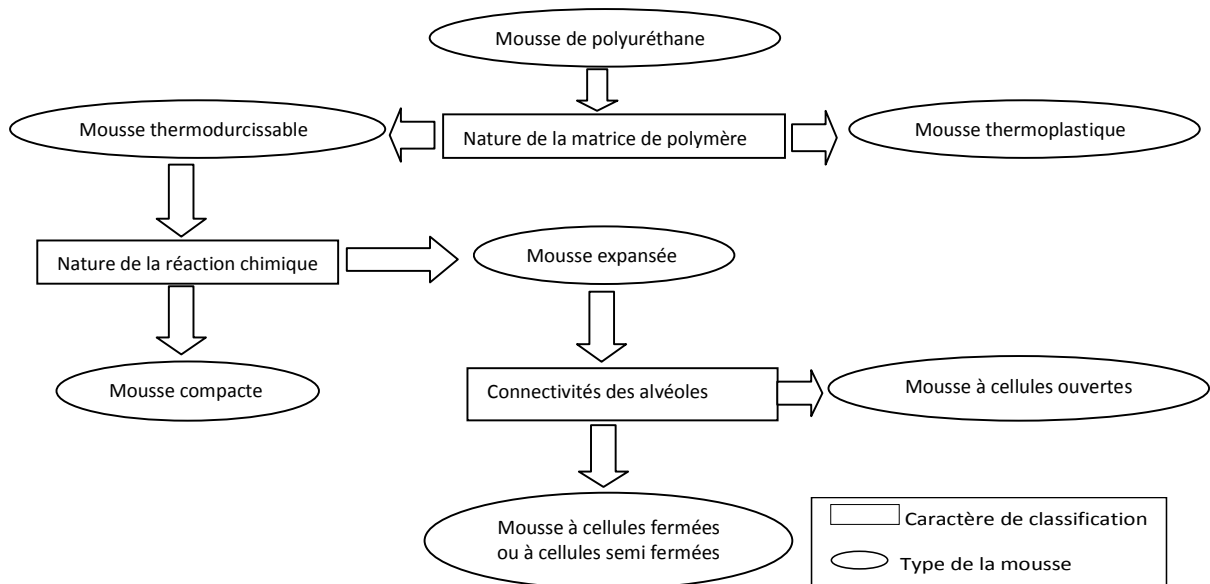


Figure 8. Classification des mousses polyuréthanes.

I.1.6 Propriétés de mousses de polyuréthane et champs d'applications

Les mousses PU sont caractérisées par un spectre de propriétés complexes et intéressantes [1]. La propriété dominante est la faible densité qui ne dépasse généralement pas 80 kg/m^3 pour les mousses souples.

La mousse de polyuréthane est couramment utilisée pour alléger et remplir les vides des structures métalliques. Elle présente également une excellente isolation thermique et acoustique, une forte absorption des liquides et une diffusion complexe de la lumière. D'un point de vue mécanique, elle est caractérisée par un bon pouvoir d'absorption de l'énergie de déformation et des chocs. En conséquence, grâce à ce spectre de propriétés vaste, la mousse de polyuréthane est utilisée dans de nombreuses applications thermique et/ou acoustique, des bâtiments, et pour le confort. Récemment, les mousses de polyuréthane ont été utilisées sous une forme modifiée pour la dépollution des eaux.

I.1.7 Mousse de polyuréthane pour la dépollution des eaux

De nouveaux adsorbants ont été développés pour le traitement d'épuration des eaux tels que les polymères composites ; Plusieurs études ont été menées pour déterminer la capacité des mousses PU ou des mousses PU-composite (argile, nano-composites, et charbon actif) à sorber des matières par exemple: la sorption des traces métallique [9], l'azote et le toluène [10] par les mousses PU, la sorption de pétrole par les mousses PU oléophiles [11] modifiées hydrophobiquement [12] et modifiées par les nanoargiles [13],etc.

I.2 Pollution et dépollution des eaux

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant aux polluants de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau. Le public utilise de plus en plus des matières qui polluent nos sources d'eau potable. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau au-delà de sa capacité à les détruire sont considérées comme de la pollution.

I.2 .1 Définition de la pollution

La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte qui affecte et modifie parfois de façon durable la santé humaine, la qualité des écosystèmes et la biodiversité aquatique ou terrestre. On considère ainsi une pollution lorsqu'un écosystème ne peut pas ou plus dégrader les substances introduites dans son milieu. Par conséquent, le seuil critique de sa capacité à éliminer naturellement les substances est dépassé : l'équilibre de l'écosystème est dit brisé.

On distingue trois types de pollution : la pollution atmosphérique, la pollution des sols, et la pollution des eaux.

I.2 .1.1 Pollution atmosphérique

la pollution atmosphérique, et selon la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (1996), est définie comme : "l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives".

Cette pollution est la résultante de multiples facteurs qui caractérisent la civilisation contemporaine : croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, métallurgiques et chimiques, de la circulation routière et aérienne, des déchets industriels, etc. ;

I.2 .1 .2 Pollution de sol

Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluants susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques de l'écosystème constitué par le sol.

I.2 .1.3 Pollution de l'eau

Cette pollution est sans doute aussi ancienne que la sédentarisation de l'humanité et sa première industrie (drainage acide localement millénaires, contamination des mares, puits, etc.)

I.2 .2 Pollution des eaux

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se manifestent principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, on peut citer en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O₂ dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.

- Une présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [14].

- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [15]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire le phosphore sous forme de phosphate, ainsi que l'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), le carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [16].

- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

- Une présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent aux sources diverses. L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [17].

I.2 .2.1 Sources de pollution des eaux

Rappelons que la pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle connaît trois principales sources qui sont [18] :

Les rejets urbains : résultant de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines,

Les rejets agricoles résultant de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques sur les sols (engrais, pesticides), des activités maraîchères et des élevages,

Les rejets industriels : les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [19-20].

I.2 .2.2 Les principaux types de pollution des eaux

I.2 .2.2.1 La pollution naturelle

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine.

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épandements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [21].

I.2 .2.2.2 La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [22].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie).
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir [23].

I.2 .2.3 Principaux types de polluants des eaux

L'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de plusieurs paramètres :

I.2 .2.3.1 Température et pH

La température est un paramètre important surtout pour les eaux usées industrielles (principalement les industries agro-alimentaires, les centrales nucléaires...) qui produisent des eaux chaudes. L'émission d'une eau propre mais chaude dans un milieu naturel peut créer une pollution.

Les modifications de température de pH, perturbent le développement normal de la faune et de la flore.

I.2 .2.3.2 Matières organiques

Les rejets contenant des substances organiques sont à l'origine d'une surconsommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur et peuvent, s'ils sont trop abondants, entraîner la

mortalité des poissons par asphyxie. La pollution par les matières organiques présente également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

I.2 .2.3.3 Matières en suspension

Par leur effet obscurcissant, les matières en suspension présentes dans les eaux diminuent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau. Les organismes vivants peuvent alors manquer d'oxygène. Par ailleurs, les matières en suspension donnent aux rivières un aspect sale et trouble et peuvent gêner les poissons ou entraîner leur mortalité par bouchage des branchies.

I.2 .2.3.4 Matières toxiques

Certaines substances présentes dans les rejets industriels peuvent, même à dose infinitésimale, être dangereuses pour le milieu aquatique et pour l'homme (en cas de baignade ou d'ingestion).

I.2 .2.3.5 Matières azotées et phosphorées

Une augmentation de la pollution par une matière azotée entraîne, d'une manière générale, une croissance excessive des algues et plantes dans le milieu récepteur et une consommation supplémentaire de l'oxygène dissous, d'où une dégradation du milieu aquatique (phénomène d'eutrophisation). Elle a également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Le phosphore est lui aussi l'un des facteurs de la prolifération d'algues [24].

I.2 .2.3.6 Matières microbiologiques

Elles correspondent à la présence dans l'eau de germes pathogènes pour l'homme ou pour la faune aquatique.

Ces différentes matières polluantes peuvent être liées : une pollution azotée ou phosphorée entraîne une pollution organique par eutrophisation, ce qui génère des particules organiques et peut être toxique.

Ceci conduit à la modification de l'équilibre des écosystèmes, et à l'apparition des maladies liées à la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques..

I.2.3 Pollution par les hydrocarbures et marées noires

La gestion des marées noires et celle des pollutions de sols et d'aquifères par des hydrocarbures relèvent en fin de compte de la même approche globale basée sur l'évaluation de l'impact et des risques potentiels sur l'environnement local et sur la santé humaine. Il en résulte qu'en termes de dépollution, on parle plutôt de réhabilitation des milieux puisque l'objectif n'est pas forcément, pour des raisons techniques et économiques, de restaurer l'état de ces milieux d'avant la pollution mais plutôt de limiter l'impact d'une pollution en évaluant ses risques.

Pour ce qui concerne le milieu marin, les sources de pollutions chroniques et massives par des hydrocarbures d'origine pétrolière sont multiples :

- Rejets industriels réglementés (raffineries, plates-formes marines, autres industries),
- Ruissellement d'eaux urbaines et égouts,
- Fuites et déversements accidentels d'oléoducs et d'installations côtières et fluviales,
- Rejets opérationnels autorisés et illicites des navires-citernes (« tankers ») et des autres navires de commerce,
- Déversements accidentels de navires-citernes (cargaisons de pétrole brut ou de produits pétroliers, fiouls de soute) et d'autres navires (fiouls de soute),
- Fuites de fioul de soute des épaves de navires coulés,
- Suintements naturels de gisements de pétrole,
- Retombées atmosphériques.

Plusieurs évaluations des sources d'hydrocarbures entrant dans le milieu marin ont été effectuées depuis une trentaine d'années.

I.2.4 Principales méthodes de traitement des eaux polluées : Dépollution

Les effluents sortant d'un établissement peuvent avoir trois destinations : dirigés vers le milieu naturel, après traitement par une station d'épuration autonome (SEA), interne à l'usine, dirigés vers le réseau d'assainissement aboutissant à une station d'épuration collective (SEC) urbaine (cas le plus fréquent) ou industrielle de traitement des eaux avant rejet au milieu naturel (figure 9).

Le recours à une station d'épuration, quelle que soit sa nature, conduit à la formation d'un sous-produit chargé en substances polluantes : les boues. Celles-ci peuvent être épandues, traitées, mises en décharge ou bien incinérées.

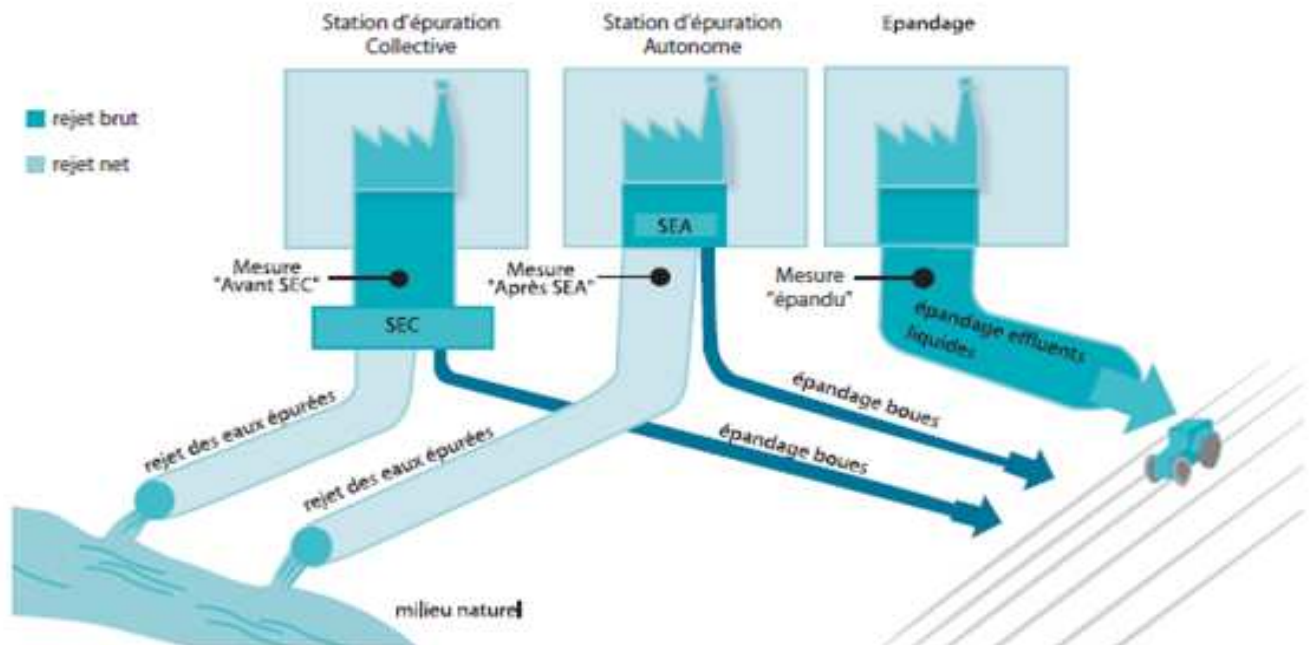


Figure 9. Les trois filières de traitement des effluents industriels.

La dépollution des marées noires est plus compliquée. Le choix des stratégies et des moyens de dépollution doit s'appuyer, sur une bonne connaissance de l'applicabilité des différentes techniques selon la situation et aussi de leurs limites.

Pour les stations d'épuration des eaux usées, le choix d'un procédé de traitement est très important, il est en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut être inadapté contre un autre type de pollution. De plus, la concentration de matières polluantes et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux pollués par les matières organiques seront brièvement discutées par la suite.

I.2 .4.1 Traitement biologique

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Toutefois, cette technique connaît des limites :

(i) si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants [25].

(ii) Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité [26]. De plus, la méthode produit des quantités importantes de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent conserver une toxicité résiduelle [27]. D'autres méthodes sont donc nécessaires pour éliminer la matière organique des eaux usées.

I.2 .4.2 Traitement thermique

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [28].

I.2 .4.3 Traitement chimique

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.

Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide); des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés dont on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés

présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [29].

I.2.4.4 Traitement physique

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. On peut citer comme exemple la filtration, la floculation, la flottation et l'adsorption.

La Figure 10 résume les domaines d'application des différents traitements (physiques et thermiques) en fonction de la charge en polluant organique.

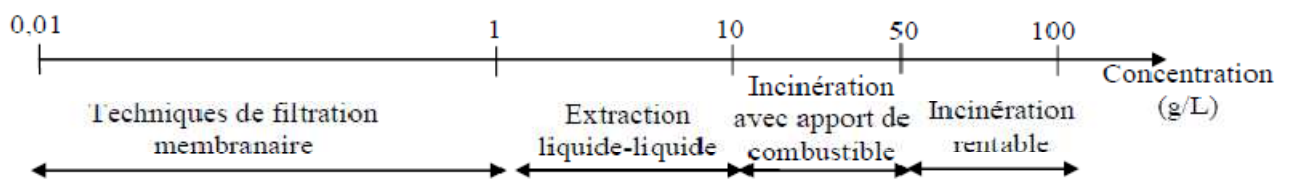


Figure 10. Application des technologies en fonction de la teneur en matière organique.

I.2.4.4.1 Traitement par filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules. La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques [30]. Ces procédés, en dépit de leur efficacité, présentent plusieurs inconvénients qui sont la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane [29]. Ainsi, cette technique ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec d'autres méthodes.

I.2 .4.4.2 Traitement par coagulation/ floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elle permet de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes par un jeu complexe de phénomènes physico-chimiques (précipitation, adsorption...) dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques (figure 11). Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [31]. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

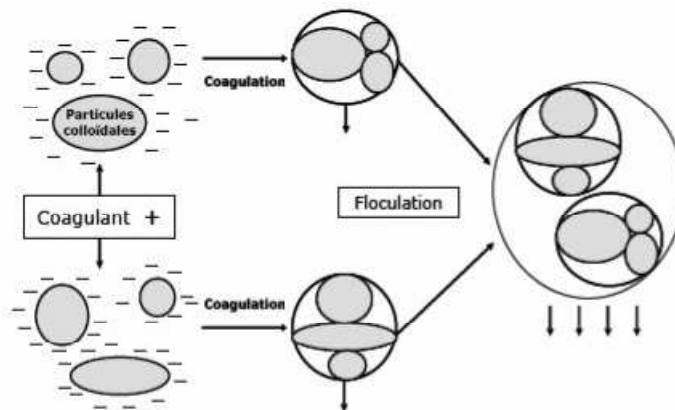


Figure 11. Formation de floccs [32-33].

I.2 .4.4.3 Traitement par adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules polluantes. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide à laquelle le polluant a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles. L'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques.

L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [34-36]. L'adsorption des molécules polluantes, telles que celles des colorants et des produits phénoliques, sur charbon actif est une technique de traitement

efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût.

Cette technique, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de traitement des déchets solides [29,37,38].

On peut constater que les techniques conventionnelles (biologiques, physico-chimiques et thermiques) ne sont pas toujours efficaces pour le traitement des polluants organiques persistants en raison de leur grande dilution, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres.

I.2.5 Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type van der Waals. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé **adsorbant**. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** [39].

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

I.2.5.1 Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des atomes ou des molécules dans les solides/matrices d'adsorption sont les suivants [40] : Adsorption, précipitation, substitution (figure 12).

L'effet de compétition sur les sites de surface entre des atomes ou des molécules peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [41].

Un élément retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [42].

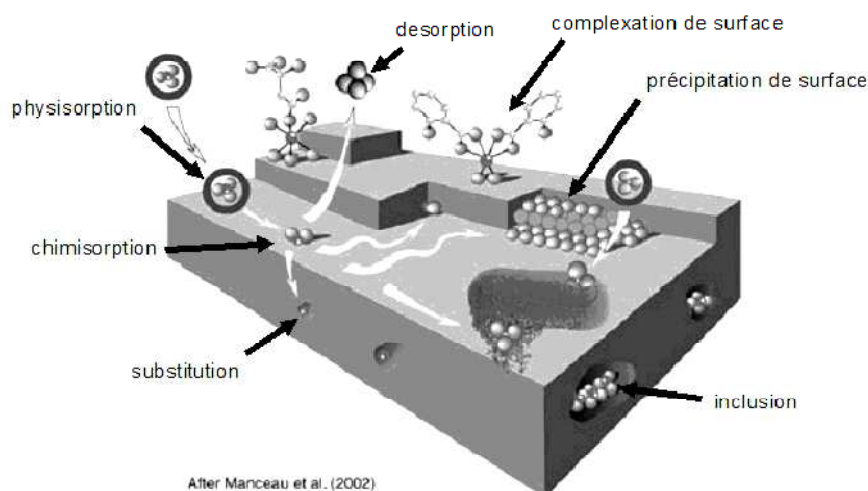


Figure 12. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [43].

I.2.5.2 Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption [44-48] :

I.2.5.2 .1 Adsorption chimique: Chimisorption [49]

La chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 kcal/mol.

Ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif) pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire.

I.2.5.2 .2 Adsorption physique: Physisorption

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et n'entraînant aucune modification des molécules adsorbées. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20

kcal/mol [51-52]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou van der Waals.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	20 à 100 kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbé	Elevée
Nature de liaison	Physique (van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche
Application	Détermination de la surface spécifique et de la taille des pores	Elucidation des mécanismes de catalyse hétérogène

I.2.5.3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbé.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbé, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [53]. Ces derniers paramètres ont montré que l'adsorption est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [54].

I.2.5.4 Processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Il se produit principalement en quatre étapes. La figure 13 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

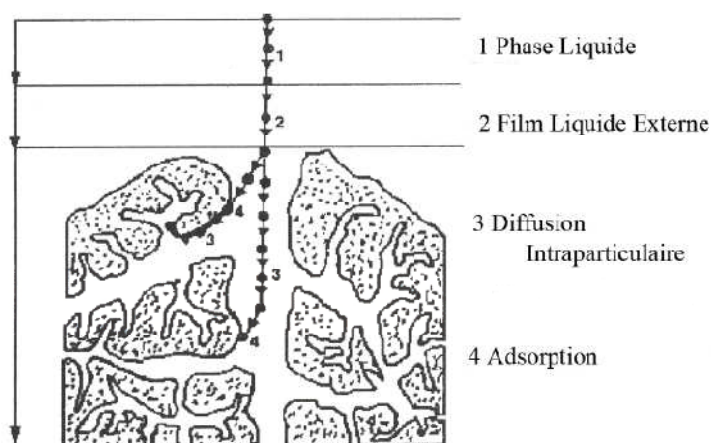


Figure 13. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [55].

Etape 1 : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Etape 1 : Diffusion dans le film liquide externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser la couche de diffusion autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.

Etape 2 : Diffusion intraparticulaire (transferts internes) : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs, et on distingue deux types de transfert à ce stade (diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores suivi par une diffusion dans les micropores).

Etape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles.

I.2.5.5 Spécificité de l'adsorption

Rappelons que l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées.

La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber certains corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

I.2.5.5.1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau [56-58]. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constitue de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé).

Parmi les adsorbants utilisés en pratique figurent en premier lieu les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc..). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores.

Ainsi, 1g de bon charbon adsorbant (charbon actif ou activé) à une surface poreuse interne de 400 à 900 m² [59].

En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le gel de silice [60], l'alumine, le kaolin et certains aluminosilicates [61]. Leurs capacités sont relativement faibles par rapport à celles des charbons actifs, par contre, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible). On peut également mentionner les résines anioniques à forte porosité. Toutefois, ces résines ont une moindre surface spécifique et doivent en partie leur activité vis-à-vis des substances polaires (telles que: acides humiques, détergents anioniques), à leur charge ionique, ce qui les distinguent des autres adsorbants.

Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g [62-67].

Les principaux adsorbants employés dans les applications industrielles sont récapitulés dans le tableau 2 [68].

Tableau 2. Caractéristique des principaux adsorbants industriels

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 3000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 1000	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.2.5.5.2 Natures du soluté

Puisque les forces de van der Waals sont responsables de l'adsorption, on peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. C'est effectivement le cas avec une oléfine par exemple. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons.

De même les composés saturés sont faiblement adsorbés. L'ordre habituel d'adsorbabilité sur l'alumine est: acides et bases > alcools et thiols > aldéhydes et cétone > dérivés halogènes et esters > hydrocarbures non saturés > hydrocarbures saturés.

Pour des composés aromatiques, l'ordre d'adsorbabilité sur l'alumine pour les groupements fonctionnels suivant est:

COOH > CONH₂ > OH > NH₂ > NH-CO-CH₃ > CO₂-CH₃ > N (CH₃)₂ > O-CH₂-C₆H₅ > NO₂ > OCH₃ > H [69].

Puisque l'enchaînement par liaison hydrogène avec l'adsorbant joue un rôle important dans l'augmentation des possibilités d'adsorption, on peut supposer qu'un enchaînement interne par liaison hydrogène dans un composé chimique diminue les possibilités d'adsorption.

Aussi, chaque adsorbant est différent aux autres et cette différence vient probablement du fait qu'il ne possède pas de groupements polaires ou de groupement pouvant participer à un enchaînement par liaison hydrogène. Seule la polarisabilité du composé est importante puisque

les composés aromatiques sont généralement beaucoup plus polarisables que les composés aliphatiques.

En conclusion on peut dire que chaque adsorbant à une aptitude particulière vis-à-vis d'un composé donné.

I.2.5.5.3 Facteurs influençant l'adsorption [70 -71]

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

A. Température

L'(ad)sorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau (ad)sorbant et la nature des molécules (ad)sorbées.

B. Nature de l'(ad)sorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

C. Natures de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà

énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

D. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 .

E. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de masse d'adsorbant (m^2/g).

I.2.5.6 Applications

L'adsorption est utilisée souvent pour la réhabilitation des marées noires, dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [72].

Références bibliographiques

- [1] Gibson L.J. and Ashby M.F. 1997, cellular solids: structure and properties (second edition) Cambridge university press.
- [2] Virgine G.V. 2004, caractérisations microstructurale et mécanique de mousse de Nickel à cellules ouvertes pour batteries de véhicules hybrides, centre des matériaux P.M. Fourt école Mines de paris, France.
- [3] Souhail y. 2004, étude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides, institut nationale des sciences appliquées de Lyon, école doctorale matériaux de Lyon, france.
- [4] A. Blaga. 1974, Rigid thermosetting plastic foams.
- [5] M. Szycher. 1999, Szycher's handbook of polyurethanes. CRC Press LLC, Boca Raton.
- [6] J. Bikard. 2009, Fabrication des mousses en polyuréthane, volume 3 of Plastiques et composites, chapter AM3714. Techniques de l'Ingenieur, Paris.
- [7] Herrington R; Hock K. 1998, Flexible Polyurethane Foams, 2nd Ed.; The Dow Chem Co
- [8] OERTEL G. 1994, 678 p, Polyurethane Handbook 2nd Edition. Munich. Carl Hanser Verlag.
- [9] V.A. Lemos a, M.S. Santos a, E.S. Santos a. 2007, Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration, Spectrochimica Acta Part B 62.
- [10] Moise's L. Pinto a, João Pires. 2005, Characterization of adsorbent materials supported on polyurethane foams by nitrogen and toluene adsorption, Microporous and Mesoporous Materials 80.
- [11] Hua Lia, Lifen Liua, 2013, Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup, Procedia Environmental Sciences 18.
- [12] Hua Li, Lifen Liu , Fenglin Yang. 2012, Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup, Marine Pollution Bulletin 64.
- [13] Amir Ahmad Nikkhah, Hamid Zilouei. 2015, Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay, Chemical Engineering Journal 262.
- [14] T. Robert. 1981, Station d'épuration eaux potables, eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris,1235, Edition lavoisier.
- [15] J. Rodier. 1978, Dégagement/Mémento technique de l'eau, Paris.
- [16] F. Berne, J. Cordonnier. 1995, Industrial water treatment, Edition Technologie, 23, Paris.
- [17] V.Springer Verla. 1990, Technologie des eaux résiduaires, 12, 234, Paris.

Chapitre I : Etat de l'art

- [18] W.Eckenfelder. Edition 1982, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Lavoisier Paris, 120.
- [19] C. Ayral. 2009, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse.
- [20] G. Crini, P.M. Badot. 2009, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Chapitre 1.Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles. G. Crini, P.M. Badot, N. Morin Crini, G. Torri, Presses universitaire de Franche-Comté, Université de Franche-Comté.
- [21] MG. Miquel. 2001, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 26-56, France.
- [22] Gérard Gros Claude. 1999, L'eau usage et polluants, tome II INRA, 123.
- [23] R. Colas. 1977, La pollution des eaux, P U F, Paris 4ème édition, 45-456.
- [24] J. Mayet. 1994 , La pratique de l'eau, Paris 2eme édition ,78-123.
- [25] M. Adosinda, M. Martins, N. Lima, A.J.D. Silvestre, M. Joao Queiroz. 2003, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere 52, 967-973.
- [26] M. Beccari, G. Carucci, M. Majone, L. Torrisi. 1999, Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, Environmental Technology, 20, 105-110.
- [27] R.C. Loehr, Pollution Control for Agriculture, Academic Press (1977), New York, 382.
- [28] H. Debellefontaine, M. Chakchouk, J. N. Foussard, D. Tissot, P. Striolo. 1996, Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation, Environmental Pollution, 92, 155-164.
- [29] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, 77, 247-255.
- [30] A.M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, A. Morrissey. 2011, Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, International Journal of Environmental Science Technology, 8, 649-666.
- [31] L. Hecini, S. Achour. 2010, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulationfloculation, Sciences & Technologie B, 32, 35-40.
- [32] Claude CARDOT. 1999, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris.

- [33] M.H.ERNEST. 1985, Dans fundamental problems in statistical mechanics. Vol. VI. Edité par E. G. D. Cohen. Noeth Holland Publishing Company. Amsterdam.
- [34] G. M. Walker, Weatherley L. R. 1997, Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Research*, 31, 093–2101.
- [35] P. Canizares, M. Carmona, O. Baraza, A. Delgado, M.A. Rodrigo. 2006, Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 243–248.
- [36] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. De Carolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon. 2007, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 156- 181.
- [37] R. Berenguer, J. P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amoros, E. Morallon. 2010, Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol- Saturated Activated Carbon, *Energy Fuels*, 24, 3366-3372.
- [38] K. Djamel Belaid, S. Kacha, 2012, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'Eau*, 24, 131-144.
- [39] P.W. Atkins. 1994, *Physical chemistry*, 5th Edition, Oxford University press, Oxford, 25-30.
- [40] Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem et Mamert Mbonimpa. 2006, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement*. Volume 7, Num 2, Université du Québec.
- [41] P. H. Jacobs, T. D. Waite. 2004, The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 54, 313-324.
- [42] A. Benard. 2003, Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.
- [43] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura. 2002, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.
- [44] P. W. Atkins. 1994, *physical chemistry*, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford.

Chapitre I : Etat de l'art

- [45] Emilian Koller. 2001, Aide mémoire, génie chimique. 1ère édition DUNOD, Paris.
- [46] P. Espiau. 1994, Le complexe absorbant. In. M. Bonneau and B. Souchier (Eds), Pédologie. Tome II, constituants et propriétés du sol, Paris; France: Masson, pp 489 – 510.
- [47] A. D. Crowell. 1967, The solid gas interface, volume1, Edward Arnold Ltd, London.
- [48] Julien Reungoat. 2007, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [49] R.N.Young,R.Galven-Cloutier,P. Wity ,Cana. Geot. J. 1993, 25, 33-45.
- [50] W. J. Weber., B. M. Vanvliet., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor. 1980, 1, 15.
- [51] C. D. S. Tomlin. 1997,The pesticide manual, a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition, 68-125.
- [52] La franque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma. 1993, Phys.Chem., 9, 5-49.
- [53] D.Guignard. 1992, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris.
- [54] E.G. Dégrément. 1996, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- [55] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire. 1998, 55, 80-115.
- [56] Emilian Koller. 2001, Aide mémoire, génie chimique. 1ère édition DUNOD, Paris.
- [57] L. Robert. 1999, Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés ». Adsorption.
- [58] D. M. Ruthven. 1984, Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley. & Sons, New-York.
- [59] M. Dubinin, M.M.Radushkevich, L.V. Chem. Zentr. , 195, 3, 24-75.
- [60] Ding Wang, Trent Silbaugh. 2010, Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels, Powder Technology 203, 298–309
- [61] M. L. Sun, F. Meunier. 2007, Adsorption: aspect théoriques . Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [62] S. Caillère, S.Hénin, M. Rautereau. 1982, Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques. Tome 1, 2 ème édition Masson, Paris.
- [63] Jad Wakim. 2005, Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des

Mines de Paris.

[64] R. D Holtz et W. D. Kovacs. 1991, Introduction à la géotechnique. Edition de l'école polytechnique de Montréal.

[65] R. E. Grim. 1968, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.

[66] W. F. Bleam. 1993, Atomic theories of phyllosilicates: quantum chemistry, statistical mechanics, electrostatic theory, and crystal chemistry, Rev. Geophys. 31, 51-73.

[67] G. Sposito. 2004, The Surface Chemistry of Natural Particles. Oxford University Press, Oxford.

[68] M. L. Sun, F. Meunier. 2007, Adsorption: aspect théoriques . Techniques de l'ingénieur, J 2 730.

[69] N.Bougdah. 2007, Etude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite, mémoire de magister, Université de Skikda.

[70] W.W.Echenfelder. 1982, Technique de documentation,26-125,Paris.

[71] B.Adams, H.C.Thomas, Am.Chem.Soc. 1944, 8 ,79-86.

[72] Julien Reungoat. 2007, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.



CHAPITRE II

Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Le pétrole est une roche liquide qui est devenue au fil du temps le pilier de l'économie industrielle [1]. Il fut principalement utilisé pour l'éclairage mais dès le début du XXème siècle, il commença à jouer un rôle important dans la production d'énergie [2]. Son exploitation fut utilisée pour des carburants tels que l'essence, le fioul ou encore le gazole. Cela est le point positif du pétrole. Il a des avantages mais aussi des inconvénients. Il est la source de beaucoup de problèmes écologiques et principalement sur l'environnement maritime avec les marées noires. Il touche la faune, la flore et bien d'autres éléments de la nature.

II.1 Le pétrole

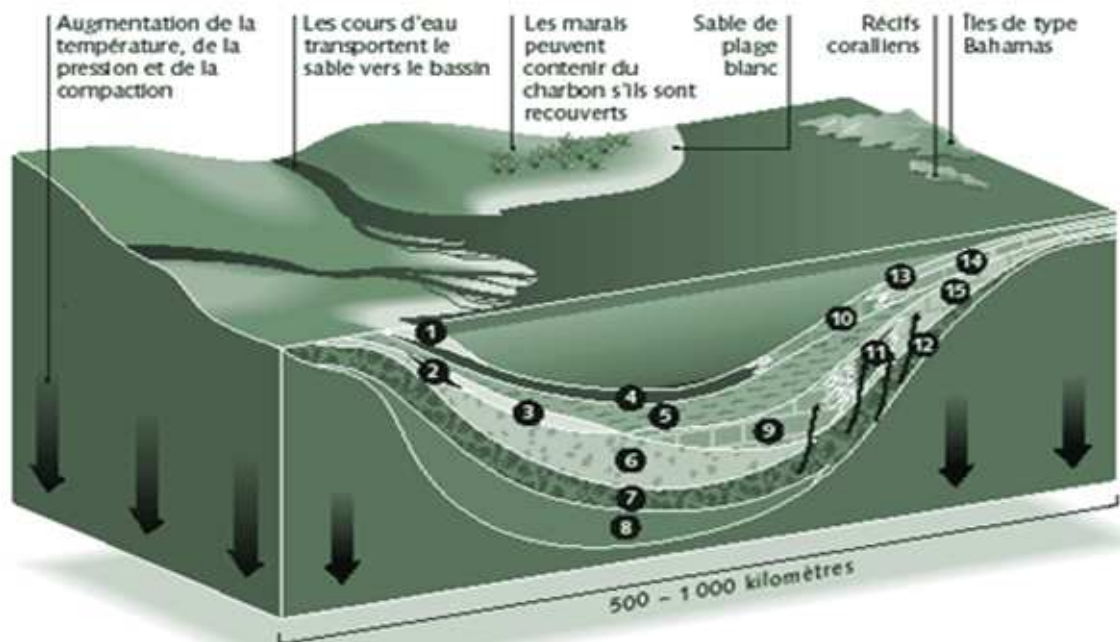
II.1.1 Provenance

" Pétrole " est un mot qui désigne tous les hydrocarbures solides, liquides ou encore gazeux. Les hydrocarbures correspondent à la classe des composés organiques qui sont en majeure partie constitués seulement de carbone et aussi d'hydrogène [1]. Il est composé de plusieurs hydrocarbures. On y trouve aussi une multitude d'autres éléments tels que l'azote, le soufre, les métaux mais aussi parfois de l'eau salée ou bien des produits sulfuré-thiols.

La formation du pétrole a commencé il y a très longtemps entre 600 et 2 millions d'années [1]. A cette époque, l'eau recouvrait des terres aujourd'hui émergées. Tout comme de nos jours, le milieu aquatique était peuplé de micro-organismes qui en mourant sont venus se déposer au fond des mers. L'origine du pétrole se trouve dans ces matières organiques. Au fil des siècles, elles se sont accumulées sur des centaines de mètres et elles se sont mélangées avec les sédiments transportés par les fleuves et les courants. Cette couche très lourde s'est ensuite enfoncée dans le sol et a durci. Pendant ce temps là, en surface, le paysage change et lorsque la couche atteint à peu près 4000 mètres de profondeur, la température étant de 120 ° C et c'est ici que va commencer la " grande cuisine ". Les déchets organiques prisonniers de la roche sédimentaire (la roche mère) vont mijoter et se transformer en liquide. Le pétrole se forme à 4000 mètres de profondeur. Quand la roche sédimentaire est gorgée de pétrole, on parle alors de gisement de pétrole. Au départ, il se trouve dans la roche mère et c'est là où il s'est formé mais il y a aussi de l'eau et du gaz. En se formant, ce pétrole a pris plus de volume que les déchets organiques dont il est issu et par conséquent la pression a augmenté et sous l'effet de celle-ci, le gaz, le pétrole et l'eau ont tendance à remonter à travers la roche poreuse jusqu'à ce qu'ils rencontrent une roche

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

impermeable sous laquelle ils sont piégés et sous laquelle ils s'agencent en fonction de leur densité. Le gaz est en haut, le pétrole vient derrière et en dernier l'eau. Il faut savoir que s'il n'y a pas de roche imperméable pour piéger, le pétrole va remonter jusqu' à la surface de la terre. Lorsqu' il est dans son gisement, le pétrole est sous pression. C'est le gaz comprimé qui fait pression et parfois, il est dissous dans l'eau. Si on perce le gisement de pétrole, les gaz se détendent et entraînent le pétrole vers la surface [1-3]. La figure 14 illustre la formation du pétrole.



Légende

- | | |
|---|--|
| ① Sable deltaïque | ⑨ Calcaire (boue calcaire compacte)* |
| ② Charbon | ⑩ Boue calcaire charriée au large |
| ③ Grès blanc (sable de plage compact)* | ⑪ Ancien récif* |
| ④ Boue noire provenant de l'eau de l'océan | ⑫ Le pétrole migre de l'argile litée au récif et forme un réservoir* |
| ⑤ Argile litée formée par la compaction de la boue | ⑬ Débris de chaux, de sable et de coquilles |
| ⑥ Grès brun (formé par la compaction du sable de rivières et de deltas)* | ⑭ Calcaire (roche) formé par la compaction de sédiments de chaux* |
| ⑦ Ancienne argile litée (à cet endroit, la chaleur transforme les matières organiques en pétrole) | ⑮ Dolomie formée par l'eau souterraine altérant le calcaire* |
| ⑧ Ancien grès* | |
- * Réservoir de pétrole ou de gaz potentiel

Figure 14. Formation de pétrole (ref 4: Petroleum Communication Foundation, Canada's crude oil resources, 2001).

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

II.1.2 Raffinage de pétrole

Le pétrole utilisé quotidiennement est raffiné [3].

Les molécules d'hydrocarbures sont les différents constituants du pétrole [5]. Ces molécules sont triées, séparées puis rassemblées dans un éventail de formes utilisables grâce au raffinage. Le processus de raffinage se réalise en plusieurs étapes. Pour commencer, la première étape sera la distillation fractionnée. Cette distillation consiste à séparer le pétrole en ses différentes parties constituantes que l'on nomme fractions. Le pétrole brut est tout d'abord vaporisé et la vapeur est dès lors conduite dans une grande tour qui est divisée par une série de plateaux horizontaux perforés. Les fractions les plus lourdes se condensent en premières à mesure que la vapeur s'élève dans la tour à travers les perforations des plateaux. Les fractions se déposent sur les plateaux inférieurs. Les perforations sont des calottes de barbotage. Elles s'insèrent au travers des fractions qui sont déjà liquéfiées et qui reposent sur les plateaux. Pour ce faire, elles obligent la vapeur d'eau à former des bulles. Ensuite la vapeur est légèrement refroidie par le bouillonnement. Cela provoque une condensation des fractions les plus lourdes. Pendant cette condensation, le reste de la vapeur qui est désormais constitué de fractions plus légères, monte vers le haut de la tour de distillation. On répète ce procédé pour tous les plateaux et chaque fraction se condense sur le plateau où la température est légèrement inférieure à son point d'ébullition. Dès que les plateaux ont recueilli leur fraction, cette dernière est acheminée pour être transformée en diesel, essence, en huile à poêle, en produits chimiques ou encore en combustible à fournaise (figure 15) [6-8].

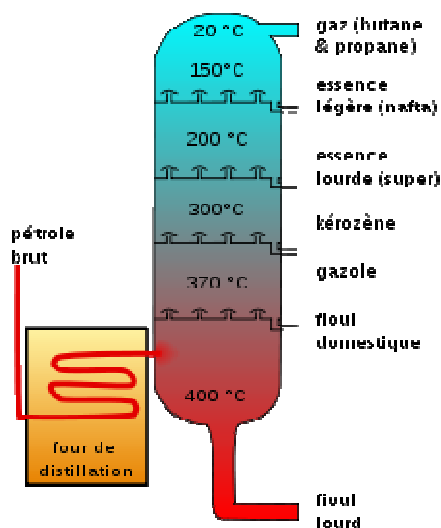


Figure 15. Principe d'une colonne de distillation atmosphérique [6].

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Le pétrole est utilisé comme combustible pour le transport : l'essence et le diesel pour les camions, les motos et les voitures, le kérosène pour les avions et le fioul pour les bateaux. Le chauffage industriel et domestique ainsi que l'utilisation de combustibles à des fins industrielles et la production d'électricité sont dus au pétrole (voir figure 16) [9].

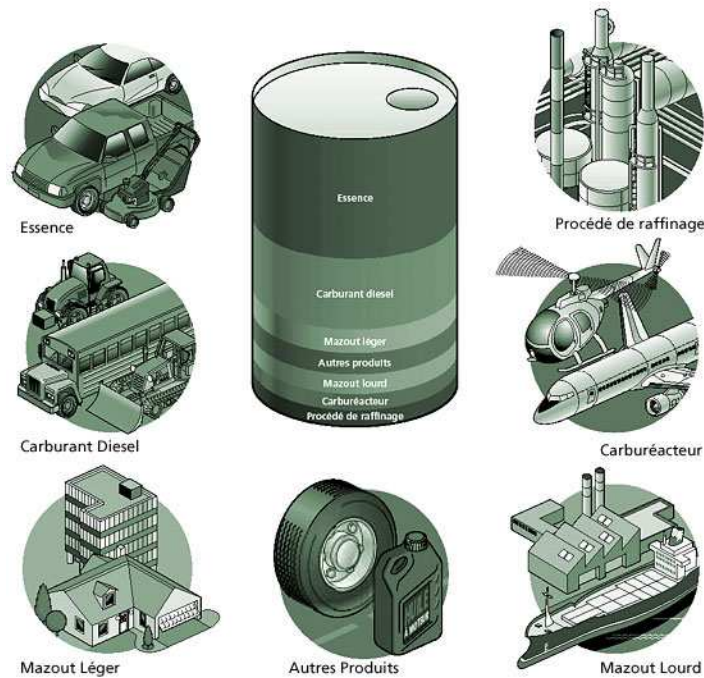


Figure 16. Principales utilisations des dérivés pétroliers [10].

II.2 Le pétrole et L'environnement

II.2.1 Pollution directe du pétrole : Marées noires

Une marée noire est une catastrophe industrielle et écologique dû à l'échouement d'une nappe d'hydrocarbures en zone côtière. Cette nappe est due à un déversement volontaire ou accidentel d'une certaine quantité de pétrole brut ou bien de produits pétroliers à la mer et qui est ramenée vers la côte par l'effet des marées, des vents et des courants [11].

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP



Figure 17. Plage fortement polluée [2].

Les marées noires sont la cause de pollutions et ces dernières ont un impact non négligeable sur l'écologie. Ces marées noires perturbent durement et durablement la faune et la flore. Elles génèrent de graves dégradations au niveau biotique et de l'écosystème ce qui causera l'asphyxie totale du milieu. L'habitat de nombreux animaux ainsi que les fonds marins seront détruits et bien évidemment, la faune et la flore des zones côtières seront elles aussi gravement touchées [12].

Une fraction des éléments composant le pétrole sera bioaccumulé par les animaux filtreurs et ces produits vont sérieusement contaminer le réseau trophique, ce qui cause une perturbation des espèces et des biocénoses.

Les individus aussi seront perturbés au niveau de la composition de leurs protéines du plasma.

La vie végétale et animale dans la mer et sur les rives est en partie détruite par les marées noires. Ainsi, le soleil ne peut plus éclairer les fonds marins. L'air ne plus passer à cause de ces marées noires. Par conséquent, les végétaux ainsi que les animaux formant le plancton disparaissent et la chaîne alimentaire est détruite. Ainsi une marée noire met plusieurs espèces animales en péril. Elle détruit la faune mais aussi la flore qui nourrit les animaux marins. Les grandes marées noires les plus connues :

En 1967, le Torrey Canyon ;

En 1978, l'Amoco Cadiz (230 000 t);

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

En 1989, l'Exxon Valdez,

En décembre 1999, l'Erika,

En décembre 2002 le Prestige,

En avril 2010, explosion de la plate forme pétrolière "Deepwater Horizon" dans le Golfe du Mexique.

La quantité de pétrole déversée, la nature de celui-ci ainsi que le lieu où il se déverse sont les différents facteurs de l'impact d'une marée noire. Le produit pétrolier va s'évaporer beaucoup plus facilement s'il est léger donc le milieu marin sera moins touché.

Les hydrocarbures composant le pétrole sont en majorité insolubles dans l'eau et aussi plus légers que celle-ci. Quand le pétrole est déversé dans l'eau, il s'étale à la surface. Il forme un film huileux d'un dixième de millimètre à un millimètre d'épaisseur. Sachant qu'il y a une soumission de cette nappe aux courants et aux vents (Cela peut être un problème significatif aux rivières, parce que les courants peuvent porter l'huile (le pétrole) sur une grande distance à partir de son origine. Il peut aussi causer des dégâts substantiels dans des océans, parce que la marée peut porter l'huile(le pétrole) aux côtes et des zones intertidales de la marée, qui sont particulièrement sensibles à la pollution due aux hydrocarbures), elle se divise en gouttelettes qu'elles mêmes sont progressivement dégradées par plusieurs processus physiques et chimiques : on a l'évaporation, l'émulsification (Entre l'eau et l'huile(le pétrole), la combinaison peut être de l'eau-dans-huile ou l'huile (le pétrole) -dans-eau; l'eau-dans-huile est un mélange stable et peut persister pendant des années. L'eau-dans-huile consiste souvent en eau de 50 à 80 pour cent et l'eau apparaît rougeâtre-brune et se semble grasse, en raison de la présence d'huile (de pétrole)), la dissolution, l'oxydation (est une réaction chimique qui peut arriver entre l'oxygène et des hydrocarbures et est un processus naturel qui démolit lentement les hydrocarbures) et la sédimentation. Après la division du produit, c'est au tour de la biodégradation de commencer: des microorganismes tels que les algues ou encore les bactéries dégradent le pétrole. Ces microorganismes utilisent le carbone présent dans les hydrocarbures pour se développer.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

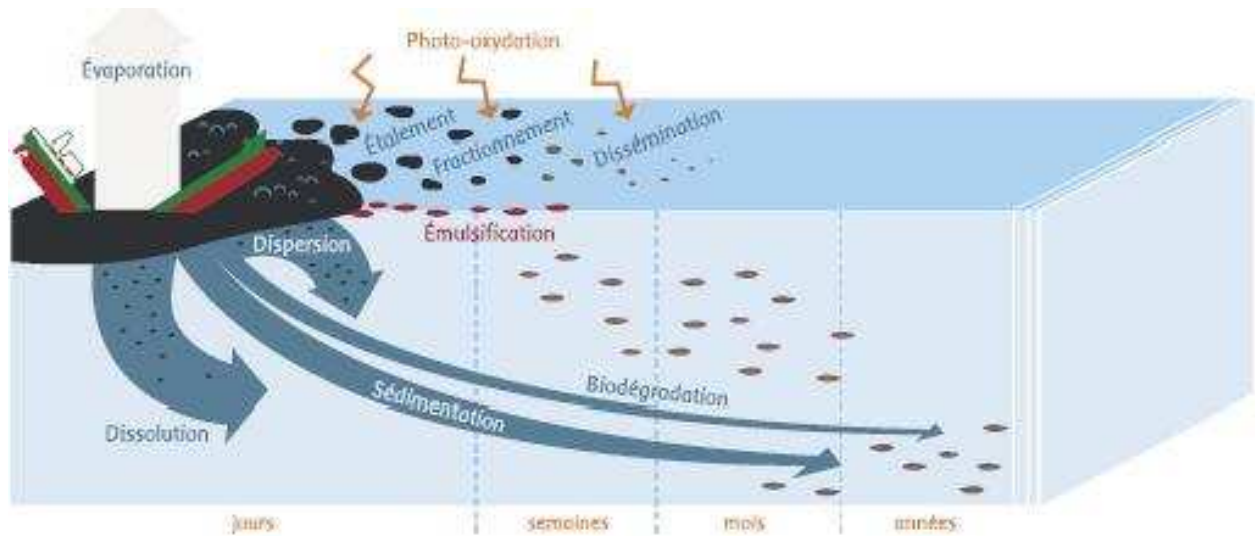


Figure 18. Devenir du pétrole dans l'eau [12].

On peut citer les dégâts sur la faune et la flore :

a) Les dégâts sur la faune : il y a une multitude d'espèces touchées par les marées noires.

(Les animaux, Les oiseaux, Les poissons, Les mammifères)



Figure 19. Poissons morts flottants sur du pétrole [12].

b) Les dégâts sur la flore : plusieurs milieux naturels sont touchés par les marées noires. Les milieux tels que les marais, les vasières, les mangroves ou encore les récifs coralliens sont très sensibles aux déchets pétroliers. Dans ces milieux, la toxicité des rejets étouffe et tue la

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

végétation. Le pétrole peut polluer les eaux souterraines car il existe des roches qui permettent l'infiltration de ce dernier. Il faut savoir que le nettoyage des côtes peut détériorer le milieu.

II.2.2 La pollution indirecte du pétrole

Le pétrole provoque des pollutions directes mais aussi indirectes notamment par l'intermédiaire de ses dérivés. Par exemple, il y a la combustion des carburants qui entraîne une pollution atmosphérique. Il y a aussi une dégradation de la faune et de la flore à cause des plastiques. Le pétrole fait de nos jours partie de la vie. Il est absolument partout.

II.2.2.1 Nettoyage : La dépollution

Les types de pétrole peuvent différer en viscosité (c'est la résistance à l'écoulement par exemple ; la mélasse est fortement visqueuse), la volatilité et la toxicité (aux humains et l'environnement). Ces trois caractéristiques sont très importantes quand les fuites de pétrole sont nettoyées, parce que les caractéristiques peuvent influencer la méthode de nettoyage qui sera utilisée. Le tableau suivant récapitule les types différents types de pétrole et leurs caractéristiques.

Tableau 3. Différents types de pétrole et leurs caractéristiques [13]

Type	Exemple	Densité	Volatilité	Toxicité	Nettoyage
1	Carburant avion, gazoline	Très légère	Fortement (s'évapore dans un à deux jours)	haute concentration des composés toxiques qui sont solubles dans l'eau	Impossible
2	Diesel, Fioul, pétroles bruts légers	Légère	Modéré (laisse un résidu jusqu'à un tiers du volume renversé après quelques jours)	Modéré (long-terme contamination possible dans les régions intertidales)	Peut être très efficace
3	La plupart des pétroles bruts	Moyenne	Environ le un tiers s'évapore en une journée	Contamination sévère et à long terme dans régions intertidales des marées; impact sur les animaux marins et mammifères à fourrure	Plus efficace si effectué rapidement
4	Pétroles Lourds bruts, fioul	Extrême	Aucune évaporation ou dissolution	Contamination sévère et à long terme dans régions intertidales de la marée; impact sévère aux animaux, qui seront couverts et ingéreront le pétrole; contamination à long terme possible de sédiments	Difficile de se nettoyer dans n'importe quelles conditions

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Il y a plusieurs méthodes de nettoyage qui peuvent être utilisées [14 - 15], selon le type et la quantité d'huile renversée, l'emplacement de l'eau et les conditions météorologiques locales. La liste suivante est une liste de quelques méthodes de nettoyage qui sont généralement utilisées pour traiter les secteurs qui ont été affectés par des fuites de pétrole. Les temps de récupération peuvent s'étendre de semaines aux décennies.

II.2.2.2 Méthodes Naturelles : Bioremediation

L'environnement naturel peut efficacement enlever des polluants de l'eau et du sol [16]. Il y a les microorganismes qui sont présents dans l'environnement qui peuvent démolir beaucoup de produits chimiques nuisibles [16 -19], y compris l'essence et l'huile. Pour augmenter le taux de travail de microorganismes, on ajoute souvent des substances nutritives comme l'azote ou le phosphore. La bioremediation est un processus qui arrive, à un certain degré, après chaque fuite de pétrole. Après que la majorité de la fuite de pétrole est nettoyée manuellement, des processus biologiques démolissent les quantités infimes qui ne pouvaient pas être enlevées. Ou, dans les secteurs sensibles qui causeraient trop de dégâts si les gens devaient essayer de nettoyer l'huile(le pétrole), ces processus biologiques, ensemble avec l'évaporation, l'oxydation, la chasse d'eau et d'autres processus naturels, démoliront l'huile(le pétrole) et nettoieront naturellement l'environnement.

II.2.2.3 Les "booms"

Parce que la diffusion pétrolière est très rapide, l'étape principale la plus importante est de contenir le renversement à un secteur aussi petit que possible. Les "Booms" sont un des outils le plus généralement utilisés, parce qu'ils peuvent contenir l'huile (le pétrole) pour l'empêcher de s'étendre [1]. Il y a trois types principaux de booms. Un "Hard boom", voir figure 20, est un morceau de plastique avec un flot cylindrique en haut et un fond lourd, pour qu'il flotte sur la surface avec "une jupe" sous-marine [20].

Les "Sorbant booms" (voir figure 21), sont fait de matières qui peuvent absorber une huile (le pétrole) et sont les plus efficaces sur les nappes de pétrole minces, et légères. Une grande prudence doit être prise en enlevant les "Sorbant booms", pour que l'huile (le pétrole) ne reste pas sous l'eau. Les booms peuvent aussi être utilisés pour empêcher une huile (un pétrole) de se rendre aux égouts pluviaux quand il y a des fuites de pétrole dans les rues.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP



Figure 20. Hard boom [1].



Figure 21. Sorbant boom [25].

Les booms de feu sont le troisième type de boom, mais ne sont pas utilisés autant que les "Hard Booms" et les "Sorbant booms". Un boom de feu est très semblable à un "Hard Booms", mais est fait de métal, pour que ce soit ignifuge. Les booms de feu sont utilisés pour contenir des fuites de pétrole jusqu'à ce qu'ils puissent être allumés en feu [20].

II.2.2.3 Les dispersants [14]

Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenues dans une solution hydrophile, telle que de l'eau, ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension [1].

Les produits chimiques dispersants peuvent être utiles dans le nettoyage des fuites de pétrole. Les dispersants sont appliqués à la surface de l'eau [21], d'habitude par un avion volant à basse altitude. L'huile (le Pétrole) peut finalement se détruire naturellement et les produits

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

chimiques dispersants accélèrent le processus naturel. L'huile (le pétrole) se lie au dispersant et est capable de se déplacer à un niveau plus bas dans la colonne d'eau, signifiant que l'huile(le pétrole) se disperse dans l'eau. L'eau dilue l'huile (le pétrole) à une concentration qui est moins nuisible pour la vie aquatique dans la région. La figure suivante illustre comment le produit chimique dispersant peut être appliqué à une fuite de pétrole. Les substances rouges sont les produits chimiques qui sont appliqués à la région avec un avion volant à basse altitude; la substance noire est l'huile(le pétrole) qui se lie au dispersants et devient suspendue et diluée dans l'eau.

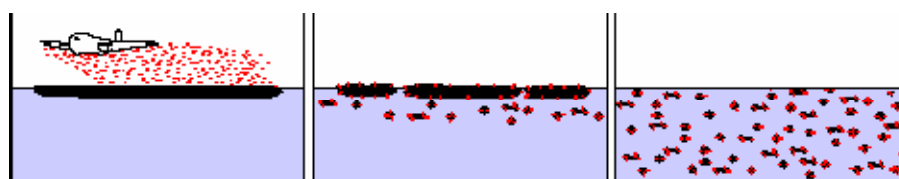


Figure 22. Application des produits chimiques dispersant à un déversement pétrolier [22].

Le produit chimique dispersant n'est appliqué qu'à l'eau peu profonde près des rivages, des marais, près des récifs de corail, ou d'autres secteurs sensibles.

II.2.2.4 "Skimmers"

Les "Skimmers" sont les bateaux, qui peuvent écrémer l'huile (le pétrole) de la surface de l'eau [1], attachaient souvent des réservoirs, pour que l'huile(le pétrole) et l'eau puissent être séparées dans le réservoir. Le succès d'écrémage dépend du type et de l'épaisseur de la fuite de pétrole, la quantité de débris dans l'eau, l'emplacement et les conditions météorologiques (ces travaux s'effectue mieux dans la météo calme) [23].

Un avantage d'utiliser un "Skimmer" pour enlever l'huile (le pétrole) de l'eau est qu'il ne change pas les propriétés physiques ou chimiques de l'huile (du pétrole), comme les méthodes précédentes [24].



Figure 23. Skimmer de huile à disque non oléophile [24].

II.2.2.5. "Sorbants"

Les sorbants permettent de récupérer toutes sortes de liquides sur tous types de surfaces par réaction d'absorption réversible. Cette absorption est basée sur le principe de la rétention capillaire : le liquide à éliminer humidifie l'absorbant et progresse jusqu'à saturation. Une simple pression sur l'absorbant souillé suffit pour qu'une partie du liquide polluant puisse être récupérée ; le liquide piégé dans l'absorbant peut également s'évaporer s'il est très volatil.

En plus de l'utilisation des "Sorbants booms" [25], pour contenir et absorber des fuites de pétrole, les "Sorbants" peuvent aussi être appliqués à la surface d'eau comme de la poudre. Les "Sorbants" sont souvent l'étape finale de nettoyage, parce qu'ils peuvent absorber les quantités infimes d'huile (de pétrole) qui ne pouvait pas être retirée. Les "Sorbants" généralement utilisés incluent des matières organiques naturelles, comme la mousse de tourbe et la sciure de bois, ou des matières organiques synthétiques, comme le polypropylène [25], la mousse de polyester ou le polystyrène. Les "Sorbants" sont généralement appliqués à la main et récupérés avec l'utilisation de filets [25-27].

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

II.2.2.6 L'incinération

L'incinération est une méthode qui est souvent utilisée pour éliminer l'huile (le pétrole) de la surface de l'eau. L'huile (le pétrole) peut aussi être brûlée après que les "Skimmers" ont enlevé l'huile (le pétrole) de la surface d'eau [23]. L'incinération d'huile (de pétrole) engendre l'azote et le soufre, qui cause à son tour la pluie acide. Tandis qu'elle peut enlever l'huile (le pétrole) de la surface d'eau rapidement et efficacement, elle cause une pollution supplémentaire. Ainsi, il y a quelques méthodes de nettoyage pour traiter les fuites de pétrole qui sont plus avantageuses que d'autres [29].



Figure 24. Incinération d'un déversement de pétrole.

II.2.2.7 Nettoyage des Plages [29]

Les secteurs près du rivage qui sont contaminés avec les lourdes concentrations d'huile (de pétrole) épaisse sont souvent nettoyés manuellement, utilisant des pelles et des camions. Le rétablissement manuel peut aussi être utilisé pour prendre le sable de plages huilées et le gravier, l'enlever de la plage et le transporter pour le traitement. Des camions aspirateurs peuvent passer l'aspirateur pour enlever l'huile (le pétrole), directement de la plage. Les tuyaux pressurisés peuvent aussi être utilisés pour enlever l'huile (le pétrole) de la plage pour l'envoyer dans l'eau, où il sera dispersé et dilué.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP



Figure 25. Nettoyage manuel de la plage après le déversement de l'Exxon Valdez [29].

II.2.3 Précautions pour la réduction des fuites [29]

En 1983, le traité de Nations unies a appelé la Convention pour la Prévention de Pollution de Bateaux (connu en tant que MARPOL : la "MARine POLLution") qui est entré en vigueur. MARPOL exige des navires-citernes et des bateaux pour utiliser l'équipement de prévention de pollution due aux hydrocarbures, comme des coques doubles sur des bateaux et de l'équipement de communication et de navigation fiable. Une coque double, illustrée sur le diagramme ci-dessous, exige que les bateaux aient une deuxième coque, qui ajoute une autre barrière protectrice au bateau (voir figure 26).

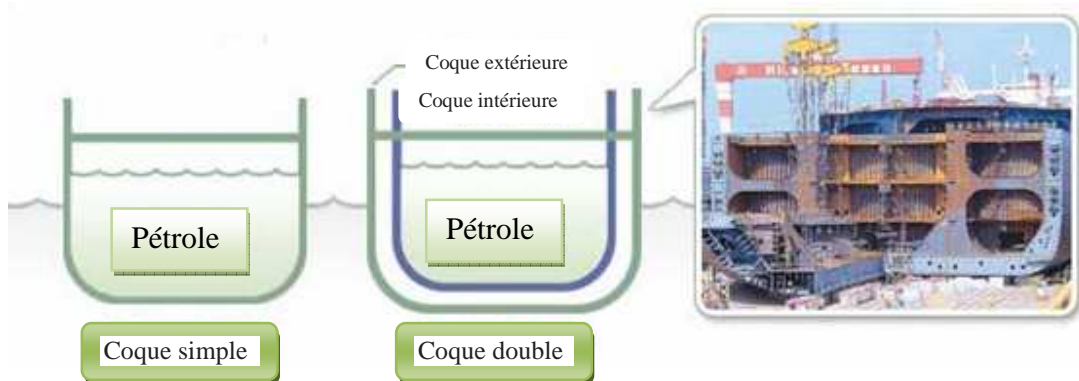


Figure 26. Bateau à double coque.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Aussi, les réservoirs individuels dans des bateaux doivent être limités en taille, pour que les dégâts causés par une fuite dans un compartiment puissent être réduits au minimum. MARPOL interdit aussi des décharges à une certaine distance du littoral.

Cependant, malgré l'effort remarquable de la réduction de pollution due aux hydrocarbures, c'est insuffisant. Beaucoup de personnes ne savent pas comment on dispose efficacement de l'huile, de la peinture et des produits chimiques dangereux correctement. Les effluents dans les égouts pluviaux finiront souvent dans les océans, les rivières et les lacs, souvent sans nouveau traitement.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Conclusion

Le pétrole est rare et il le deviendra de plus en plus au fil du temps. La formation de cet hydrocarbure indispensable à l'homme nous montre qu'il est très précieux. En effet, les sédiments se transforment en hydrocarbures dans des conditions particulières nécessaires à cette transformation. De plus, la nature du pétrole change selon sa provenance géographique, ce qui va rendre l'exploitation plus difficile. Certes, le pétrole a des avantages économiques pour les pays qui en détiennent beaucoup mais il faut aussi retenir ses défauts c'est à dire les dégâts qu'il fait sur la Terre et aussi sur les êtres vivants de manière générale. Le pétrole peut polluer par l'intermédiaire d'une marée noire. Ces marées noires proviennent d'un pétrolier qui aurait échoué en pleine mer (e. g. : le pétrolier Erika [30]) ou de l'explosion d'une plate-forme de pétrole (Deepwater Horizon [29]). Les marées noires polluent les plages, tuent la faune et détruisent complètement la flore. Les principales espèces animales touchées sont les tortues de mer, les poissons et les crustacés, les oiseaux et les mammifères marins. Les espèces végétales sont elles aussi touchées comme les algues ou d'autres végétations se trouvant sous l'eau qui servent à nourrir certains poissons.

Le pétrole polluerait l'environnement directement par le biais des marées noires mais il pollue aussi indirectement par sa combustion qui produit des gaz à effet de serre. Les dérivés pétroliers sont malheureusement nocifs, ils empoisonnent la faune et la flore. La présence de dérivés pétroliers dans les cosmétiques est déplaisante pour l'homme car elle semble causer des maladies.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Références bibliographiques

- [1] <http://www.wikipedia.org>
- [2] <http://www.planete-energies.com>
- [3] Union Pétrolière. 2003, Le monde du pétrole – série de publications de l'Union Pétrolière, Pétrole: origine, production et traitement, Löwenstrasse 25, 8001 Zurich.
- [4] Petroleum Communication Foundation, Canada's crude oil resources. 2001, Centre canadien d'information sur l'énergie.
- [5] Hart Crain, Hart Hadad. 2008, La chimie organique 1, éditions de la Chenelière Inc. Montréal (Québec)
- [6] Bertrand J.-N. 2012, L'industrie chimique et le pétrole, conférence JCSV, Sciences adventure.
- [7] Boy de la tour X. 2004, Le pétrole, au-delà du mythe, IFP, ed. Technip.
- [8] Legault A. 2007, « Pétrole, gaz et les autres énergies - le petit traité », ed. Technip.
- [9] [http://samuel.benoit.online.fr/fr/gazole -gas -oil -gasoil -combustible -automobile- pétrole - derive -moteur -diesel](http://samuel.benoit.online.fr/fr/gazole-gas-oil-gasoil-combustible-automobile-petrole-derive-moteur-diesel)
- [10] La Fondation des Communications sur le Pétrole. Les Ressources En Pétrole Brut du Canada, 2001. Centre canadien d'information sur l'énergie.
- [11] Robin des Bois.2008, Atlas 2004-2007 des marées noires dans les eaux intérieures.
- [12] www.marées-noires.com
- [13] <http://response.restoration.noaa.gov>
- [14] Solutions contre les marées noires Elaboré par IEEE dans le cadre de TryEngineering
- [15] www.tryengineering.org
- [16] F. Jemal. 2002, La bioremédiation, revue H.T.E. N°2 122, tunisie
- [17] IM Banat. 2000, Les biosurfactants plus que jamais sollicités, Biofutur, 198 : 44-47.
- [18] Y Piéstrasanta & D Bondon. 1994, Le lagunage écologique, Economoca, 112 P, Paris.
- [19] M Vidali, Bioremédiation, an overview. Pure appl. Chem.2001, 73: 1163-1172.
- [20] ITOPF (the International Tanker Owners Pollution Federation limited). 2011, Use of booms in oil pollution response, Technical Information Paper 4, Ltd. Impact PR & Design Limited, Canterbury, UK, London.
- [21] IMO/UNEP Guidelines on Oil Spill Dispersant Application including Environmental Considerations.1995, International maritime organization.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

- [22] Guide opérationnel. 2005, Traitement aux dispersants des nappes de pétrole en mer. Traitement par voie aérienne et par bateau, *Cedre*.
- [23] Agrusta A., Bianco F. October 2012, Device and methods for the recovery of substances and/or liquid floating in open sea. NAV 2012 Symposium, Naples, Italy, 17/19.
- [24] ITOPF (the International Tanker Owners Pollution Federation limited). 2012, use of skimmers in oil pollution response, Technical Information Paper 5, Ltd. Impact PR & Design Limited, Canterbury, UK, London.
- [25] ITOPF (the International Tanker Owners Pollution Federation limited). 2012, Use of sorbent materials in oil spill response, Technical Information Paper 8, Ltd. Impact PR & Design Limited, Canterbury, UK, London.
- [26] 29 Code of Federal Regulations 1910.120, Hazardous, Waste Operations and Emergency Response Emergency Spill Response Pocket Guide, Lab Safety Supply, Inc., Product Number 26221
- [27] Jennifer M. Granholm, Governor , used oil sorbents, oil contaminated textiles, and other petroleum contaminated materials, waste and hazardous materials division, LANSING MI 48909-7741
- [28] O.Yuji, O.Shinnosuke. Dec. 2004, Clean Combustion Technology in Diesel Engines Operated with Dimethyl ether, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review Vol.40 No.6,
- [29] <http://www.safewater.org>
- [30] Pourquoi l'Erika a coulé, les paradis de complaisance de François Lillie édition l'esprit frappeur.



CHAPITRE III

Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Le but de ce travail est de préparer un matériau composite polyuréthane – charbon actif en poudre. Le rapport massique charbon actif – matrice initiale a été varié. Le produit final a été caractérisé de façon à obtenir les propriétés adéquates pour éliminer le maximum de pétrole. Le matériau préparé est conçu pour être utilisé fréquemment.

III.1 Préparation de l'échantillon

L'ajout de la matière organique (le charbon actif en poudre) dans la composition de la mousse de polyuréthane peut endommager la qualité (détruire les propriétés mécaniques : problème d'effritement). Ainsi, plusieurs formulations ont été effectuées et réalisées pour chercher l'optimum du taux massique du CAP ajouté à la matrice de polyuréthane.

III.1.1 Matériels et méthodes

III.1.1.1 Matériels

La formulation adoptée pour réaliser la matrice de polymère utilisée en vue de la préparation d'une mousse de polyuréthane est la suivante :

- a. Polyol : Polyéthers de glycol d'un indice d'hydroxyle (OH) de 47.
- b. Isocyanate : Diisocyanate de toluène (TDI), le TDI utilisé est un mélange de 80 parts d'isomère 2-4 pour 20 parts d'isomère 2-6, souvent appelé mélange 80/20.
- c. Agent de surface : Huile de silicone, il est essentiel d'utiliser un agent de surface dans la formulation. L'action est double (homogénéiser le mélange, stabiliser les bulles de la mousse pendant la phase d'expansion et ainsi empêcher sa désagrégation).
- d. Catalyseurs : Les catalyseurs sont des substances qui accélèrent et contrôlent (équilibrent) une réaction chimique. Les deux types utilisés sont :
 - d.1. *Sels d'étain (T9)* : est spécifiquement employé pour réguler la vitesse de la réaction de polymérisation entre le polyol et l'isocyanate.
 - d.2. *Amine (TEDA)* : la triéthylènediamine est utilisé pour accélérer et réguler la réaction entre l'eau du mélange et l'isocyanate, qui dégage le CO₂ servant à l'expansion de mousse.
- e. Agent gonflant : Dichlorométhane (DCM). Le principal agent d'expansion, qui provoque le gonflement de la mousse est le dioxyde de carbone (CO₂), engendré par la réaction

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

entre l'eau et l'isocyanate. Un agent d'expansion secondaire peut être utilisé en combinaison avec l'eau afin de produire des mousses de basse masse volumique (inférieure à 21 kg/m^3). L'agent d'expansion utilisé est un liquide à faible point d'ébullition : le Chlorure de méthylène également appelé dichlorométhane qui bout à 40°C .

Ces réactifs sont fournis par l'unité de fabrication des mousses pour Matlas d'Es-senia (Oran - Algérie).

f. Eau du robinet

g. Charbon actif pulvérulent (CAP), charbon actif commercial (Merck, Allemagne)

h. Pétrole brut du provenance du Sahara Algérien, fourni par la raffinerie d'Arzew – Algérie pour réaliser les tests de sorption sur les composites (mousses PU-CAP) préparés. Le tableau 4 regroupe quelques caractéristiques du pétrole brut algérien testé à la raffinerie d'Arzew.

Tableau 4. Caractéristiques du pétrole brut de la raffinerie d'Arzew

Densité	ASTM 1298/D-4052	0,7849 – 0,8059
TVR (pression de vapeur saturante) à $37,8^\circ\text{C}$ (g/cm^2)	ASTM D-323	0,4400 – 0,9900
Point d'écoulement	ASTM D97	- 52°C
Eau par distillation	ASTM D95	Traces
BSW (teneur en eau et sédiments)	ASTM D 1796	Traces
Teneur en soufre	ASTM D 1551/ D-5453	0,11 % en masse
Teneur en sel	ASTM 3230/ip 265	10 ppm
Viscosité cinématique à 36°C	ASTM 445	2, 33 cst

III.1.1.2 Méthode de préparation

Le choix de la formulation a une grande importance et se fait en fonction des caractéristiques finales souhaitées, telle que la densité (ou la masse volumique), la rigidité ou la souplesse du produit final, la porosité, et des caractéristiques mécaniques [1]. Le réseau obtenu par les diverses réactions est généralement tridimensionnel [2].

Pour un mélange de l'ensemble d'ingrédients, cités auparavant, avec les proportions adéquates et stœchiométriques, les opérations se déroulent exactement comme suit :

1. Les composants chimiques sont incorporés dans un ordre donné et mélangés pendant cinq secondes environ dans un agitateur muni d'un régulateur de vitesse et d'un chronomètre. Un

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

bon mélange a été facilité par la présence d'un agent de surface pour produire une mousse homogène ;

2. Quelques dix secondes après le début de l'opération, une réaction chimique se produit et libère le gaz gonflant (CO_2). Le gaz diffuse dans le liquide et lui donne une consistance « crémeuse » ;

3. Au fur et à mesure de la production de gaz, la mousse commence à gonfler et à augmenter en viscosité. Après deux minutes environ, elle atteint son degré d'expansion maximal. A ce moment – dans une mousse de composition adéquate – le gaz résiduel s'échappe par le sommet du bloc qui a acquis une solidité suffisante pour conserver sa forme.

La résistance de la mousse continue d'augmenter et au bout de deux minutes et demie à trois minutes, la mousse se gélifie totalement.

A ce moment, la mousse prend sa forme finale, elle doit être mise à mûrir pendant 24h, ensuite, elle se refroidira et donnera au bloc ses caractéristiques physiques et mécaniques définitives [3].

III.1.1.2 Synthèse de la mousse de polyuréthane – composite

Pour la synthèse du polyuréthane modifié, en premier temps et dans un réacteur agité (figure 27), 10 g de polyol ont été entièrement mélangés avec 0, 0,5, ou 1 g de CAP pendant 15-20 s. Un autre mélange a été préparé avec 0,8 g d'eau, 0,2 g d'huile de silicone, 0,16 g de triéthylènediamine, 0,03 g d'octoate stanneux, et 0,65 g de chlorure de méthylène pendant 15 s. Les deux mélanges ont été mis en contact pendant 20-25 s. Ensuite, 7,4 g de DIT (Diisocyanate de toluène) ont été ajoutés au mélange obtenu à une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute pendant 5 s. Le mélange final a été laissé pendant 30 min pour fournir suffisamment de temps pour la réaction de moussage. L'ensemble de la procédure a été effectuée à température ambiante (23°C). Le moule utilisé était de 4,2 cm de diamètre et 21 cm de hauteur.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

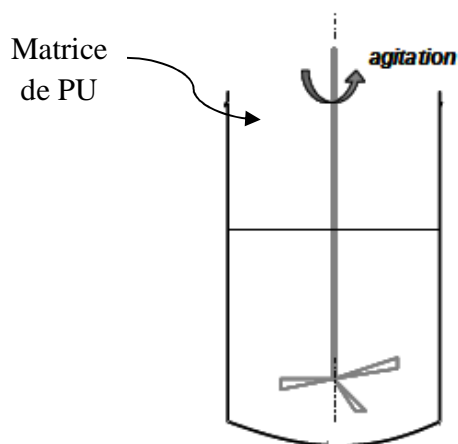


Figure 27. Schéma simplifié du montage de préparation.

Les échantillons de mousse PU-composite ont été préparés en faisant varier le pourcentage en poids du CAP ajouté à la première formulation de PU dans le but d'augmenter la capacité de sorption du composite de mousse PU - carbone activé. Le CAP a été caractérisée (Tableau 5) avant son addition à la mousse composite.

Tableau 5. Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP) utilisé

Indice d'iode (mg/g)	816,05
Indice de bleu de Méthylène (mg/g)	297,3
pH au point Zéro de charge	6,45
Surface spécifique SBET (m ² /g)	1031
Surface spécifique disponible au bleu de méthylène SBM (m ² /g)	800

III.1.2 Méthode de la sorption

Le procédé appliqué pour la mesure de la capacité de sorption des hydrocarbures notamment le pétrole est basée sur la norme ASTM F726 99: Méthode standard pour tester la capacité de sorption des adsorbants [4].

Pour les tests de sorption de pétrole, des échantillons de 50 ml de ce dernier ont été versés dans un bêcher de 250 ml. Le sorbant a été pesé et la valeur enregistrée, puis il a été immergé dans le contenu de bêcher. Après un temps d'immersion t (min \pm 20 s), l'échantillon de la mousse

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

PU modifiée a été retiré et laissé égoutter pendant 30 ± 3 s. La capacité de sorption était calculée comme suit:

$$\text{masse sorbée (g/g)} = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

Où m_0 est la masse sèche initiale du sorbant, m_t est la masse de sorbant avec hydrocarbures sorbés. Tous les tests ont été répétés trois fois à une température ambiante de $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. Les valeurs moyennes des trois essais utilisées pour les calculs.

III.1.3 Méthode de récupération de pétrole

Pour la récupération, de la quantité de pétrole sorbé, une force de compression a été appliquée sur le sorbant pour extraire au maximum de pétrole tout en conservant intactes les caractéristiques physiques des échantillons de mousse.

III.1.4 Régénération des composites PU- CAP

La méthode de régénération des sorbants appliquée est une méthode chimique proposée par Nikkhah et al. [5]. Les sorbants utilisés ont été immergés et mélangés avec le toluène dans un bécher de 250 ml. Après que, les sorbants ont été retirés, ils ont été lavés par l'éther de pétrole trois fois. Ensuite, les échantillons ont été séchés dans un four pendant 1 heure à $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.1.5 Techniques de caractérisation du matériau préparé

Les principales techniques analytiques employées pour la caractérisation des polyuréthanes sont présentées.

III.1.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est un outil d'imagerie très performant pour déterminer la morphologie des surfaces des matériaux [6]. Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser des faisceaux d'électrons pour réaliser une image.

Le fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est fondé sur les différentes interactions possibles entre les électrons produits au niveau d'une cathode (faisceau incident d'électrons primaires) et un volume donné du matériau. Lors de l'interaction du faisceau primaire d'électrons avec l'échantillon, le matériel peut répondre de différentes façons en émettant des

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

électrons primaires rétrodiffusés sans perte d'énergie (par interaction élastique), des électrons dits « secondaires » lorsqu'une partie de l'énergie a été transmise au matériau. Le mode le plus standard en imagerie MEB consiste à récupérer les électrons secondaires. En effet, la quantité d'électrons secondaires émis dépend de la topologie de la surface et permet d'établir un contraste en fonction de l'angle que fait la surface locale avec le faisceau d'électrons incidents. On peut ainsi avoir une image du relief de la surface observée. La résolution d'un MEB est, dans ce mode d'observation, de l'ordre de la taille du faisceau incident, soit environ 10 nm dans la plupart des cas.

Dans quelques cas, pour accéder au cœur des matériaux, ils doivent être préalablement coupés. Avant leur observation, les échantillons sont recouverts par métallisation d'un dépôt conducteur de carbone.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation du MEB (laboratoire LCME de l'université de Savoie, France) se limite à l'observation topographique d'une surface et nous a permis de quantifier la taille des cellules des matériaux poreux obtenus par analyse des images [7].

III.1.5.2 Analyse de mouillabilité

Le mouillage décrit les phénomènes physiques lorsque trois phases, dont au moins une est liquide, sont mises en contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, plusieurs comportements peuvent apparaître (figure 28).

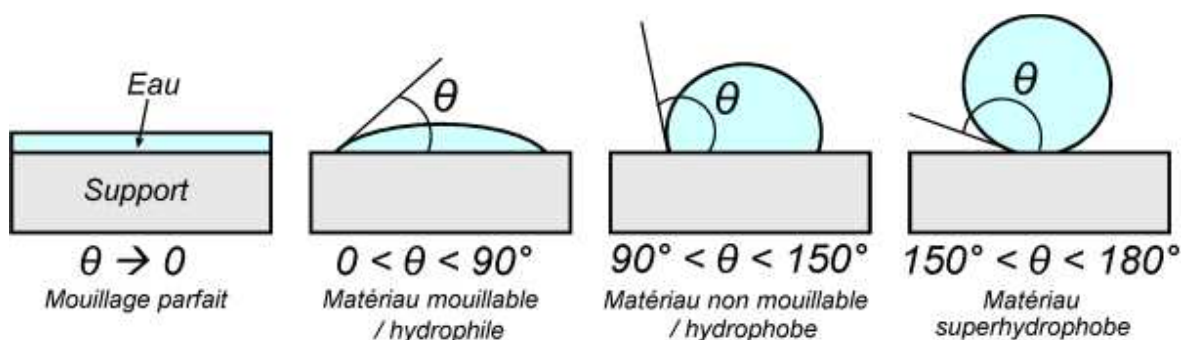


Figure 28. Comportement des matériaux selon le degré de mouillabilité

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Sur une surface plane et homogène, l'angle de contact d'une goutte posée est l'angle d'équilibre θ_e et est unique. Cependant, les surfaces réelles sont rarement planes et homogènes. Sur des surfaces présentant une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, l'angle de contact apparent θ^* diffère de celui mesuré sur la surface idéale correspondante. Cet angle de contact apparent varie entre deux valeurs extrêmes, l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r . Ce phénomène est appelé hystérésis de l'angle de contact.

Expérimentalement, si le liquide est ajouté dans la goutte, l'angle de contact augmente d'abord sans que la ligne de contact ne bouge. L'angle d'avancée θ_a correspond à l'angle mesuré au moment où la ligne triple commence à avancer. De la même façon, si du liquide est enlevé de la goutte, l'angle de reculée correspond à l'angle θ_r mesuré au moment où la ligne triple commence à reculer (figure 29).

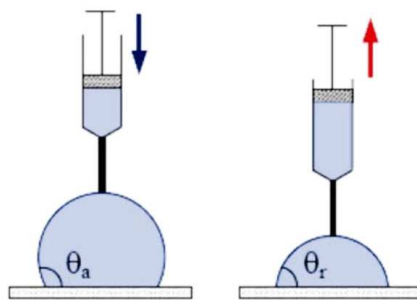


Figure 29. Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface.

III.1.5.3 Densité

Les mesures de densité seront effectuées selon deux procédures, soit par la mesure dite « géométrique » pour les échantillons les plus volumineux, soit par la mesure basée sur le principe d'Archimède.

A. Mesure géométrique

Dans ce cas, les échantillons seront mesurés au pied à coulisse, afin de déterminer le volume d'échantillon ($V_{éch}$), puis l'échantillon est pesé au moyen d'une balance hydrostatique pour obtenir sa masse ($m_{éch}$).

On peut alors déterminer la densité de l'échantillon au moyen de l'équation suivante :

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

$$d_{éch} = \frac{\rho_{éch}}{\rho_{eau}} = \frac{m_{éch}/V_{éch}}{\rho_{eau}} \quad \text{Avec :}$$

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau

$\rho_{éch}$: masse volumique de l'échantillon

$d_{éch}$: densité de l'échantillon

B. Mesure par le principe d'Archimède

Dans ce cas, le principe de la mesure est basé sur la poussée d'Archimède, à savoir que tout solide immergé subit une force de poussée d'intensité égale au poids de fluide déplacé par le volume du solide. Pour cette mesure, le solide est donc d'abord pesé dans l'air, puis dans un autre fluide, qui est dans notre cas de l'huile végétale (les mousses PU préparées ont un comportement hydrophobe). La densité peut alors être calculée grâce à l'équation ci-après :

$$d_{éch} = d_{air} + \frac{m_{éch.a} + d_{huile}}{A.(m_{éch.a} + m_{éch.h})} \quad \text{Avec :}$$

d_{air} : densité de l'air

d_{huile} : densité de l'huile

$d_{éch}$: densité de l'échantillon

$m_{éch.a}$: masse du solide dans l'air

$m_{éch.h}$: masse du solide dans l'huile

A : facteur correctif prenant en compte la poussée d'Archimède exercée sur le montage.

Le dispositif expérimental utilisé est une balance de Mohr hydrostatique (Figure 30), avec une précision de mesure à 10^{-4} grammes près. Le dispositif est composée d'un béccher rempli d'huile végétale, reposant sur un trépied, et d'un système support / nacelle qui repose sur la balance.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

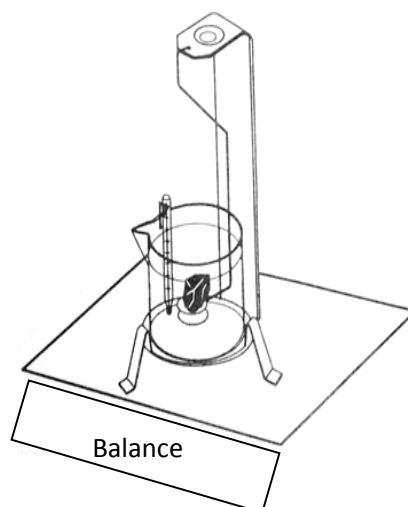


Figure 30. Dispositif expérimental pour la mesure de densité.

L'échantillon a été placé sur le plateau supérieur du module suspendu pour mesurer la masse $m_{\text{éch.a}}$ du solide dans l'air, ensuite, dans ou sous la nacelle, selon qu'il flotte ou non, (dans notre cas sous la nacelle), pour la mesure de $M_{\text{éch.h}}$ de la masse du solide dans l'huile.

III.1.5.4 Analyse spectroscopique : Infrarouge et Raman

Des techniques de spectroscopie infrarouge et Raman appartiennent à la spectroscopie vibrationnelle. Elles sont utilisées pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire. Les spectres de Raman et IR sont des techniques complémentaires. En général, la spectroscopie IR est utilisée pour la mesure des vibrations asymétriques des groupes polaires, tandis que pour Raman, la spectroscopie est appropriée pour les vibrations symétriques des groupes non polaires (apolaires) [8].

A. Infrarouge à réflectance totale atténuée IR-ATR

La spectroscopie infrarouge est un outil simple et rapide pour la caractérisation de la composition moléculaire globale des polymères. Il s'agit par conséquent d'une technique très utile dans l'analyse des polyuréthanes [9].

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = (1/\lambda)$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} .

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2,5 et 25 μ m soit ν compris entre 0,04 et 0,4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent. La figure 31 représente un Schéma de principe d'une spectroscopie FTIR.

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée avec un spectrophotomètre Nicolet iS 10 équipé d'un système macro-ATR (réflectance totale atténuée) Smart Endurance (laboratoire LCME de l'université de Savoie). Les paramètres d'acquisition sont les suivants : gamme spectrale en nombres d'onde de 600 à 4000 cm^{-1} , 128 scans pour chaque spectre à une résolution spectrale de 5 cm^{-1} .

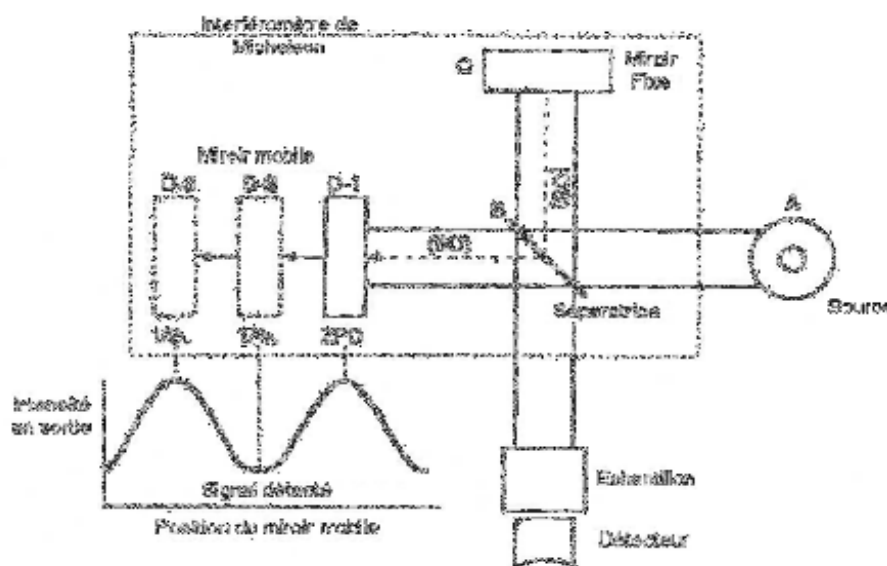


Figure 31. Schéma de principe d'une spectroscopie FTIR.

B. Spectroscopie RAMAN [9]

Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. (Approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Le changement de fréquence est ainsi appelé effet Raman.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Le principe : En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second correspond à des photons en nombre très limité pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) (Figure 32). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

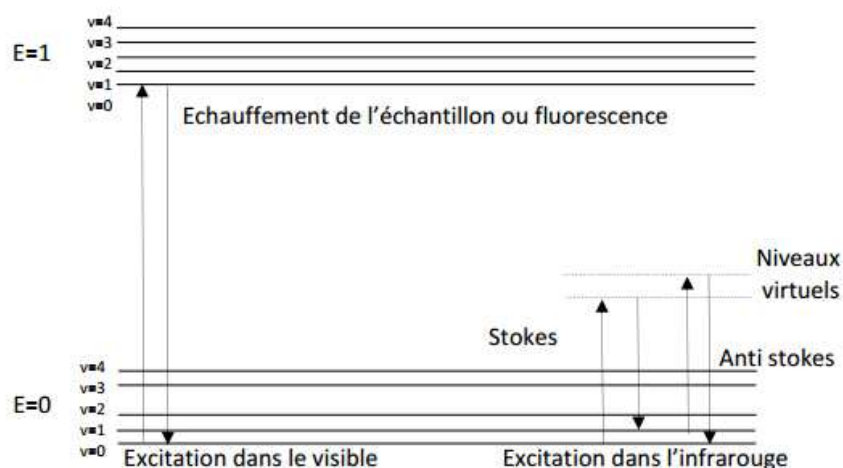


Figure 32. Diagramme de Jablonski Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison à celles des photons incidents. Comme l'indique le schéma ci-dessus, la seconde excitation ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques d'où la nécessité de faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels. Une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau «permis». C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie. La figure 33 représente un Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

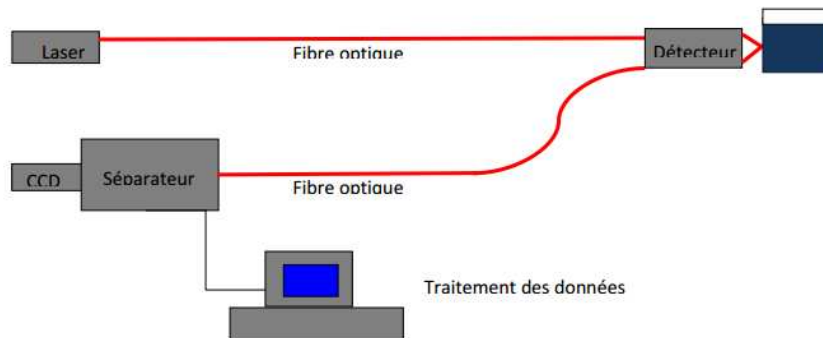


Figure 33. Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de nature différente:

- * Identification de phases ou de composés chimiques ;
- * Caractérisation des matériaux ;
- * Détermination de la structure moléculaire ;
- * Etude des systèmes amorphes et cristallins.

III.1.5.5 Analyse mécanique : cycle compression-décompression

Les tests mécaniques sont généralement utilisés pour l'analyse des propriétés physiques telles que la densité, la résistance à la compression et la déformation permanente, la résistance à la rupture, la résilience, la résistance à la déchirure, le flux d'air...

Pour les matériaux alvéolaires tels que les mousses polymères, les propriétés mécaniques sont souvent mesurées par des tests de compression. Ainsi, l'échantillon est comprimé entre les deux plateaux de compression de l'appareil jusqu'à une déformation établie (Figure 34).

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

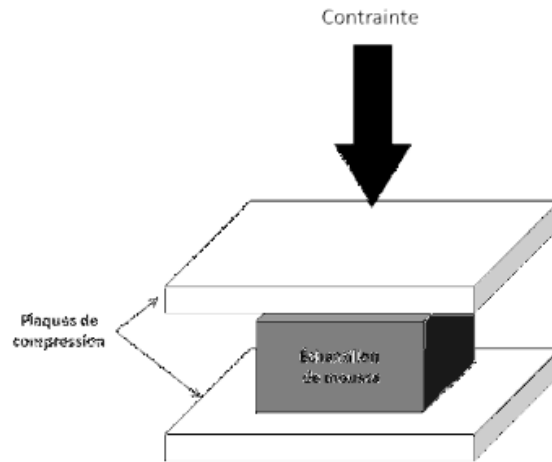


Figure 34. Présentation d'un essai mécanique en compression [10].

La variation de la contrainte appliquée pour déformer l'échantillon est mesurée par un capteur de force et est enregistrée tout au long de la déformation. Grâce à l'analyse des données, les valeurs de contrainte sont visualisées en fonction des valeurs de déformation pour montrer la courbe contrainte-déformation.

Un cycle de compression-décompression unidirectionnelle comporte deux phases : la phase de charge suivant une direction bien déterminée jusqu'à un niveau de compression final préalablement défini et la phase de décharge suivant la même direction. Lorsque le nombre de cycle est supérieur à un, l'essai de compression-décompression est dit multi-cycles [10,11].

III.2 Résultats et discussions

Les échantillons de mousses de polyuréthane - charbon actif en poudre ont été préparés en variant le pourcentage massique de 0 à 9,44 %. Le tableau 6 résume les capacités de sorption du pétrole obtenues en fonction de ce pourcentage. La figure 35 illustre la mauvaise qualité des matériaux obtenus pour des pourcentages de CAP > 5,81 %.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP



Figure 35. Echantillons de mauvaise qualité de taux de charbon actif supérieur a 5,81%.

III.2.1 Etude de la sorption pour un système eau-pétrole pour 30 min

Pour les systèmes eau- pétrole, on remarque clairement au cours de l'expérience le déphasage entre l'eau et le pétrole, pour étudier la capacité de sorption au pétrole et à l'eau en même temps du monolithe (composite PU-CAP), on fait immerger en appuyant une force pour une durée de 30 minutes, un morceau de monolithe dans les deux phases. Le montage expérimental suivant sert à extraire facilement la quantité de l'eau non sorbée puis la quantité de pétrole restante. La figure 36 montre le dispositif expérimental utilisé pour réaliser l'étude de la sorption.



Figure 36. Dispositif expérimental pour l'étude de la sorption.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Tableau 6. Variation de la capacité de sorption en fonction du taux massique du CAP ajoutée au bout de 30 min

Taux massique du CAP	m_0	m_{sorb}	m_{sorb}/m_0
0	0,090	0,912	10,106
3	0,051	1,034	20,166
4,95	0,078	1,773	22,753
5,81	0,081	2,489	30,676
9,44	0,081	3,404	41,847

D'après le tableau, il est remarquable que l'ajout du charbon actif a un effet important sur la capacité de sorption du pétrole par les composites préparés.

III.2.2 Caractérisation

III.2.2.1 Microscopie électronique à balayage MEB

Les mousses de polyuréthane peuvent être définies comme des matières plastiques, dans lequel une partie de la phase solide, est remplacé par le gaz sous la forme de multiples petites bulles (cellules) [1]. Du point de vue géométrique, si les bulles de gaz occupent un volume inférieur à 76%, ils peuvent être sphériques. Si elles occupent un volume supérieur à 76%, ils seront faussés en polyèdres quasi-sphérique [2].

La préparation des échantillons implique la coupe des échantillons de mousse en morceaux de dimensions 5 x 3 x 2 mm approximativement. La coupe en morceaux de petites tailles est nécessaire pour permettre aux échantillons de rentrer dans la chambre à vide du microscope. Ce type de préparation de l'échantillon permet également d'exposer et de visualiser des sections des arêtes des cellules de la mousse aux endroits où l'échantillon a été coupé.

Tous les échantillons ont été fixés sur des porte-échantillons en aluminium et si nécessaire métallisés. La métallisation a permis de couvrir la surface des échantillons d'une couche conductrice et d'éviter ainsi les phénomènes de cumul de charges.

La figure 37 montre les images de tous les échantillons de cette étude.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

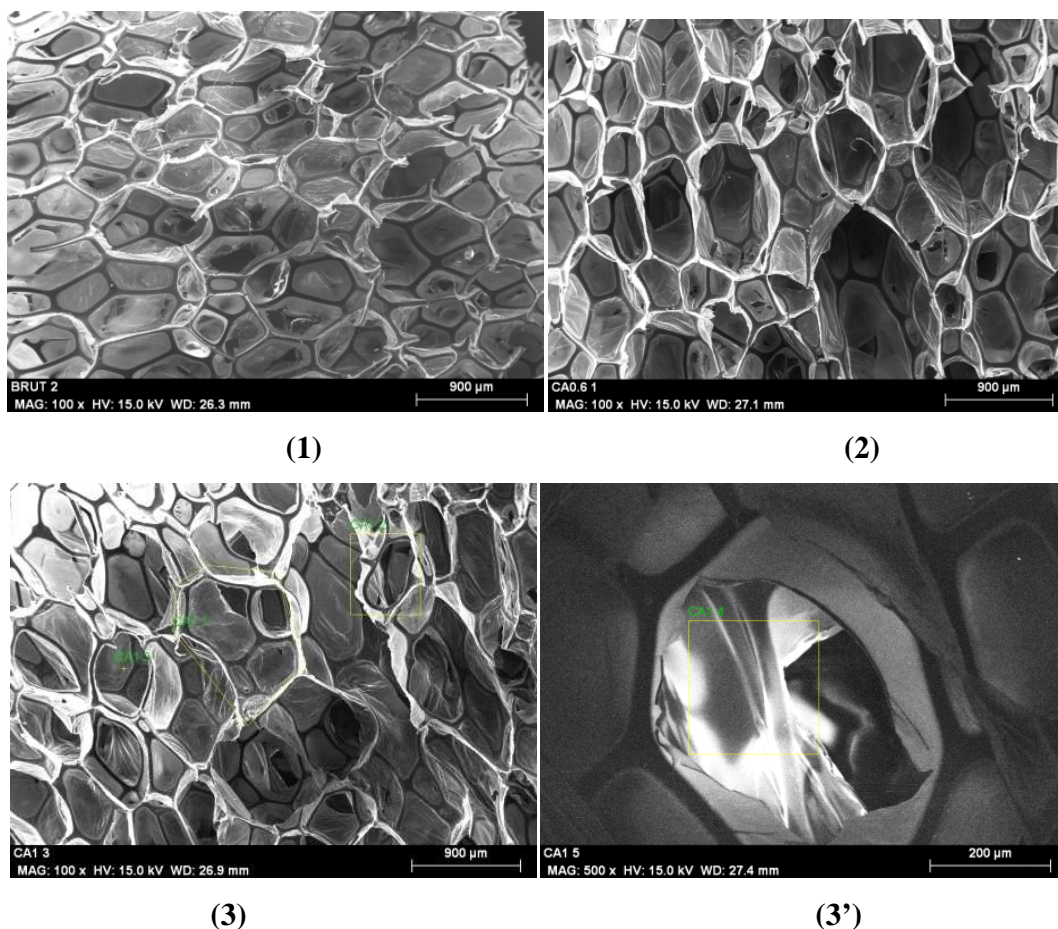


Figure 37. Micrographies électroniques à balayage des PUs ; 1) dans sa forme non traitée d'origine (brut) ; 2, 3) dans sa forme composite (PU - 5,81 % CAP).

L'image obtenue par micrographies MEB de PU vierge et PU composite montre des mousses à cellules ouvertes. La structure de la cellule PU brute semblait pentagonale et non régulière. La taille de la cellule est principalement de 100 à 400 µm. En outre, les Fig. 37.2 et 3 montrent que l'addition de CAP a provoqué certaine destruction de la structure cellulaire du PU (figure 37.3' où le taux massique du CAP est de 5,81%). Le CAP est réparti plus équitablement sur le coin des cellules.

III.2.2.2 Analyse de mouillabilité

Quand on dépose une goutte d'eau sur un support solide, la goutte s'étale plus ou moins. Cela dépend de la mouillabilité du matériau constituant le support. Pour estimer la mouillabilité

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

de nos échantillons, on mesure l'angle de mouillage formé par une surface de mousse PU-CAP et par la tangente d'un « bord » de la goutte au niveau du contact support/eau.

La caractérisation de mouillage de surfaces préparées a été réalisée par une analyse du processus d'intrusion des gouttes d'eau dans les pores. La Figure 36 montre le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse de l'angle de contact.



Figure 38. Dispositif expérimental pour l'étude de la mouillabilité.

La figure 39 présente le comportement du matériau selon l'angle de mouillage.

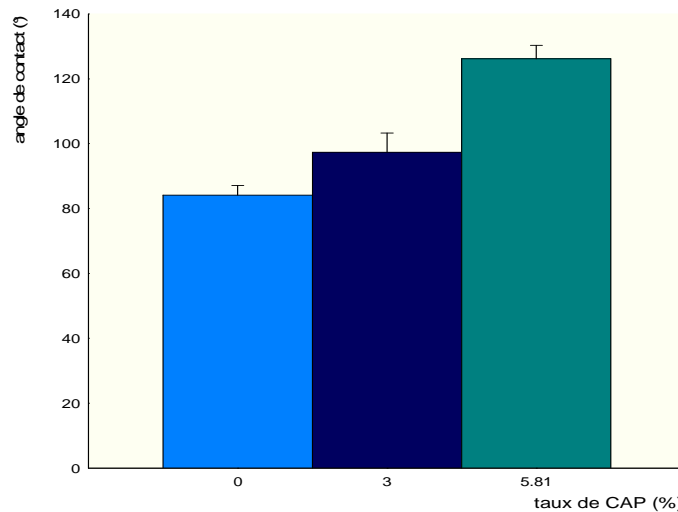


Figure 39. Variation de l'angle de contact de composite PU-CAP avec l'eau en fonction de taux de CAP ajouté.

La figure 39 montre que les mousses PU-CAP sont hydrophobes avec un angle de contact (θ) de 101° pour les composites de 3% de CAP et de 128° pour les composites de 5,81% de CAP par contre les mousses PU brutes sont peu mouillable avec un $\theta = 81^\circ$ de comportement

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

hydrophile. La mouillabilité de composites PU-CAP est partielle pour l'eau et totale pour le pétrole, ce qui explique le comportement oléophile des composites.

III.2.2.3 Densité

La densité est un paramètre important de la performance de la mousse en ce qui concerne le confort, et la durabilité des mousses souples, il se base sur la contribution du poids et le volume de la structure polymère et des gaz piégés dans les cellules.

Les mesures de densité ont été effectuées selon deux procédures, soit par la mesure dite « géométrique » pour les échantillons les plus volumineux, soit par la mesure basée sur le principe d'Archimède.

➤ *Mesure géométrique*

Détermination du volume de l'échantillon : $V_{\text{éch}}$, les échantillons ont été mesurés au pied à coulisse manuel

Détermination la masse de l'échantillon : $m_{\text{éch}}$, les échantillon ont été pesés au moyen d'une balance hydrostatique pour en obtenir la masse.

Le tableau 7 représente la densité des échantillons de mousse PU-CAP

Tableau 7. Variation de la densité apparente en fonction du taux du CAP

Echantillon (% en masse)	Masse $m_{\text{éch}}$ (g)	Volume $V_{\text{éch}}$ (cm ³)	ρ apparente (g/ cm ³)	d (apparente) = $\frac{\rho_{\text{apparente mousse}}}{\rho_{\text{eau}}}$
0	0,0382	2,4505	0,0156	0,0156
3	0,038	2,4000	0,0158	0,0158
4,95	0,0461	2,2540	0,0205	0,0205
5,81	0,048	1,9440	0,0247	0,0247
9,44	0,0517	1,7969	0,0288	0,0288

Les valeurs de la densité apparentes des mousses PU-CAP montrées dans le tableau ci-dessus montrent que la densité augmente avec le pourcentage massique de CAP ajouté à la matrice initiale de PU. La quantité du CAP ajoutée ne s'évapore ni ne réagit au cours de la réaction, c'est une charge non transformée.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

➤ *Mesure par le principe d'Archimède*

Le solide est d'abord pesé dans l'air, puis dans l'huile végétale (les mousses PU préparées ont un comportement hydrophobe). Pour remplir tout le vide qui peut exister à l'intérieur des échantillons, un sous vide a été créé puis une quantité d'huile végétale a été versée pour forcer sa pénétration dans les pores puis les échantillons ont été immergés dans un bain ultrasonique pour enlever les bulles de gaz qui peuvent fausser les résultats (figure 40).

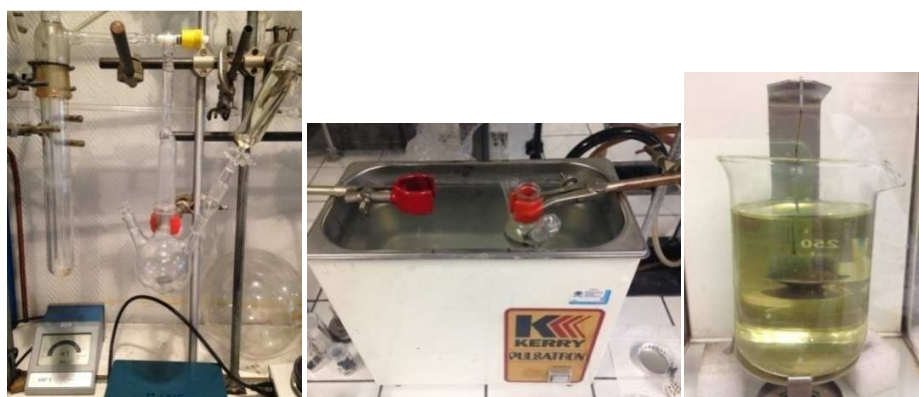


Figure 40. Mesure de densité par la poussée d'Archimède en utilisant une huile végétale.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 8. Résultats de la densité par la poussée d'Archimède

Echantillon (% en masse)	$m_{\text{éch.a}}$ (g)	$m_{\text{éch.h}}$ (g)	ρ par la poussée d'Archimède (g/cm^3)	$d = \frac{\rho_{\text{mousse}}}{\rho_{\text{eau}}}$
0	0,0382	0,0058	1,0373	1,0373
3	0,038	0,0044	1,0572	1,0572
4,95	0,0461	0,0063	1,0776	1,0776
5,81	0,048	0,0063	1,0857	1,0857

On trouve des valeurs de densité légèrement élevées en comparant avec les valeurs de la densité apparente, cela peut s'expliquer par la présence de bulles d'air ou de cavités remplies par l'huile utilisée pour la mesure de densité par la méthode de la poussée d'Archimède. La comparaison entre les deux densités est représentée sur la figure 41.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

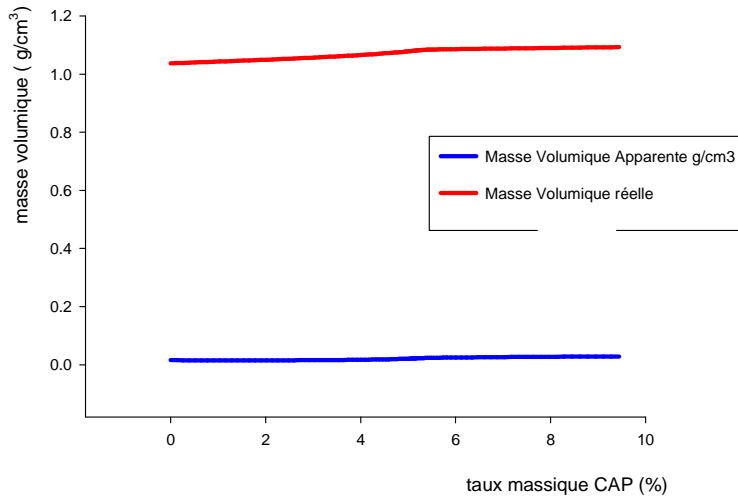


Figure 41. Comparaison des densités mesurées par les deux méthodes.

La densité apparente ou la masse volumique apparente est en rapport avec le volume apparent, le volume interstitiel et celui des pores alors que la masse volumétrique réelle est en rapport avec le volume apparent diminué du volume des pores, le volume interstitiel n'existant plus, ce qui explique la légère différence entre les deux types de densités.

III.2.2.4 Porosité

La porosité des mousses PU-CAP a été calculée par la formule suivante :

$$porosité = \frac{V_{pores}}{V_{total}} = 1 - \frac{\rho_{apparente}}{\rho_{réelle}}$$

Le tableau ci-après représente les valeurs de la porosité des différents échantillons.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Tableau 9. La porosité

Echantillon (% en masse)	Masse Volumique apparente g/cm ³	Masse Volumique par la poussée d'Archimède	Porosité
0	0,0156	1,0373	0,9850
3	0,0158	1,0572	0,9850
4,95	0,0205	1,0776	0,9810
5,81	0,0247	1,0857	0,9773
9,44	0,0288	1,0931	0,9737

La présence des particules solides augmente la densité des matériaux alvéolaires et aussi la dimension des cellules et en conséquence la porosité diminue.

III.2.2.5 Analyse spectroscopique : Infrarouge et Raman

En raison de la sensibilité des molécules à la spectroscopie IR et Raman, aux variations du moment dipolaire et de la polarisabilité, respectivement. Les molécules vibrent en cours d'examen, la spectroscopie Raman est particulièrement utile dans la caractérisation des polymères homonucléaires, alors que la spectroscopie IR donne généralement des informations plus utiles pour l'identification des groupes polaires. Les vibrations qui sont actifs en Raman peuvent être inactives en infrarouge, et vice versa. La nature complémentaire de l'IR et Raman est d'une importance particulière dans la caractérisation de la structure macromoléculaire.

➤ *Infrarouge à réflectance totale atténuée IR-ATR*

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée avec un spectrophotomètre (figure 42) Nicolet iS 10 équipé d'un système macro-ATR (réflectance totale atténuée) Smart Endurance (laboratoire LCME de l'université de Savoie). Les paramètres d'acquisition sont les suivants : gamme spectrale en nombres d'onde de 600 à 4000 cm⁻¹, 128 scans pour chaque spectre à une résolution spectrale de 5 cm⁻¹.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP



Figure 42. Spectrophotomètre FTIR utilisée.

Les spectres réalisés en réflectance totale atténuée (ATR) sur le PU brut, PU – CAP sont présentés sur les figures 43 et 44.

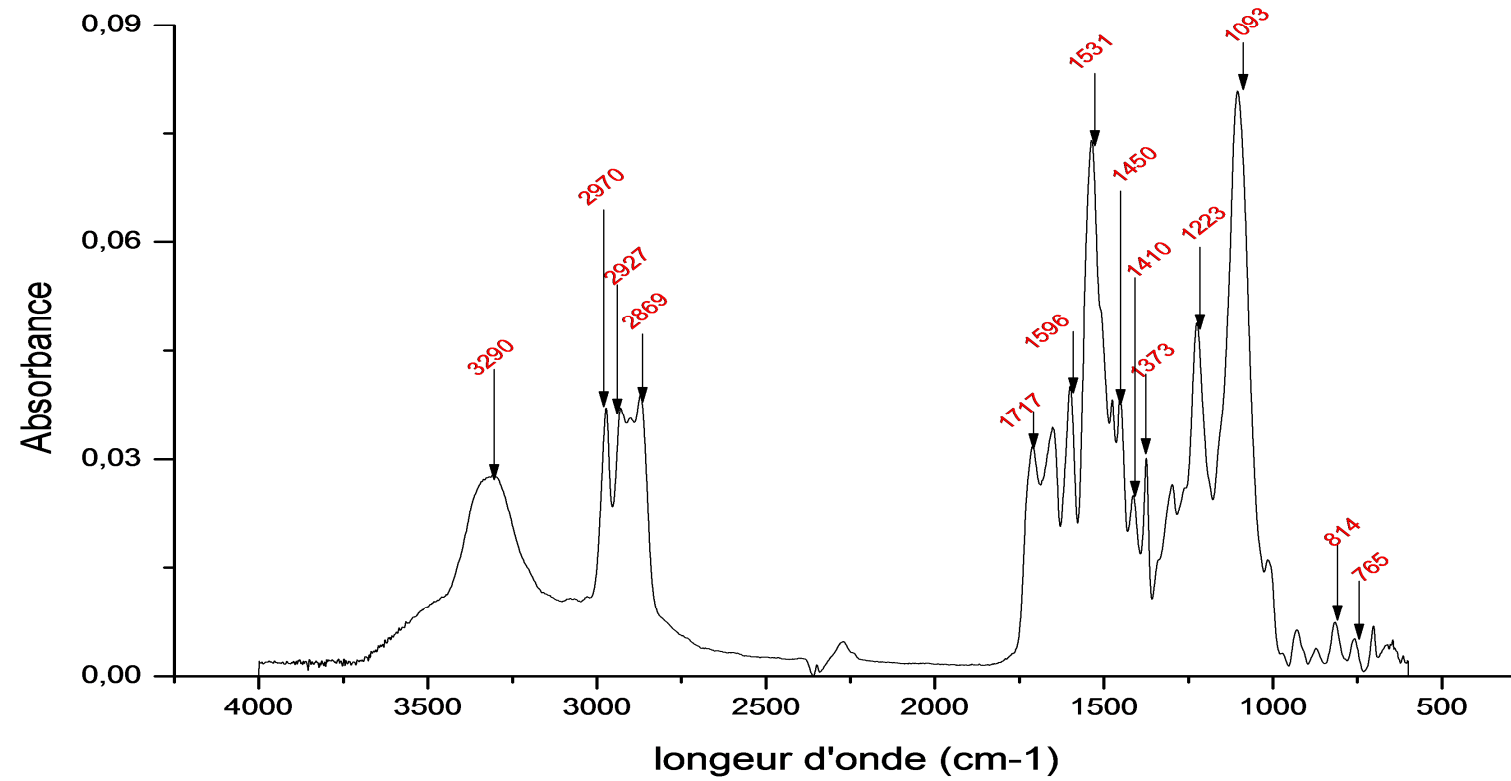


Figure 43. Spectre IR d'une mousse polyuréthane brute (non modifiée).

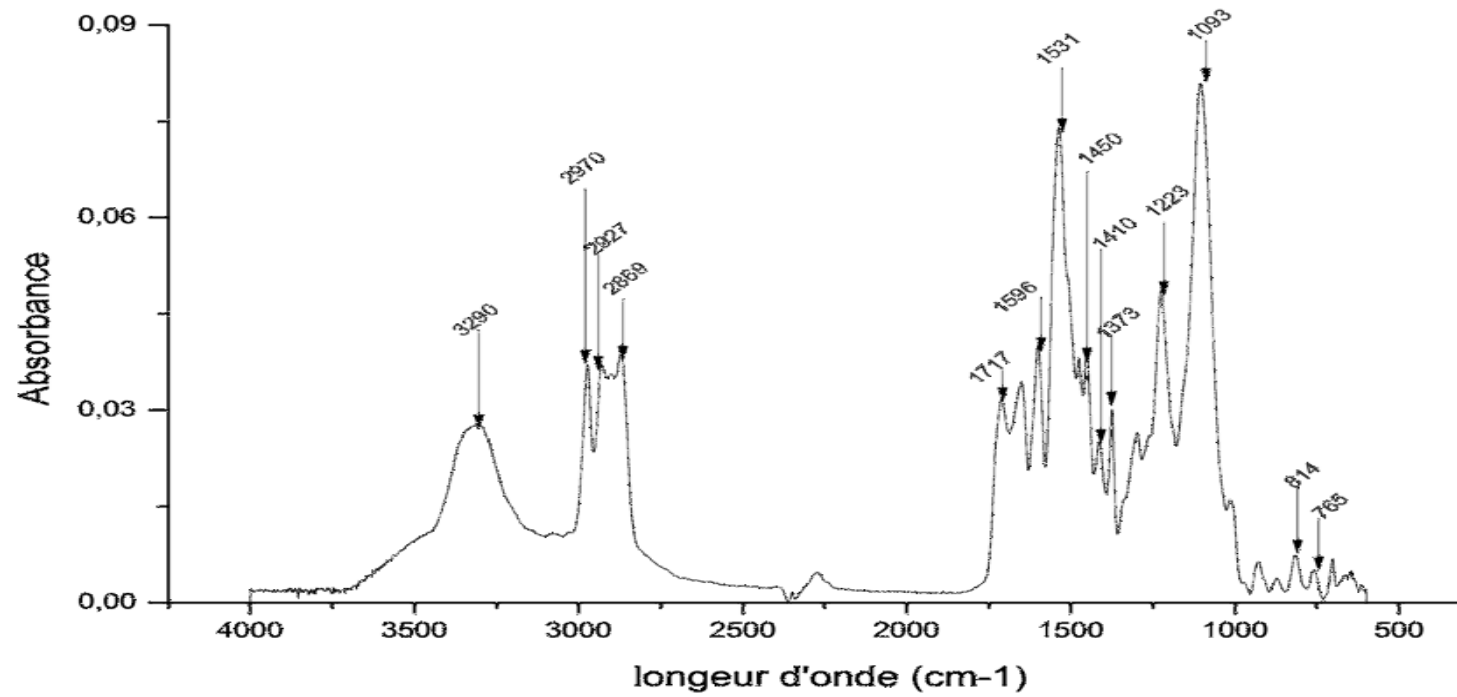


Figure 44. Spectre IR d'une mousse PU- 5,81% CAP.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Les spectres FTIR de la mousse polyuréthane synthétisée sont représentés sur la Figure 43. Les pics caractéristiques du PU sont évidents près de 3293 cm^{-1} [1]. Ces pics appartiennent à la vibration correspondante du groupe fonctionnel hydroxyle (O-H), probablement en raison de leur existence dans un polyol qui n'a pas réagi (réaction du polyol avec de l'isocyanate). En outre, l'absorption d'isocyanate n'apparaît pas à 2275 cm^{-1} en raison de la réaction complète de l'isocyanate avec le polyol et l'eau pour former des liaisons uréthane et du dioxyde de carbone respectivement [2]. Les pics près du nombre d'onde de 2950 cm^{-1} sont associés à la vibration du groupe fonctionnel dans les chaînes carboniques $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}$ [1 - 3]. Le pic aigu au nombre d'onde de 1717 cm^{-1} est lié à la fonction uréthane et le carbonyle (C=O) du groupe fonctionnel existant dans la liaison uréthane [3 - 4]. Le pic à 1093 cm^{-1} est attribué à la vibration étherique du groupe C-O [1 - 3]. Le pic à 1531 cm^{-1} est dû aux groupes C-N et N-H (Amides II) [4]. Le signal d'intensité moyenne observée autour de 1596 cm^{-1} appartient à la vibration aromatique C=C [4-5]. Un large pic alcool O-H est détecté à 3293 cm^{-1} [1]. Le groupement C-H du cycle aromatique peut être observé à 814 cm^{-1} [4 - 5].

La figure 44 présentée ci-dessus montre la similarité des spectres pour les trois PU-%CAP du probablement à l'apolarité du charbon actif ajouté initialement à la matrice du polyuréthane. Pour plus d'information la technique de Raman a été recommandée.

➤ *Spectroscopie RAMAN*

La spectroscopie Raman apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge. Elle se repose sur le principe de la polarisabilité des matériaux étudiés, ci- après les spectres de Raman pour une mousse PU vierge (Fig. 45) et pour un composite PU-CAP à 5,81% de CAP (Fig. 46).

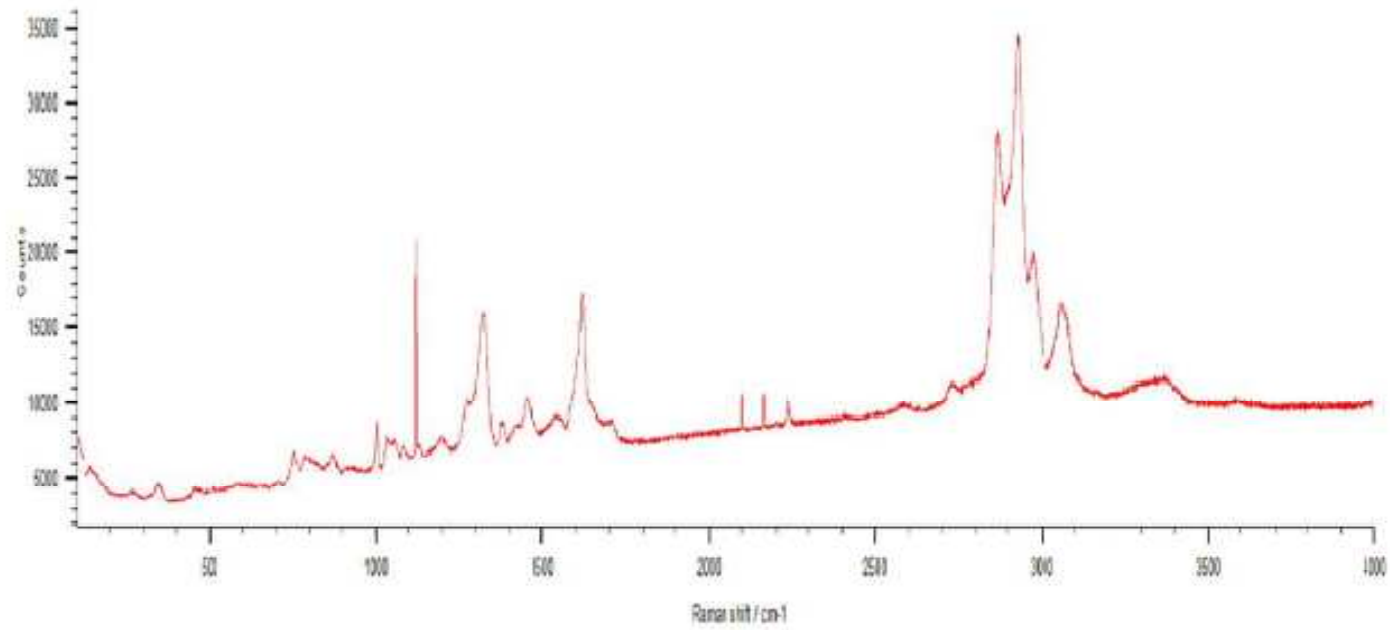


Figure 45. Spectre Raman d'une mousse Polyuréthane brute.

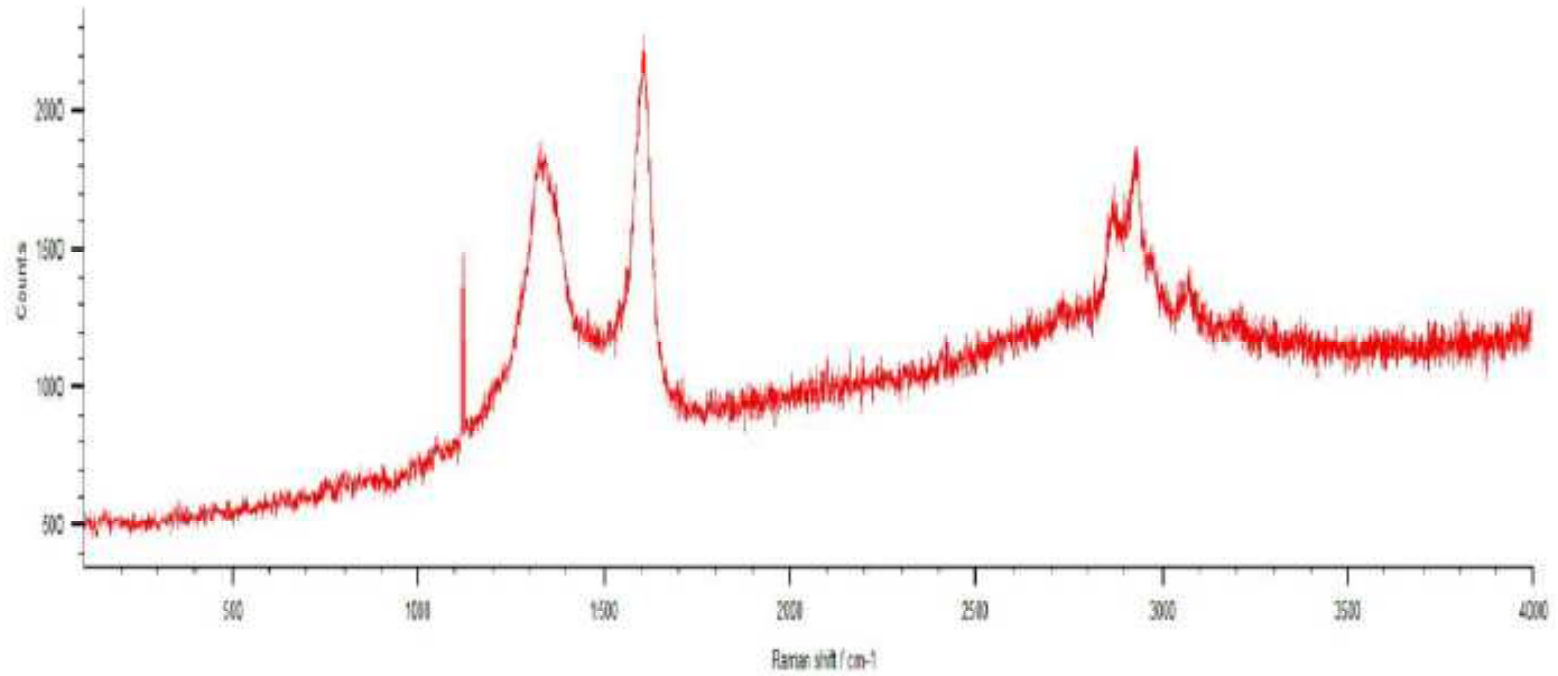


Figure 46. Spectre Raman d'une mousse Polyuréthane modifiée par 5,81% du CAP.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Pour les mousses de polyuréthane brutes, l'ensemble des pics trouvés dans le spectre FTIR sont présents dans le spectre Raman. Des déplacements de fréquences sont probablement dus à des effets inductifs ou de conjugaison.

Pour les composites PU-CAP, dans la région de fréquence entre 1300 à 1600 cm^{-1} , deux pics intenses à 1350 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} sont présents, les longueurs d'ondes correspondant à celles de charbon actif.

III.2.2.6 Analyse mécanique : cycle compression-décompression

L'essai de compression/décompression a été assuré par la machine de traction-compression «Lloyd Instruments LF Plus 2745 (Ametek compagne) » (figure 47). Le dispositif comporte un plateau inférieur fixé et un plateau supérieur mobile qui suit un mouvement vertical. La phase de charge est accomplie à travers le vérin supérieur qui se déplace verticalement vers le bas jusqu'au niveau de compression final préalablement défini (pour notre cas 80%). La phase de décharge est assurée par son déplacement vers le haut décharge.

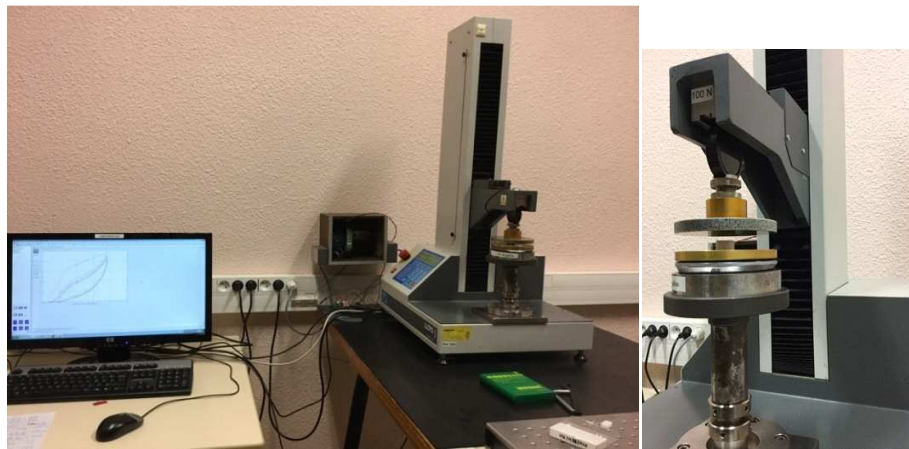


Figure 47. Machine de compression – décompression uniaxiale.

La force maximale mesurée lors du cycle doit être la plus proche possible de la capacité maximale de la cellule de force (dans notre cas 100 N) afin de maximiser le rapport signal/ bruit au niveau de l'acquisition. Les capteurs de déplacement et de force sont intégrés dans la machine. Le nombre de cycles, les conditions d'essai, la période d'échantillonnage et les grandeurs physiques à extraire sont définis à travers la fenêtre de configuration.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

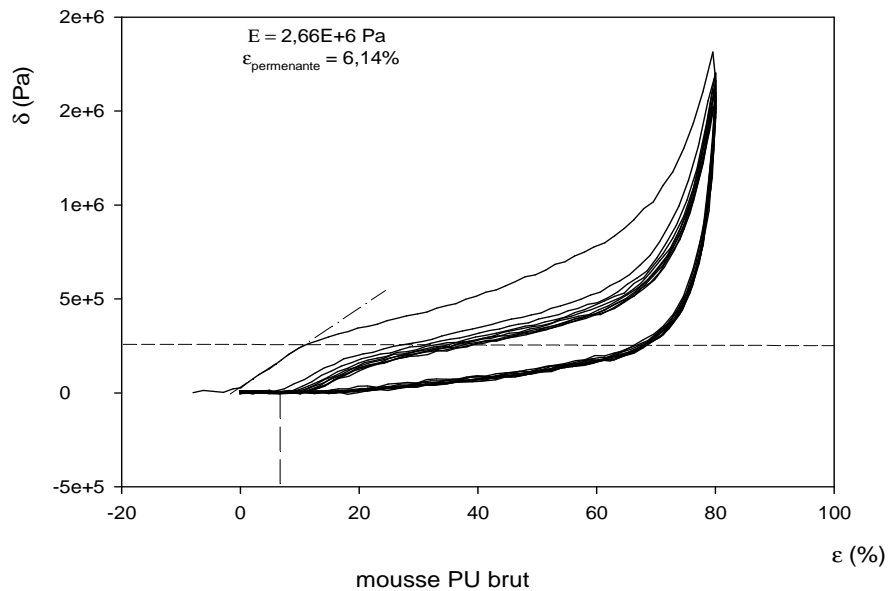
➤ Courbes contrainte-déformation

Une courbe contrainte-déformation typique des matériaux viscoélastiques montre trois régimes de déformation.

La première partie de la courbe est linéaire et correspond au régime élastique;

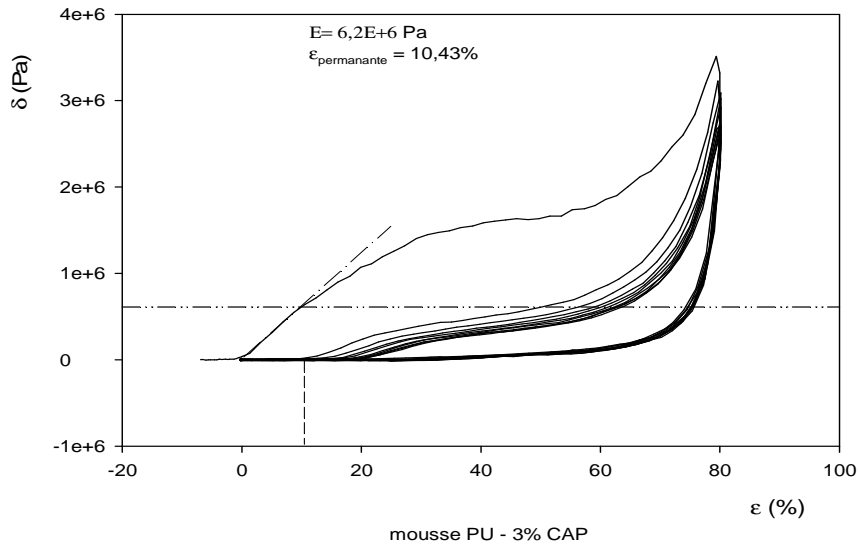
La deuxième partie montre un long palier à contrainte presque constante qui correspond au régime plateau;

La dernière partie est connue en tant que le régime de densification.

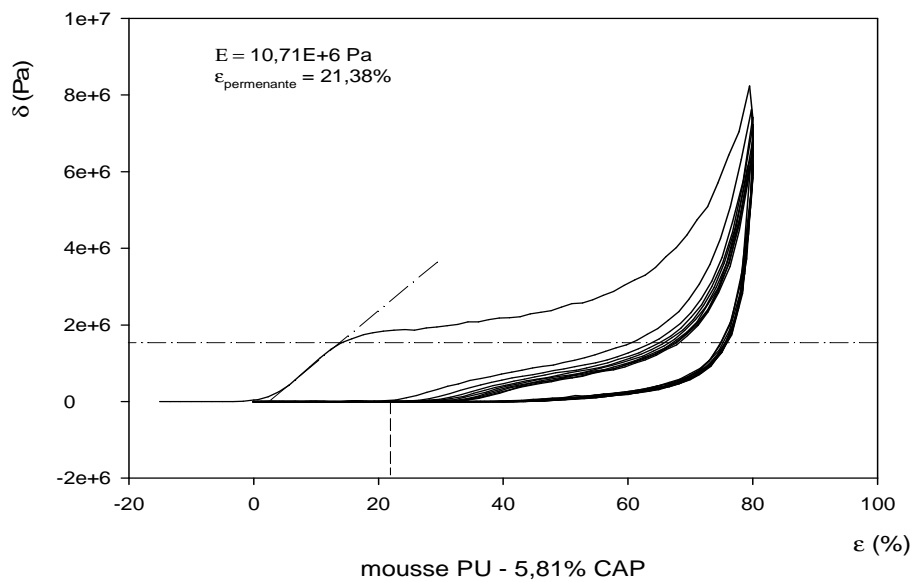


a)

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP



b)



c)

Figure 48. Variation de la contrainte en fonction de la déformation- a) PU brute ; b) PU-CAP 3% ; c) PU-CAP 5,81%.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Les mousses préparées se déforment à faible niveau d'effort. Leur réponse contrainte déformation en compression uniaxiale est de forme hystérésis qui se distingue clairement, avec les trois zones de comportement (voir la figures 48, a,b,c). D'abord, le matériau admet une raideur relativement élevée qui donne lieu à une montée initiale relativement raide jusqu'à la charge critique (qui détermine le début du régime plateau). C'est généralement une phase élastique linéaire, cette phase est due au fléchissement des arêtes des cellules. Au moment de la suppression de la contrainte, la déformation de l'échantillon est complètement réversible. Ensuite, le matériau admet une rigidité relativement faible et une phase dite plateau en contrainte est observée. Elle correspond à la présence de vides qui provoquent l'écrasement progressif des cellules. Elle est associée à la déformation plastique de la structure et à la rupture des parois des cellules. Enfin, la réponse devient rigide donnant lieu à une montée raide de nouveau. Lorsque la déformation augmente, les parois des cellules entrent en contact les unes avec les autres et lorsque tous les vides sont remplis, la résistance de la mousse augmente rapidement, de manière proportionnelle à la contrainte mesurée. C'est la phase de densification du matériau. Elle correspond à l'écrasement complet des cellules où la contrainte augmente rapidement.

Lorsque le nombre de cycles augmente, on observe une perte progressive de la résistance à la charge, et une perte plus faible entre les cycles suivants. Cette perte est importante en passant du premier au deuxième cycle pour les trois types de mousses. Elle devient faible après quatrième cycle pour les PU brutes, après le septième cycle pour les PU-3% CAP, et après le neuvième cycle pour les PU-5 ,81% CAP.

A la décharge (décompression), les courbes de réponse des différents cycles se superposent à peu près, mais on observe une légère augmentation de la déformation résiduelle (permanente) avec le nombre de cycles.

➤ *Déformation permanente*

La déformation permanente aussi appelée déformation résiduelle correspond à la déformation limite de la partie linéaire (fin de la région élastique).

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

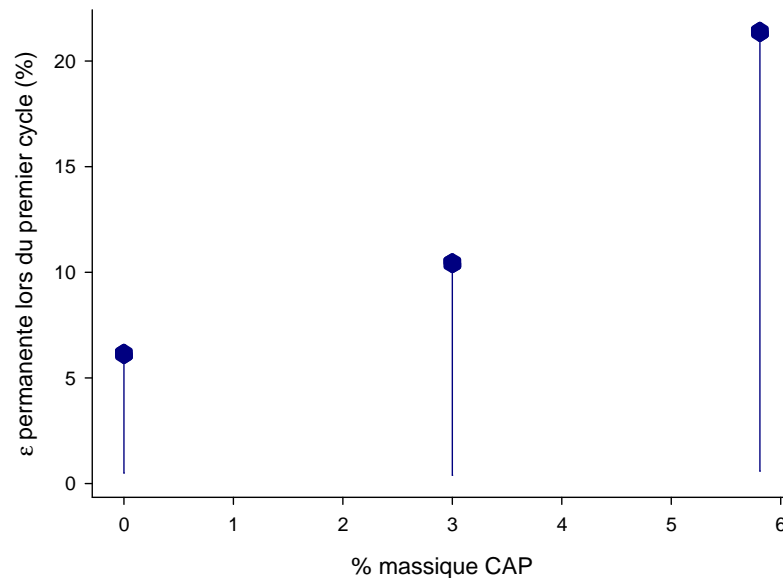


Figure 49. Représentation de la déformation permanente pour les trois échantillons PU-CAP.

La figure 49 illustre les résultats de la déformation résiduelle (permanente) déterminés graphiquement par le retard pur du deuxième cycle en fonction du pourcentage massique du CAP dans les composites PU-CAP. On observe que la déformation permanente augmente avec l'augmentation de la quantité de CAP ajouté aux mousses PU. Elle atteint 6,14%, 10,43%, 21,38% pour la mousse PU brute, le composite PU-3% CAP, et le composite PU-5,81% CAP, respectivement. Cela s'explique par la quantité de charbon actif ajoutée qui rend le matériau effritant et plus sensible à la contrainte mécanique.

➤ *Module de Young*

D'une manière générale, les propriétés d'une mousse dépendent de sa structure et des propriétés du matériau solide dont elle est constituée. Le module de Young est un paramètre très important qui caractérise l'élasticité du matériau. Il est déterminé par la loi de Hooke selon la formule suivante : $\sigma = E \cdot \epsilon$

La figure 50 représente la variation de module de Young en fonction du taux massique du CAP ajouté aux mousses PU.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

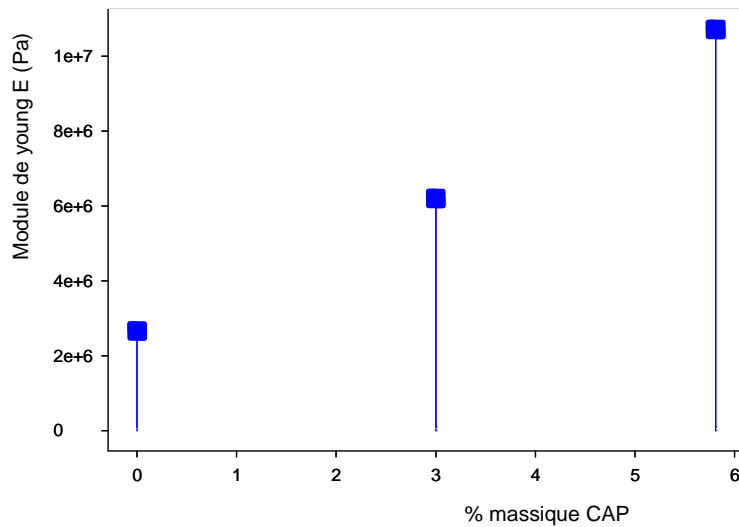


Figure 50. Représentation de module de Young en fonction de taux massique de CAP.

La figure 50 représente la variation de module de Young de composites PU-CAP extrait graphiquement à partir des figures 48 et qui correspond à la pente initiale des ces courbes.

On observe que la valeur de module de Young varie en fonction du taux massique de CAP dans le composite PU-CAP, 2,66 MPa, 6,2 MPa, et 10,71 MPa pour la mousse PU brute, le composite PU-3% CAP, et le composite PU-5,81% CAP respectivement. L'augmentation des valeurs de module de Young s'explique par l'accroissement de la densité des composites PU-CAP. Il est constaté que les composites sont plus rigides que la mousse PU brute.

➤ *Calcul d'énergie perdue lors du premier cycle*

L'énergie dissipée aussi appelée perdue pendant la compression est calculée à partir de l'aire de l'hystérésis (figure 51). Les résultats sont représentés sous forme d'un tableau (tableau 10).

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

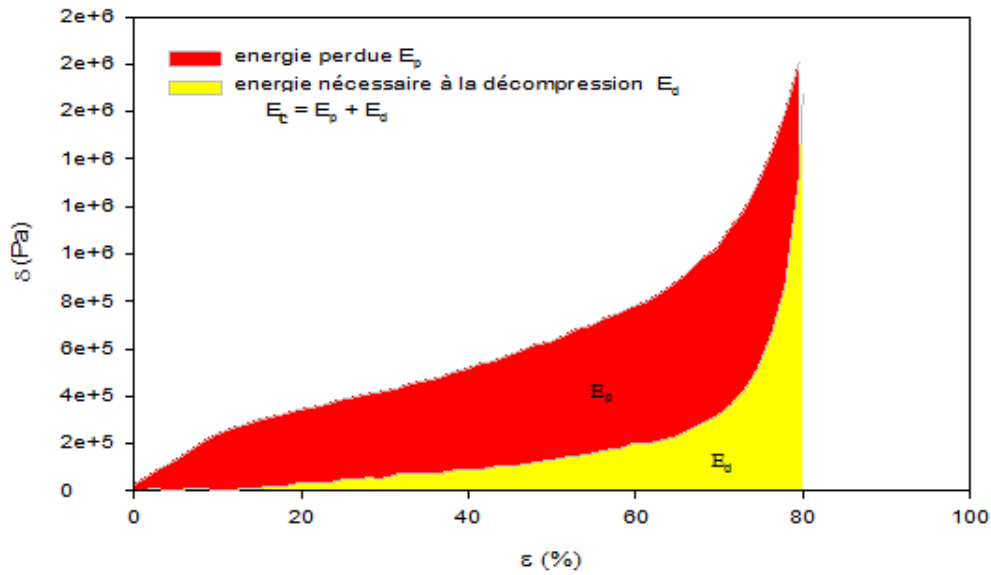


Figure 51. Représentation de la déformation et l'énergie perdue lors du premier cycle.

Tableau 10. Energie perdue lors du premier cycle pour les trois types de mousse.

%	E_d (kJ/m ³)	E_c (kJ/m ³) =	E_p (J/m ³)
CAP	Du premier cycle	Du premier cycle	Du premier cycle
0	25,520	48,330	22,809
3	13,433	120,889	107,455
5,81	28,452	206,761	178,308

E_d : densité d'énergie de la décompression

E_c : densité d'énergie de compression

E_p : densité d'énergie perdue

Du tableau 10 et les figures 48 (a,b,c), on observe que l'énergie dissipée (l'aire de l'hystérésis) lors du premier cycle est plus importante que lors du deuxième cycle (voir les figures 48 a, b, c), ceci traduit une réorganisation de la structure interne du matériau après le premier cycle. Dans l'ensemble, les mousses modifiées par le CAP dissipent plus d'énergie que la mousse brute, L'énergie perdue est presque cinq fois plus élevée lors du premier cycle, cela montre que la réorganisation de la structure des mousses brutes se stabilise rapidement (à partir du 3^{ème} au 4^{ème} cycle) contrairement aux composites (ou la stabilisation commence du 7^{ème} et du 9^{ème} cycle pour les composites de 3% et de 5,81 % massique de CAP respectivement).

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

➤ Taux de récupération après décompression et de résilience

Selon la norme ASTM 36-99, le calcul du taux de récupération après décompression et de résilience a été déterminé comme suit :

$$\% \text{ compressibilité} = [(P-M)/P]*100$$

$$\% \text{ résilience} = [(R-M)/R]*100$$

Avec : P, M, R les épaisseurs de l'échantillon dans les différentes situations, comme présente la figure suivante.

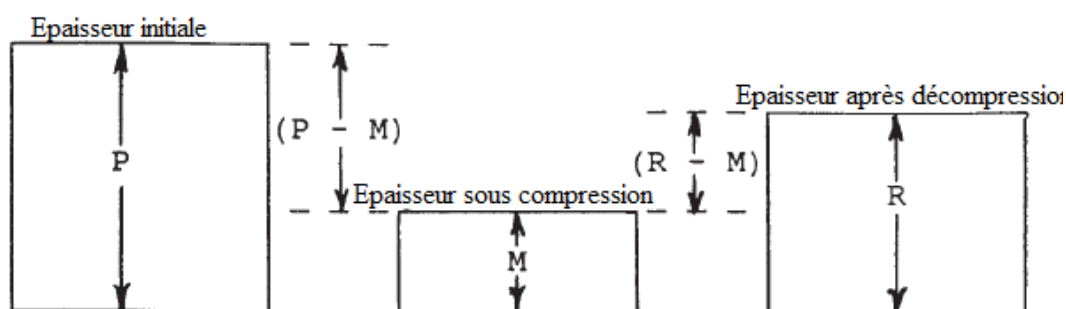


Figure 52. Représentation de différentes épaisseurs de l'échantillon sous essai.

La variation des deux taux en fonction de la quantité de CAP ajouté à la matrice de mousse PU lors de 10 cycles et de 100 cycles sont représentés sous forme d'un histogramme (figures 53 et 54).

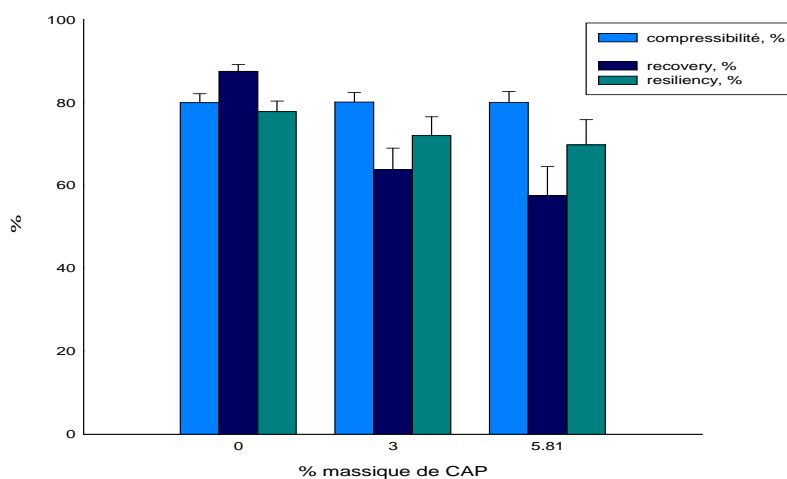


Figure 53. Taux de récupération et de résilience lors de 10^e cycle.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

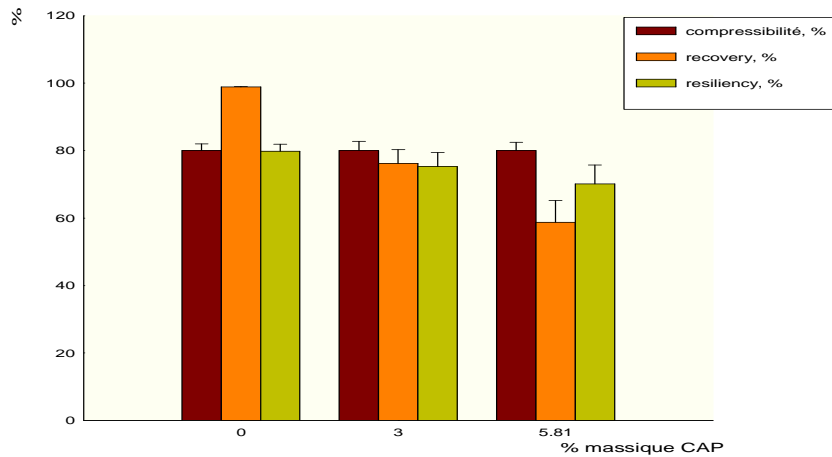


Figure 54. Taux de récupération et de résilience lors de 100^e cycle.

Dans l'ensemble, les trois types de mousse présentent des valeurs de taux de récupération et de résilience élevées. On peut alors conclure qu'ils sont résistants à la contrainte mécanique.

De ce qui précède, on remarque que la mousse PU présente de meilleures caractéristiques physiques que les composites PU-CAP ce qui expliquerait qu'elle soit la plus résiliente et de bonne récupération de son épaisseur lors du 10^{ème} et aussi du 100^{ème} cycle. Concernant les composites PU-CAP bien que représentent des bonnes caractéristiques physiques, leur mauvaise résilience pourrait être expliquée par une mauvaise régularité de structure.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des composites PU-CAP

Références bibliographiques

- [1] Anne – Gaele DENAY. 2012, Mécanismes et tenue mécanique long-terme de mousses polyuréthane pures et renforcées aux températures cryogéniques, 63-74.
- [2] Demharter, A. 1998, Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C. Cryogenics, 113-117.
- [3] mousse de polyuréthane souple, procédé discontinu, Edition centre de développement industriel ACP-UE, 63 pages.
- [4] H. Li, L. Liu, F. Yang. 2013, Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup, Procedia Environ. Sci. 18, 528–533.
- [5] A. Nikkhah, H. Zilouei, A. Asadinezhad, A. Keshavarz. 2014, Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay, Chem. Eng. J. 262 , 278–285.
- [6] Eleonora PELLIZZI. 2012, Université d'Évry Val d'Essonne, Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes, france
- [7] Gaétane CEGLIA. 2011, Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées, l'université bordeaux 1, France
- [8] Larkin, P.J. IR and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation: Elsevier; San Diego, USA, 1-5
- [9] Laarej MERAD. 2010, Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM, univ - Paul Verlaine – Metz & univ de tlemcen.
- [10] CHOMARD A. 1997, Fatigue Thermique des Matériaux Polyuréthane – Essai d'Optimisation d'une Formulation PU à base de Polyester, thèse de doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 210p.
- [11] CHEN Y., ZHOU S., YANG H., GU G., WU L. 2004, Preparation and Characterization of Nanocomposite Polyurethane, J. Colloid Interf. Sci. Vol.279, p.370-378.

A decorative horizontal banner with a blue gradient and rounded ends. It features ornate, symmetrical scrollwork in a light blue/white color at the top-left and bottom-right corners. The text 'CHAPITRE IV' is centered within the banner in a dark blue, serif, italicized font.

CHAPITRE IV

Modélisation de la sorption par la MPE

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Les progrès des sciences et de la technologie sont étroitement liés aux réponses que l'homme a pu apporter aux interrogations que lui pose régulièrement la nature. Ces réponses résultent le plus souvent d'une analyse des observations expérimentales obtenues par une approche méthodologique rigoureuse. Nous pouvons donc dire que, sans expérimentation physique ou numérique, il n'y a pas de solution. L'expérimentation est donc un des moyens privilégiés pour acquérir ou améliorer les connaissances mais, elle doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir des informations les plus fiables possibles en un minimum d'essais. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à une des deux méthodes d'expérimentation couramment utilisées dans les laboratoires : méthode de calibrage et méthode d'optimisation. C'est au regard de limites de ces méthodes que les plans d'expériences (MPE) ont été créés.

Dans ce travail, les plans d'optimisation ou plans à surface de réponse ont été utilisés. Ce type des plans permet à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

IV.1 Méthodologie des plans d'expériences

Les plans d'expérience sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [1]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'*espace expérimental* et celle de *modélisation mathématique* des grandeurs étudiées [2].

IV.1.1 Espace expérimental

D'une manière générale, la méthode des plans d'expériences permet de créer un lien logique ou mathématique entre les deux types de variables pour bien comprendre le phénomène (figure 55) en étude : **la réponse** (grandeur physique étudiée) et **les facteurs** (grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et censées influencer la valeur de la réponse).

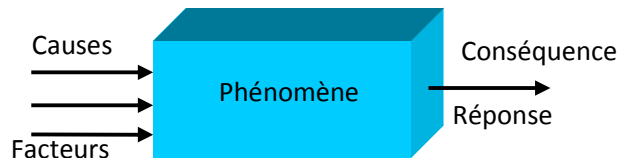


Figure 55. Schéma représentant les facteurs et les réponses.

Après avoir déterminé le nombre k de facteurs principaux d'un système, il faut maintenant décider, pour chaque facteur, quelles valeurs ils sont susceptibles de prendre durant l'expérimentation. Deux cas sont à considérer selon la nature de ces facteurs : facteurs qualitatifs ou quantitatifs.

Facteurs qualitatifs : un facteur qualitatif prend ou on lui attribue des modalités (m_i) qui sont soit non numériques (couleurs, descriptions,...), soit numériques et discrètes (appréciations, dosage d'une poudre, ...).

Facteurs quantitatifs : un facteur quantitatif prend des valeurs continues ou discrètes appelées niveaux. Le choix du nombre de niveaux et la valeur prise U_i par chaque facteur à chacun des niveaux est défini par le plan d'expériences choisi et l'étendue de ces facteurs. L'étendue de variation de ces facteurs est matérialisée à partir de deux limites U_{\min} et U_{\max} à l'intérieur desquelles on définira les niveaux U_i imposés par le plan d'expériences.

➤ Le principe est de déterminer un modèle mathématique a priori, liant la réponse aux facteurs [3]. Chaque facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (figure 56), l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1) s'appelle le domaine de variation ou domaine du facteur.

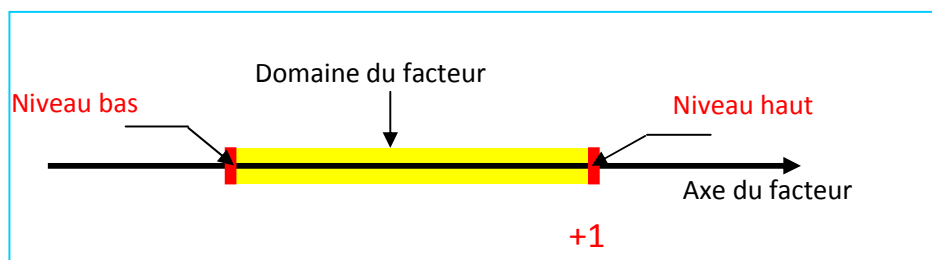


Figure 56. Domaine de variation.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau bas, son niveau haut et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *espace expérimental* (Figure 57).

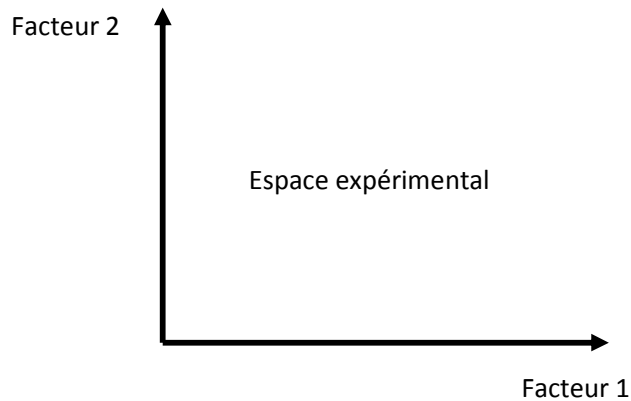


Figure 57. Définition de l'espace expérimental.

➤ Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 58).

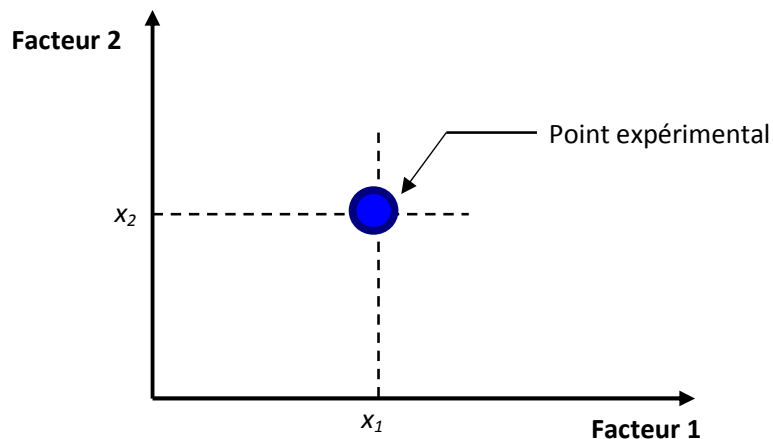


Figure 58. Niveaux des facteurs définissant des points expérimentaux dans l'espace expérimental.

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.

IV.1.2 Modélisation mathématique

Les plans d'expériences ont pour but d'apporter le maximum d'informations avec un minimum d'expérience. La méthodologie des plans d'expérience consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelé « modèle empirique ».

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 :

$$y = a_0 + \sum a_{ij}x_i x_j + \dots + \sum a_{ii}x_i^2 + a_{ij\dots z}x_i x_j \dots x_z$$

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.

Dans un plan d'expérience comportant n points expérimentaux, on écrira n relations

$$\text{identiques} \left\{ \begin{array}{l} y_1 = a_0 + a_1x_{1,1} + a_2x_{2,1} + a_{12}x_{1,1}x_{2,1} + a_{11}x_{1,1}^2 + a_{22}x_{2,1}^2 + e_1 \\ y_2 = a_0 + a_1x_{1,2} + a_2x_{2,2} + a_{12}x_{1,2}x_{2,2} + a_{11}x_{1,2}^2 + a_{22}x_{2,2}^2 + e_2 \\ y_3 = a_0 + a_1x_{1,3} + a_2x_{2,3} + a_{12}x_{1,3}x_{2,3} + a_{11}x_{1,3}^2 + a_{22}x_{2,3}^2 + e_3 \\ \dots \\ y_n = a_0 + a_1x_{1,n} + a_2x_{2,n} + a_{12}x_{1,n}x_{2,n} + a_{11}x_{1,n}^2 + a_{22}x_{2,n}^2 + e_n \end{array} \right.$$

Où e : l'erreur due à l'expérimentation

Pour résoudre ce type de problème il est nécessaire de faire intervenir les matrices suivantes:

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

- Matrice des réponses (matrice n, 1 : vecteur) :

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix}$$

- Matrice des coefficients (matrice p, 1 : vecteur)

$$a = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \\ a_{11} \\ a_{22} \end{bmatrix}$$

- Matrice du modèle : La matrice X (matrice n, p) est obtenue à partir du plan d'expériences et du modèle choisi a priori par l'expérimentateur

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & x_{1,1}x_{2,1} & x_{1,1}^2 & x_{2,1}^2 \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & x_{1,2}x_{2,2} & x_{1,2}^2 & x_{2,2}^2 \\ 1 & x_{1,3} & x_{2,3} & x_{1,3}x_{2,3} & x_{1,3}^2 & x_{2,3}^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1,n} & x_{2,n} & x_{1,n}x_{2,n} & x_{1,n}^2 & x_{2,n}^2 \end{bmatrix}$$

- Matrice des écarts (matrice n, 1 : vecteur)

$$e = \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ \dots \\ e_n \end{bmatrix}$$

Ces quatre matrices permettent d'écrire le système de n équations sous la forme simple :

$$Y = X.a + e$$

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

La méthode de régression multilinéaire utilise la méthode des « moindres carrés » qui va nous permettre d'estimer les p coefficients sans biais et les N résidus du modèle empirique. L'estimateur des moindres carrés est celui qui minimise l'écart entre $y_{i\text{exp}}$ et y_{moy} [4]. On cherche les coefficients a_i du vecteur colonne a tels que les estimations de la réponse « ajustent » le mieux possible les observations.

La somme des carrés des écarts s'écrit sous forme matricielle :

$$e'e$$

Cette somme sera minimale par rapport aux coefficients si :

$$\frac{\partial e'e}{\partial a} = 0$$

Cette relation matricielle représente n équations à p coefficients. Pour trouver les coefficients, il suffit de résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} Y = X.a + e \\ \frac{\partial e'e}{\partial a} = 0 \end{cases}$$

Matrice d'information : La matrice d'information est obtenue à partir du produit matriciel entre la transposée de la matrice du modèle X^T et la matrice du modèle X elle-même. Il s'agit d'une matrice carrée de rang p qui joue un rôle essentiel dans la construction des plans optimaux. La qualité de la matrice d'expériences dépend directement de la qualité des coefficients.

La qualité des estimateurs des coefficients (a_i) est directement donnée par les termes diagonaux de la matrice de dispersion $(X^T.X)^{-1}$, appelés aussi coefficients de variance.

La somme de ces éléments diagonaux de cette matrice s'appelle aussi la trace. L'objectif d'un plan d'expériences est de minimiser la trace.

La solution du système d'équations précédent est donc de la forme :

$$a = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

Cette relation est fondamentale et nous l'utiliserons constamment par la suite. Elle est valable pour tous les modèles polynomiaux quel que soit leur degré et quel que soit le nombre de coefficients.

IV.1.3 Analyse de la variance

L'analyse de la variance permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statique (test de Fisher-Snedecor voir annexe 3) et elle fournit les réponses aux deux questions suivantes :

- Est-ce que le modèle nous apporte quelque chose ? la régression est elle significative ? explique-t-elle en grande partie les variations observées de y_{iexp} ? c'est le test de signification globale de la régression que nous appellerons le test de validation 1.

- Est-ce que le modèle représente bien le phénomène ? si oui, le modèle introduit un biais acceptable. Sinon, il convient d'en chercher un autre. La première validation concerne donc l'analyse des résidus du modèle. nous appellerons cette étape, le test de validation 2.

 Test de validation 1 :

Le test de Fisher-Snedecor (F_i) va nous dire si le modèle nous apporte quelque chose, si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs et de la réponse, ou si c'est dû à un changement, une fluctuation aléatoire de la réponse dans le domaine expérimental.

On appelle SCM (somme des carrés moyens) l'expression suivante :

$$SCM = \sum_{i=1}^n (y_{iexp} - y_{moy})^2 \text{ avec } ddl_{SCM} = p - 1$$

Or SCT (somme carrés totale) = SCM + SCRES

Avec $SCT = \sum_{i=1}^n (y_{iexp} - y_{moy})^2$ avec $ddl_{SCT} = n - 1$ et $SCRES = \sum_{i=1}^n y_i^2$

On peut également calculer le coefficient de corrélation à l'aide de ces notations :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} \text{ et on obtient } R_{ajusté}^2 = 1 - \frac{\frac{SCRES}{n-p}}{\frac{SCT}{n-1}}$$

$$\text{Avec } F_1 = \frac{\frac{SCM}{p-1}}{\frac{scres}{n-1}}$$

Pour qu'il existe le moins de résidus, il faut que ce rapport soit le plus grand possible. Dans ce cas on pourra dire que le modèle apporte de l'information.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Le rapport F_1 exprime donc le rapport des deux variances. Pour le ième traitement du plan d'expériences, la valeur observée $y_{i \text{ exp}}$ du résultat d'essais représenter une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Donc la statistique F_1 est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique selon la loi de F (ou encore loi de snedecor). Ici l'hypothèse H_0 (hypothèse nulle) du test de ficher-snedecor est la suivante : *le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais.*

Test de validation 2

Bien que les écarts entre les valeurs observées et les valeurs calculées par le modèle aient été minimisées par le choix de la méthode des moindres carrés, il faut s'assurer que localement, les résidus ne soient pas anormalement importants. Tout d'abord, on calcule à partir de l'équation du modèle les différents y_i . On obtient alors la valeur des résidus :

$$\varepsilon_i = y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ pred}}$$

On calcule ensuite la somme des carrés des résidus notée SCRES :

$$SCRES = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \text{ Or } SCRES = SCE 1 + SCE 2$$

Où SCE 1 est l'erreur due au manque d'ajustement du modèle, appelée aussi le Lack of Fit, et SCE 2 l'erreur pure ou naturelle encore appelée Pure Error.

Pour estimer si ce que l'on obtient est acceptable, on procède à un test de Fisher-Snedecor ou la loi de F. Or, la loi de F dépend du nombre de degré de liberté (ddl) de chacune des deux

populations, donc : $F_2 = \frac{\frac{SCE 1}{ddl_{SCE 1}}}{\frac{SCE 2}{ddl_{SCE 2}}}$

Rappel sur ddl : le nombre de degrés de liberté du modèle est la somme des actions qu'il comporte. Le degré de liberté d'une action représente le nombre de coefficients indépendants que la régression permettra d'estimer [4].

On a donc : $ddl_{SCRES} = ddl_{SCE1} + ddl_{SCE2} = n-p$

Le test F (F_2) va être calculé en posant une hypothèse nulle (H_0 : *hypothèse nulle que le rapport soit égal à 1, c-à-d si les résidus liés au modèle sont du même ordre de grandeur que l'erreur naturelle, on teste si le modèle est juste et fidèle*). On obtiendra la probabilité (prob F_2) de trouver un rapport égal à 1. On dira qu'au dessous de 5% nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Récapitulatif :

l'ajustement du modèle est meilleur si :

R^2 est proche de 1

R_a^2 maximum

Prob $F_1 < 5\%$ F_2 le plus petit possible

Prob $F_2 > 5\%$ F_1 le plus grand possible

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

IV.2 Résultats et discussion

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. Ces dernières sont un outil d'aide à l'interprétation des résultats, ils permettent de tirer plus rapidement des conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude.

IV.2.1 Présentation des résultats

Les résultats issus des expériences précédentes ont montré que la sorption du pétrole par les composites PU-CAP utilisés est influencée par les paramètres étudiés : Le temps, la masse volumique, le taux du CAP et la vitesse d'agitation.

Le taux de sorption du pétrole par les composites PU-CAP de chaque expérience est mentionné dans le tableau suivant :

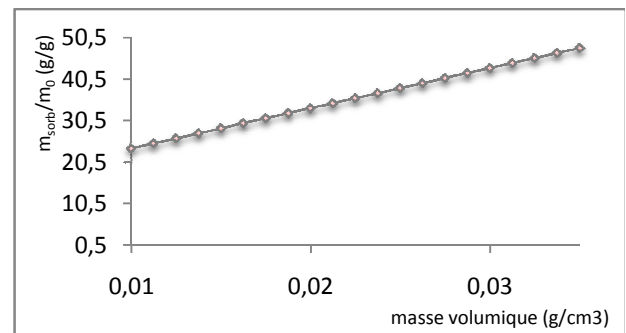
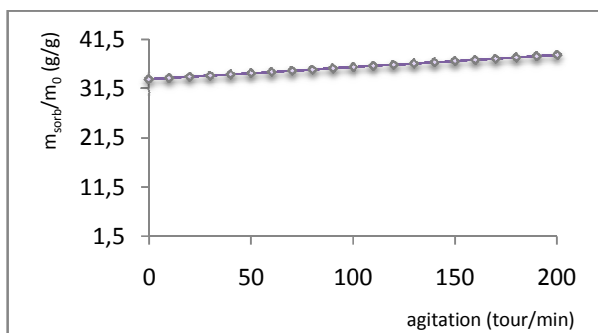
Tableau 11. Présentation des résultats de sorption en fonction des quatre paramètres étudiés

N°	temps t (mn)	Agitation (tour/mn)	Taux massique CAP %	Masse volumique R_O (g/cm ³)	La capacité de sorption $m_{\text{sorbée}}/m_0$ (g/g)
1	5	0	0	0,0171	2,251
2	15	0	0	0,0176	3,094
3	30	0	0	0,0174	3,123
4	60	0	0	0,0147	2,408
5	120	0	0	0,0151	3,455
6	180	0	0	0,0163	5,800
7	2880	0	0	0,0165	6,989
8	5	0	3	0,015	2,477
9	15	0	3	0,017	3,140
10	60	0	3	0,021	6,371
11	2880	0	3	0,017	12,498
12	5	0	5,81	0,015	3,461
13	15	0	5,81	0,014	3,371
14	30	0	5,81	0,017	4,250
15	5	200	0	0,019	4,277
16	15	200	0	0,015	2,302
17	30	200	0	0,018	5,294
18	60	200	0	0,014	2,589
19	120	200	0	0,015	6,073
20	2880	200	0	0,014	7,757
21	5	200	3	0,015	5,273
22	15	200	3	0,017	5,681
23	30	200	3	0,017	8,597
24	60	200	3	0,014	7,204
25	2880	200	3	0,011	13,447
26	5	200	5,81	0,016	9,111
27	15	200	5,81	0,02	7,723
28	30	200	5,81	0,018	9,213
29	2880	200	5,81	0,017	30,205

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

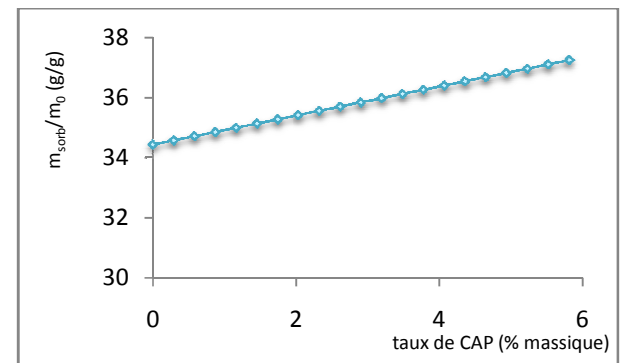
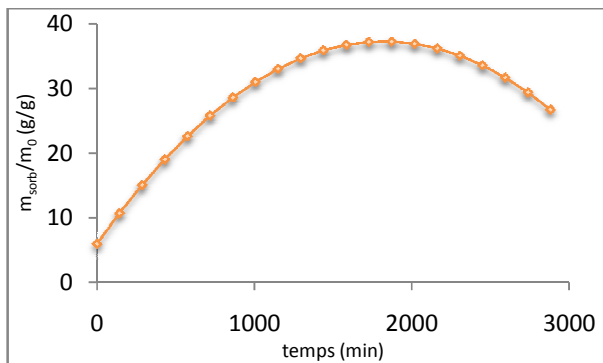
La capacité de la sorption de pétrole par la mousse PU-CAP dépend de quatre paramètres étudiés citées auparavant.

L'action de l'un des paramètres sur la capacité de sorption peut être étudiée en fixant trois paramètres (à des valeurs initialement choisies en les donnant des valeurs constantes au centre) alors que le quatrième varie, la capacité de sorption dépend directement de ce dernier paramètre. Les figures ci-après présentent la variation de la masse de pétrole absorbée spécifique par unité de masse de la mousse PU-CAP en fonction des quatre paramètres influençant la sorption ($m_{\text{sorb}}/m_0 = f(\text{temps, masse volumique, taux du CAP, vitesse d'agitation})$).



59. a Effet de l'agitation sur la quantité absorbée

59. B Effet de La masse volumique de la mousse sur la masse



59. c Effet du temps sur la quantité

59. d Effet du taux massique de CAP sur la quantité absorbée

Figure 59. Variation de la réponse en fonction des quatre paramètres.

Ces figures montrent la grande influence des quatre paramètres sur la quantité du pétrole absorbée, sachant que l'augmentation de l'un d'eux ou de tous réunis, fait augmenter la capacité

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

de sorption. Il y a lieu de noter que le temps n'est pas soumis à cette règle à un temps déterminé par 1872 mn (Figure 59 c). En effet, à ce niveau de temps, l'augmentation de ces derniers facteurs fait augmenter la capacité de sorption (Figures 59.a, 59.b, 59.d).

IV.2.1.1 Etude paramétrique de la sorption du pétrole par des composites PU-CAP

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun des facteurs.

Les résultats issus des expériences précédentes ont montré que la sorption du pétrole par les composites PU-CAP utilisées est influencée par les paramètres étudiés : Le temps, la masse volumique, le taux du CAP et la vitesse d'agitation.

Le choix de ces paramètres est basé sur les résultats réalisés sur la sorption du pétrole par des composites PU-CAP, Dans le but d'étudier l'influence et leurs interactions sur le taux de sorption, nous avons utilisé un plan d'expérience de type factoriel 2^4 où 2 représente le nombre de niveaux de variation de chaque facteur et k=4 en exposant signifie le nombre de ces facteurs.

IV.2.1.2 Domaine expérimental

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Au début, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. La figure ci-après représente le domaine expérimental de cette étude.

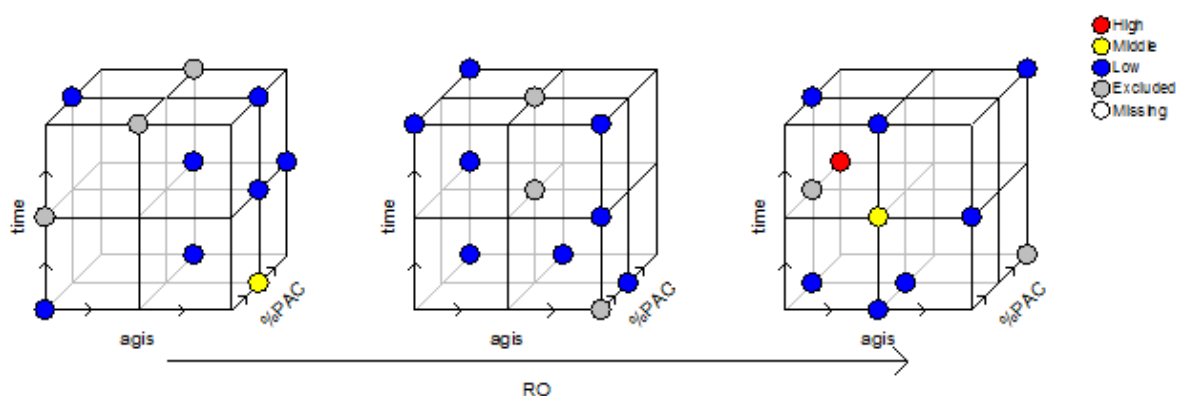


Figure 60. Domaine expérimental.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Compte tenu des résultats des expériences préliminaires précédentes, nous avons été conduits à choisir la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un intervalle de temps allant de 5 à 2880 mn , un domaine de masse volumique de 0,011 à 0,035 g/cm³, un taux massique de CAP de 0 à 5,81% et une vitesse d'agitation de 0 à 200 rpm.

L'analyse présentée dans cette partie a été menée à l'aide du logiciel Modde 6.0.

IV.2.1.2 Discussion des Résultats

L'analyse mathématique consiste à estimer grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle mathématique et les N résidus, d'où pour le i^{ème} traitement du plan d'expériences.

Le polynôme est du second degré car on évite d'aller plus loin pour diminuer le nombre des coefficients du modèle, d'autant plus que la contribution des monômes du degré supérieur est faible dans la variation de la réponse, Les termes au carré suffisent généralement à traduire la courbure des surfaces [15].

IV.2.1. 3 Modélisation – évaluation des effets des paramètres

Les variables réduites X_1, X_2, X_3, X_4 correspondent respectivement aux facteurs temps, vitesse d'agitation, taux massique du CAP et la masse volumique.

Les interactions entre paramètres d'ordre 3 (interaction entre 3 facteurs) ou d'un paramètre d'ordre plus élevé à deux sont considérées comme négligeables.

A. Codage des facteurs

Le plan d'expériences se compose de quatre facteurs (temps, vitesse d'agitation, taux massique du CAP et la masse volumique) qui agissent sur la réponse (la capacité de sorption (g/g)) ; et puisque ces facteurs possèdent des dimensions (unités) différentes, on ne peut pas les comparer, cela nous contraint à faire un codage afin de pouvoir comparer et de calculer toutes les valeurs des facteurs trouvées entre les deux bornes -1 et +1, cela permet de traiter ces données adimensionnelles et les modéliser à partir des données brutes. La formule suivante est recommandée pour le codage (élimination des unités) [5].

$$x_i = \frac{u_i - \left(\frac{u_{\min i} + u_{\max i}}{2} \right)}{\left(\frac{u_{\max i} - u_{\min i}}{2} \right)} \quad \text{Où :}$$

- U_i : valeur intermédiaire réelle qu'on veut coder ;
- $U_{\min i}$: valeur réelle correspondant au niveau bas ;
- $U_{\max i}$: valeur réelle correspondant au niveau haut ;
- X_i : valeur codée de l'effet.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Comme la méthode des plans d'expériences nécessite un codage sur les niveaux des facteurs, la valeur codée (+1) est affectée à la valeur réelle maximale de chaque paramètre, la valeur codée (-1) est affectée à la valeur réelle minimale de chaque paramètre. Une fois le codage des différents facteurs obtenus, nous formons la matrice d'expérience associée tout en maintenant la réponse (m_{sorb}/m_0) sous sa forme réelle (Tableau 12) ;

Tableau 12. Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences)

Exp N°	Temps	Agitation	% CAP	Masse volumique
1	-0,997	-1	-1	-0,432
2	-0,990	-1	-1	-0,392
3	-0,979	-1	-1	-0,408
4	-0,958	-1	-1	-0,624
5	-0,917	-1	-1	-0,592
6	-0,875	-1	-1	-0,496
7	1	-1	-1	-0,480
8	-0,997	-1	0,0327	-0,600
9	-0,99	-1	0,0327	-0,440
10	-0,958	-1	0,0327	-0,120
11	1	-1	0,0327	-0,440
12	-0,997	-1	1	-0,600
13	-0,99	-1	1	-0,680
14	-0,979	-1	1	-0,440
15	-0,997	1	-1	-0,280
16	-0,99	1	-1	-0,600
17	-0,979	1	-1	-0,360
18	-0,958	1	-1	-0,680
19	-0,917	1	-1	-0,600
20	1	1	-1	-0,680
21	-0,997	1	0,0327	-0,600
22	-0,990	1	0,0327	-0,440
23	-0,979	1	0,0327	-0,440
24	-0,958	1	0,0327	-0,680
25	1	1	0,0327	-0,920
26	-0,997	1	1	-0,520
27	-0,990	1	1	-0,200
28	-0,979	1	1	-0,360
29	1	1	1	-0,440

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

B. Réalisation du modèle mathématique

Les coefficients des différents facteurs représentés par (a_i) ainsi que ceux des interactions représentées par (a_{ij}) figurent dans le polynôme comme suit :

Les valeurs des coefficients sont reportées dans le tableau ci après:

Tableau 13. Valeurs des coefficients

m_{sorbed}/m_0 (g/g)	Coefficient
temps*temps	-39,1777
Densité	24,2363
Temps	20,8011
temps*densité	17,0303
%PAC*densité	-12,3602
temps*%PAC	5,15814
Agitation	4,92335
temps*agitation	2,92649
agitation* densité	-2,91704
%PAC	2,80973
agitation*%PAC	2,24368

D'après les coefficients du polynôme, les effets du produit de chacun des quatre paramètres par son coefficient agissent et augmentent le taux de sorption du pétrole par la mousse PU-CAP.

Les signes négatifs précédant les coefficients signifient que le taux de sorption diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernés.

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiance font intervenir le calcul des résidus e_i .

L'estimation du modèle mathématique, nous ramène à calculer les résidus par la formule suivante :

$$e_i = (y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ pred}})$$

$$\text{Avec : } y_{i \text{ exp}} = y_{i \text{ Obs}}$$

Les valeurs des résidus sont résumées par le Tableau 12.

En général, un modèle correspond bien aux données si les différences entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle sont faibles.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Dans notre cas, les différences sont bien remarquables entre les valeurs prédites et les valeurs mesurées pour quelques points, La somme des résidus est nulle (propriété de la régression linéaire).

La valeur relative permet de mesurer l'importance d'une partie ayant une caractéristique particulière par rapport à un ensemble auquel elle appartient, Elle est donnée par la formule suivante :

$$\varepsilon_{relative} = \frac{y_{i\ exp} - y_{i\ pred}}{y_{i\ exp}} \cdot 100\%$$

Tableau 14. Estimation des résidus

m sorbée/m 0 (g/g)	Observée: $y_{i\ exp}$	Prédite: $y_{i\ pred}$	$e_i = y_{i\ exp} - y_{i\ pred}$
1	2,251	2,422	0,171
2	3,094	3,164	0,070
3	3,123	3,415	0,292
4	2,408	1,761	0,646
5	3,455	3,717	0,262
6	5,8	6,416	0,616
7	6,989	6,279	0,709
8	2,477	1,996	0,480
9	3,14	3,085	0,054
10	6,371	6,111	0,259
11	12,498	13,176	0,676
12	3,461	3,371	0,089
13	3,371	3,768	0,397
14	4,25	4,003	0,246
15	4,277	4,716	0,439
16	2,302	2,341	0,039
17	5,294	4,827	0,466
18	2,589	2,970	0,381
19	6,073	5,369	0,703
20	7,757	8,215	0,458
21	5,273	5,827	0,554
22	5,681	6,469	0,788
23	8,597	6,956	1,640
24	7,204	7,367	0,163
25	13,447	13,27	0,172
26	9,111	9,051	0,059
27	7,723	8,128	0,405
28	9,213	9,279	0,066
29	30,205	29,955	0,254

D'après les résultats trouvés, on remarque que certains points présentent des erreurs supérieures, par rapport aux autres valeurs, ceci peut être dû à l'expérimentation, à la précision et aussi à la qualité du modèle qui est le résultat de plusieurs tentatives de calculs.

C. Régression linéaire

D'une façon générale, la droite de régression de Y par rapport à X introduit l'hypothèse que les valeurs de Y dépendent de celles de X, c'est-à-dire postulent que la connaissance des valeurs de X permet de prévoir les valeurs de Y (voir figure 61).

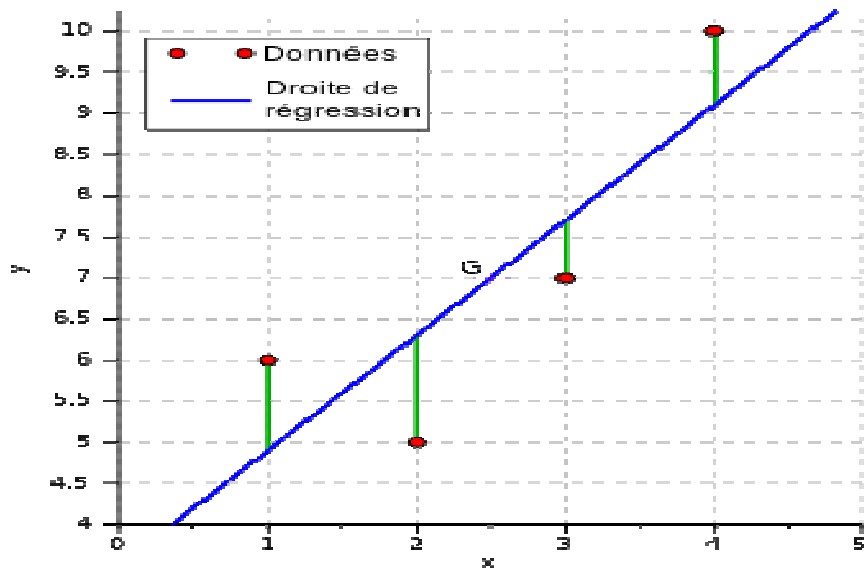


Figure 61. Droite expérimentale de la régression de Y par rapport à x.

Il s'agit donc d'un modèle de prévision et l'objectif est de minimiser l'erreur de prévision c'est-à-dire la distance entre les valeurs $Y_{i \text{ exp}}$ observées et les valeurs $Y_{i \text{ pred}}$ estimés ou prédites par la relation $Y_{i \text{ exp}} = a Y_{i \text{ pred}} + b$. Les résidus seront donc la distance à la droite par rapport à l'axe Oy, L'erreur d'estimation est donc égale au résidu e_i .

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

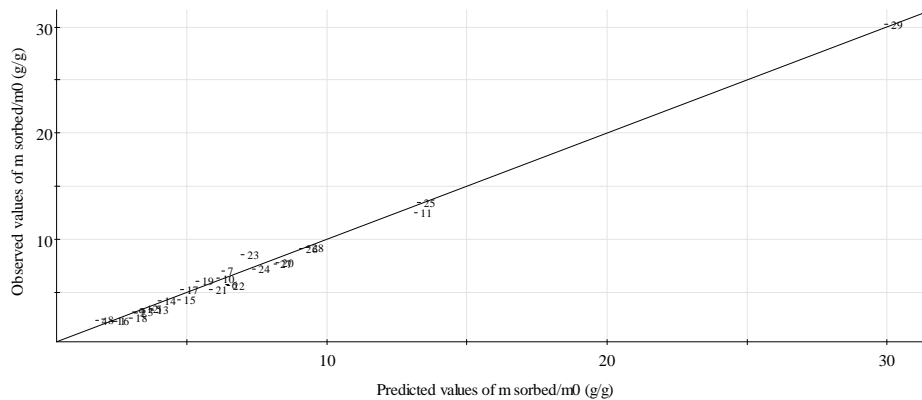


Figure 62. Représentation des valeurs observées par expériences et prédites par le modèle.

Dans le graphique 62, la majorité des points sont agglomérés près de la droite, tandis que quelques points sont un peu dispersés autour de la droite.

Ce graphe est très représentatif puisqu'il présente deux types de valeurs, l'une étant les valeurs expérimentales mesurées et représentées par le nuage des points, et l'autre des valeurs théoriques prédites tirées du modèle mathématique, et représentées par la droite linéaire.

La déviation de ces points par rapport à la droite représente l'écart calculé ou le résidu, L'estimateur descriptif de qualité du modèle « R^2 » est de 0,998.

IV.2.1.4 Analyse de la variance

L'analyse de la variance obtenue consiste à comparer à l'aide d'un test de Fisher la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (au modèle), avec la somme des carrés des résidus [5-8].

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Tableau 15. Analyse de régression

m sorbée/m 0 (g/g)	ddl			F	P	SD
			(variance)			
Total	29	2040,76	70,371			
Constant	1	1211,43	1211,43			
Test de validation 1						
Total Corrigé	28	829,329	29,6189			5,44232
Regression	11	821,679	74,6981	$F_1 = 165,989$	0,000	8,6428
Residual	17	7,65033	0,450019			0,670835
Test de validation 2						
Lack of Fit	12	3,98607	0,332172	$F_2 = 0,453259$	0,879	0,576344
(Erreur du modèle)						
Erreur pure	5	3,66426	0,732852			0,856068

D'après le test de validation 1 décrit dans le tableau précédent :

- **F₁** : La valeur de F_1 est élevée ($F_1 = 165,989$), cela veut dire qu'il existe le moins de résidus, On pourra dire alors que le modèle apporte de l'information.
- **ProbF₁** : La probabilité F_1 (nous donne des renseignements sur la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle) : dans notre cas la $prob_{F_1}$ est nulle ($P = 0 < \alpha$ à 5%), on pourra dire que nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

D'après le test de validation 2 décrit dans le tableau précédent :

- **ProbF₂** : dans notre cas La probabilité F_2 est proche de 1 ($P = 0,879$ soit 87,9% $> \alpha$ à 5%), cela confirme que nous n'avons pas de raison de rejeter le modèle.

La figure suivante présente mieux la validité du modèle en termes d'analyse de régression qui se base généralement sur ces quatre paramètres : R^2 , Q^2 , validité du modèle et la reproductibilité.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

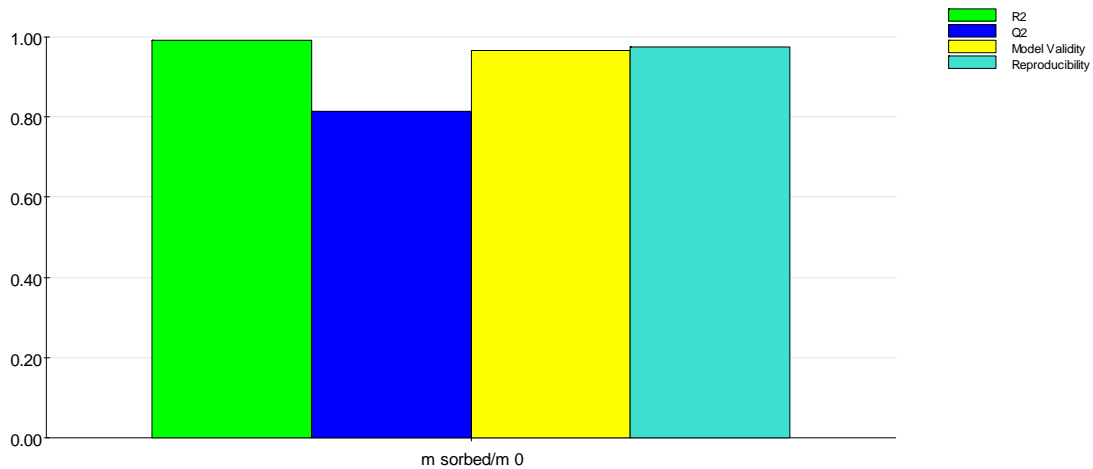


Figure 63. Représentation des coefficients d'ajustement du modèle.

D'une manière générale, Le modèle obtenu est bon parce que :

$$R^2 = 0,998.$$

R_a^2 est maximum.

$$Q^2 = 0,816.$$

Validité du modèle = $0,967 > 0,25$.

Reproductibilité = $0,975$.

Prob $F_1 = 0 < 5\%$ $F_2 = 0,45$ est très petit en comparant avec F_1 qui est égal à $165,98$

Ou la Prob $F_2 = 0,86 > 5\%$.

IV.2.2 Analyse graphique des résultats

Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation des quatre facteurs ; l'illustration graphique de la variation de la réponse sous l'action des quatre facteurs pose des difficultés, Pour y remédier, la méthodologie des surfaces de réponse est préconisée en vue de compléter cette étude en utilisant deux axes pour les facteurs et le troisième axe pour la réponse.

Les surfaces de réponse sont des graphiques à trois dimensions, le plan horizontal de la figure représente le domaine de variation de deux facteurs alors que l'axe vertical matérialise la variation de la réponse à partir du modèle, pour plus de deux facteurs ; il est nécessaire de maintenir les valeurs de ces derniers à un niveau constant (valeurs intermédiaires) où les variations ne sont ni visibles ni représentées sur l'un des axes du plan horizontal, Le principe

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

consiste à faire varier deux facteurs en même temps tout en fixant les deux autres avec ces valeurs intermédiaires ($x_i=0$; en valeur codée), L'analyse graphique du modèle consiste à illustrer son équation sous deux formes : Les surfaces de réponse et les courbes iso-réponse [9], Le modèle obtenu est composé de termes du premier degré, des termes de second degré et des termes ayant des interactions entre eux.

x_1 : Représente le temps,

x_2 : Représente l'agitation,

x_3 : Représente le pourcentage du charbon actif,

x_4 : Représente la masse volumique R_0

Pour tout ce qui suit la figure (a) représente la réponse sous forme de surface et la figure (b) représente la projection de cette surface sur un plan.

IV.2.2.1 Analyse de la réponse (sorption) en fonction simultanée de l'agitation et de la masse volumique

La Figure 66 montre de deux manières différentes la représentation des réponses, L'une dans l'espace avec une surface ; l'autre étant la projection de cette surface sur un plan appelée iso-réponses en fonction de l'agitation et la masse volumique (R_0) en utilisant des valeurs constantes du temps (1440 mn) et de pourcentage du charbon actif (2,905 %), Ces représentations sont obtenues à partir du modèle global du comportement de la mousse vis à vis l'absorption obtenue au préalable.

L'analyse horizontale de l'iso-réponse montre que pour les différents niveaux de masse volumique R_0 , l'absorption augmente lentement pour toute la plage de variation de l'agitation (de 0 jusqu'à 200 tours/mn), L'augmentation de l'agitation ne fait pas beaucoup de différence, par contre l'analyse de la verticale de l'iso-réponses laisse voir que pour une agitation égale à 100 tours/mn l'absorption augmente d'une façon considérable d'où elle passe de 25,6 jusqu'à 48,8 g de sorbat /g de sorbant.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

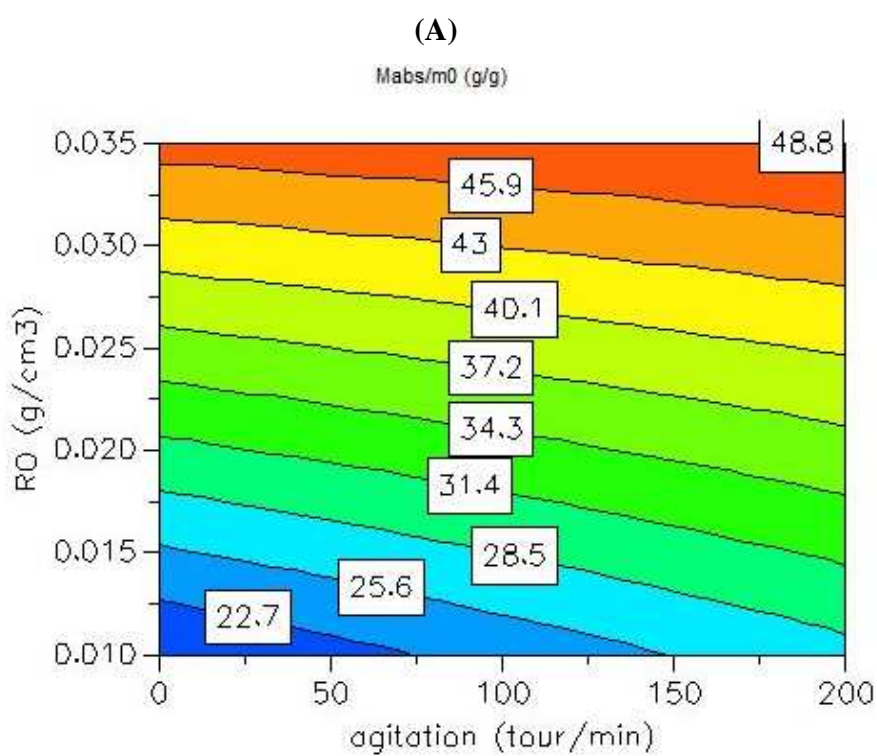
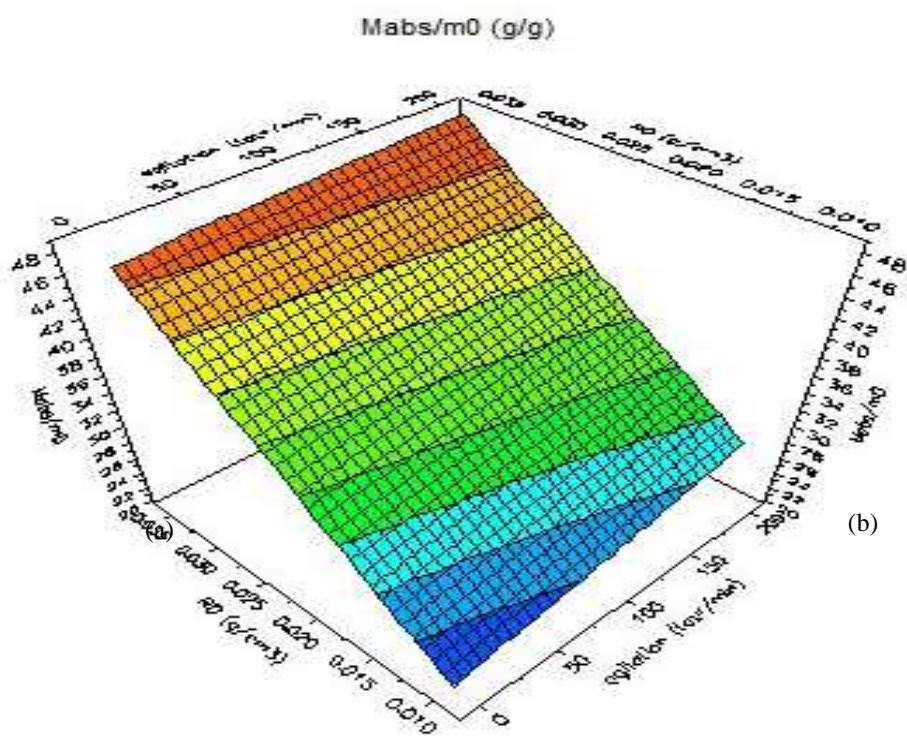


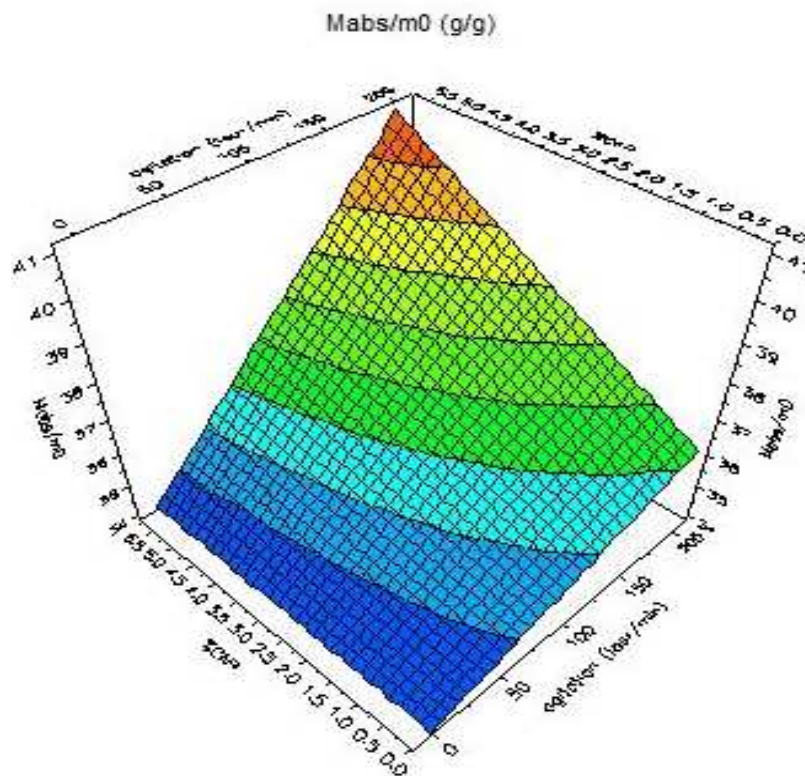
Figure 64. Variation de la réponse (absorption) en fonction de X_2 et de X_4 .

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

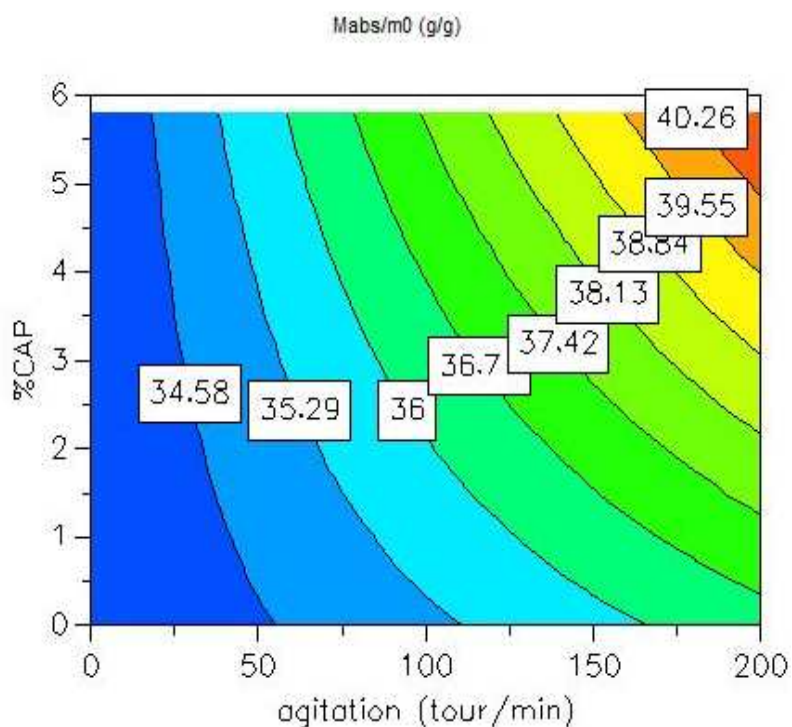
L'analyse de la première iso-réponses apporte des informations sur le paramètre masse volumique agissant directement sur l'absorption de la mousse, D'une manière simple, l'augmentation de la masse volumique de la mousse influe directement sur son comportement, Notant que l'absorption prend son niveau maximal (48,8 g/g) pour une masse volumique égale à $0,035 \text{ g/cm}^3$ et une agitation égale à 200 tours/mn en fixant les deux autres facteurs au centre (% massique en CAP= 2,905 % et temps =1440 mn).

IV.2.2.2 Analyse de la réponse (sorption) en fonction simultanée de l'agitation et de pourcentage du charbon actif

On effectue une étude similaire avec la méthodologie des surfaces de réponses et les iso-réponses en analysant la variation de la réponse en fonction de l'agitation et du taux massique du charbon actif (figure 67), Les paramètres gardés constants sont le facteur temps (1440 mn), et la masse volumique R0 ($0,023 \text{ g/cm}^3$).



(A)



(B)

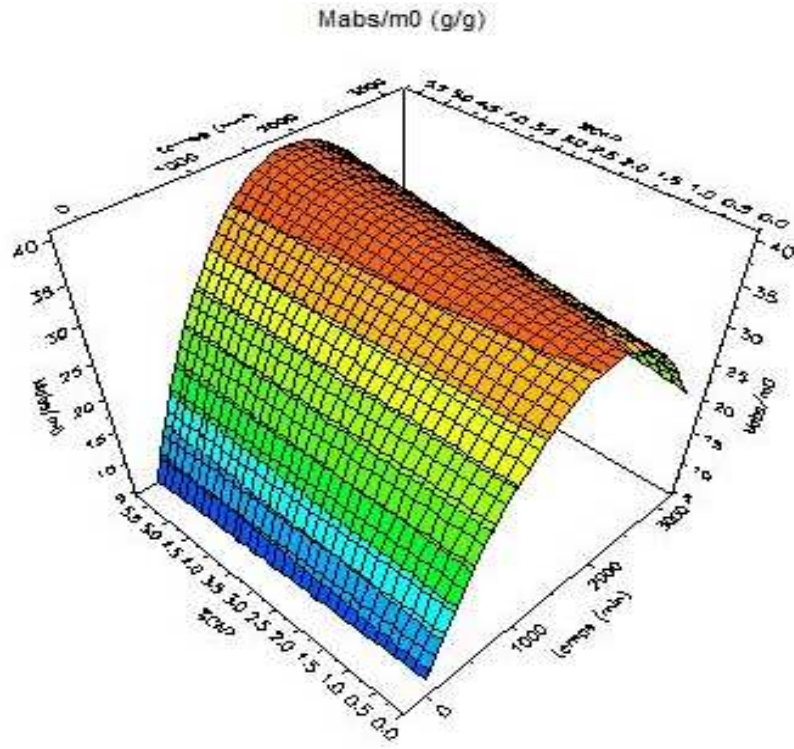
Figure 65. Variation de la réponse (absorption) en fonction de X_2 et de X_3 .

L'analyse de la deuxième iso-réponse révèle l'influence de l'agitation et du taux de CAP sur la capacité d'absorption de la mousse, Dans ce cas le niveau maximal de la masse absorbée est égal à 40,26 g/g pour une agitation égale à 200 tours/mn et pour un taux de CAP égal à 5,81% massique.

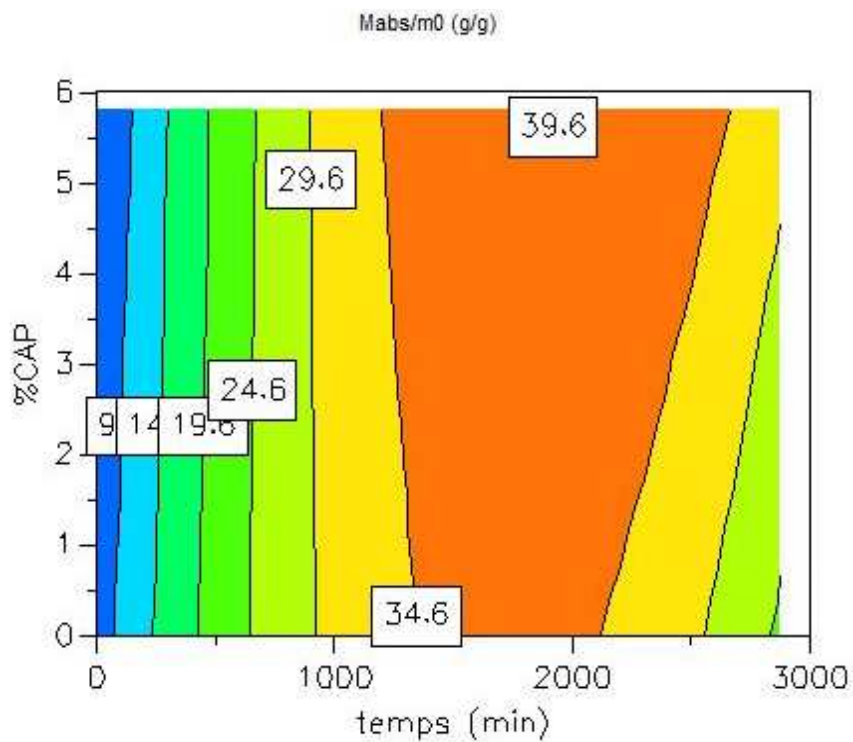
IV.2.2.3 Analyse de la réponse (sorption) en fonction simultanée de temps et du pourcentage du charbon actif

Similairement aux cas précédents, on entame la troisième combinaison entre les paramètres temps et taux du CAP, La figure 68 illustre la variation de la réponse en fonction de ces paramètres tout en gardant la constance de l'agitation et la masse volumique R_0 respectivement égales à 100 rpm et $0,023 \text{ g/cm}^3$.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE



(A)



(B)

Figure 66. Variation de la réponse (sorption) en fonction de X_1 et de X_3 .

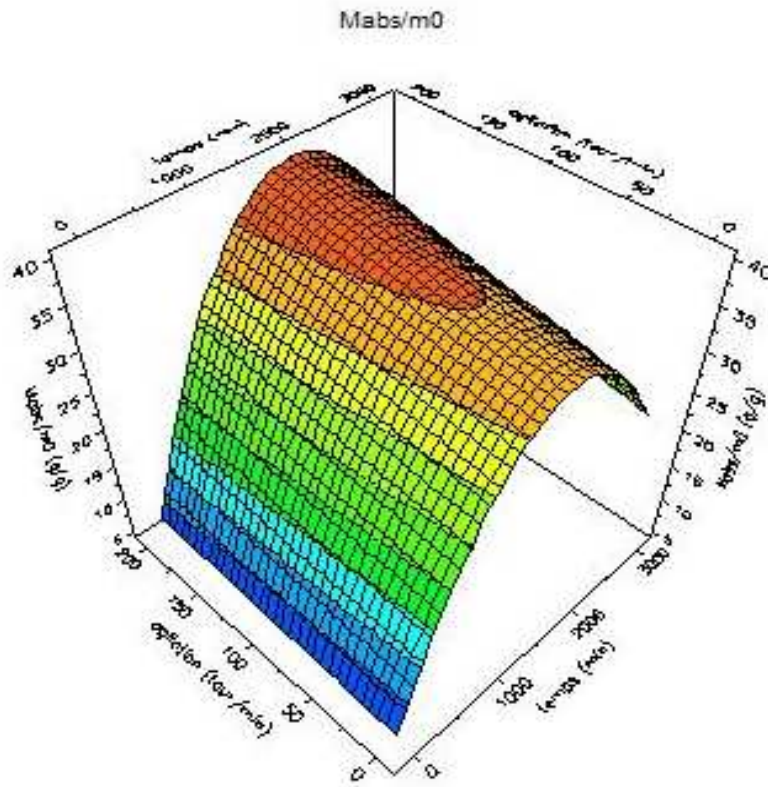
Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Ces deux représentations expliquent le comportement de la mousse chargée ou non par le CAP en fonction du temps, Pour la valeur optimale du temps et maximale du charbon actif, un échantillon d'un gramme de la mousse peut absorber 39,7g de pétrole avec une agitation fixée à 100 tours/ mn et une masse volumique égale à $0,023 \text{ g/cm}^3$.

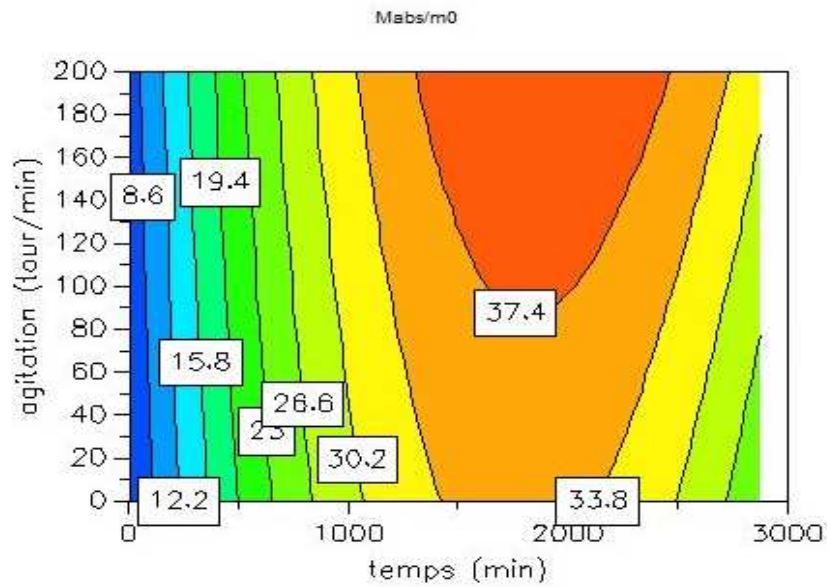
IV.2.2.4 Analyse de la réponse (absorption) en fonction simultanée de temps et de la masse volumique R0

On entame la quatrième combinaison où le temps et l'agitation sont variables tandis que la masse volumique et le taux du CAP sont fixés respectivement à $0,023 \text{ g/cm}^3$ et 2,905% en vue de figurer la surface de réponse (Figure 69).

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE



(A)



(B)

Figure 67. Variation de la réponse (sorption) en fonction de X_1 et de X_4 .

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Dans cette étude, l'agitation ne joue pas un rôle aussi important que les autres facteurs, L'accélération de l'agitation augmente la masse absorbée aussi bien que le prolongement du temps, A titre de concrétisation, pour des valeurs de temps allant de 1500mn à 2500mn et une agitation accélérée à 100tours/mn, on obtient une masse absorbée maximale de 37,4g environ.

Chapitre IV :Modélisation de la sorption par la MPE

Références bibliographiques

- [1] BOX George,E, P, , HUNTER William G, , HUNTER J, Stuart. 2005, «Statistics for Experimenters» deuxième édition, John Wiley and Sons, New-York, 633 pages.
- [2] Jacques GOUPY. 2006, les plans d'expériences, Revue MODULAD, Numéro 34, pp 74-116.
- [3] Yann Ledoux. 2005, «Optimisation Des Precedes D'emboutissage Par Caractérisation Géométrique ET Essais Numériques », Thèse de Doctorat en sciences, Université de Savoie Lméca, Date de soutenance.
- [4] D,Benoist, Y, Toubbier. 1994, Plans d'expérience : construction et analyse, technique & documentation – Lavoisier, Ed, Paris.
- [5] F, Rouessac, C, Rouessac. 1996, Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, Ed, DUNOD.
- [6] F, Bergaya, M, Vayer. 1997, CEC of clays, measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, Applied Clay Science, 12, 275-280,
- [7] Ma C and R, A, Eggleton. 1999, Cation exchange capacity of kaolinite, Clay and Clay Minerals, 47(2), 174-180,
- [8] Thermal Analysis. 1986, 3rd Edition, W, Wendlandt, John Wiley and Sons (USA),
- [9] Goupy. 1999, Plans d'expériences pour surface de réponse (Design of experiments for response surfaces), Ind, Eng, Ser, DUNOD, Paris.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « Environnement » et plus précisément dans l'axe de recherche « dépollution et rétention des polluants ». Le présent travail a pour objectif l'étude de la performance des monolithes en mousse de polyuréthane brute et modifiée par le charbon actif pulvérulent dans l'élimination des polluants organiques plus précisément le pétrole en solutions aqueuses.

Les hydrocarbures déchargés dans la nature et les écosystèmes aquatiques peuvent causer des problèmes écologiques et environnementaux sérieux. D'après une étude bibliographique, plusieurs procédures, dont les techniques biologiques comme les membranes bioréacteurs, chimiques comme l'osmose inverse et physiques comme la séparation par gravité, l'ultrafiltration et la microfiltration ont été développées pour l'élimination des matières organiques polluantes dans les eaux contaminées.

Grace à sa structure alvéolaire de cellules ouvertes, à sa basse densité, à sa grande porosité, et à sa surface spécifique appréciable, les mousses polyuréthane présentent un bon précurseur pour le développement de substrat d'adsorption. Le charbon actif est un des additifs qui peuvent conférer des propriétés avantageuses aux mousses PU utilisables dans le traitement de polluants.

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des mousses polyuréthane.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des mousses de polyuréthane par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par la mise en œuvre facile, le coût d'investissement, l'importance des surfaces qu'elles développent.

La matière organique dans la composition de la mousse de polyuréthane endommage surement sa qualité (détruire les propriétés mécaniques : problème d'effritement). Pour chercher l'optimum du taux massique du CAP ajoutée à la matrice de polyuréthane, plusieurs formulations ont été effectuées. Les composites préparées ont été caractérisées par la microscopie électronique

Conclusion générale

à balayage pour déterminer la taille des pores et la structures internes des composites, la mesure de densité pour déterminer la porosité des composites, la mesure de l'angle de mouillage pour étudier le comportement des composites (hydrophobe ou hydrophile), la spectroscopie FTIR et Raman pour identifier toutes les fonctions existe dans la composition, et les tests mécaniques pour étudier le comportement mécanique des composites et aussi la réutilisabilité de ces composites. Plusieurs informations peuvent être obtenues après les analyses effectuées :

1. La microscopie électronique à balayage montre que la cellule PU(s) était pentagonale et pas idéale et que l'addition de CAP a provoqué certaine destruction de la structure cellulaire du PU. La taille de la cellule est principalement de 100 à 400 μm .
2. La mesure de densité montre que la densité des composites préparés augmente avec l'augmentation du CAP ajouté à la matrice.
3. Le caractère hydrophobe des composites a été confirmé par la mesure de l'angle de mouillage avec un angle de contact (θ) de 101° pour les composites de 3% de CAP et de 128° pour les composites de 5,81% de CAP par contre les mousse PU brut sont peu mouillables avec un $\theta = 81^\circ$ de comportement hydrophile.
4. La spectroscopie FTIR et Raman confirment que la fonction uréthane existe toujours avec la présence du CAP. Pour les mousses de polyuréthane brutes, l'ensemble des pics trouvés dans le spectre FTIR sont présents dans le spectre Raman. Des déplacements de fréquences sont probablement dus à des effets inductifs ou de conjugaison.
5. Les tests mécaniques ; cycles compression/décompression, montrent la réutilisabilité de ces composites soumis à une contrainte de 80%. Lorsque le nombre de cycles augmente, on observe une perte progressive de la résistance à la charge, et une perte plus faible entre les cycles suivants. Cette perte est importante en passant du premier au deuxième cycle pour les trois types de mousse. Elle devient faible après le quatrième cycle pour les PU brutes, après le septième cycle pour les PU-3% CAP, et après le neuvième cycle pour les PU-5,81% CAP.

Le procédé appliqué pour la mesure de la capacité de sorption des hydrocarbures notamment le pétrole est basée sur la norme ASTM F726 99: Méthode standard pour tester la capacité de sorption des adsorbants. Pour la récupération, une force de compression a été

Conclusion générale

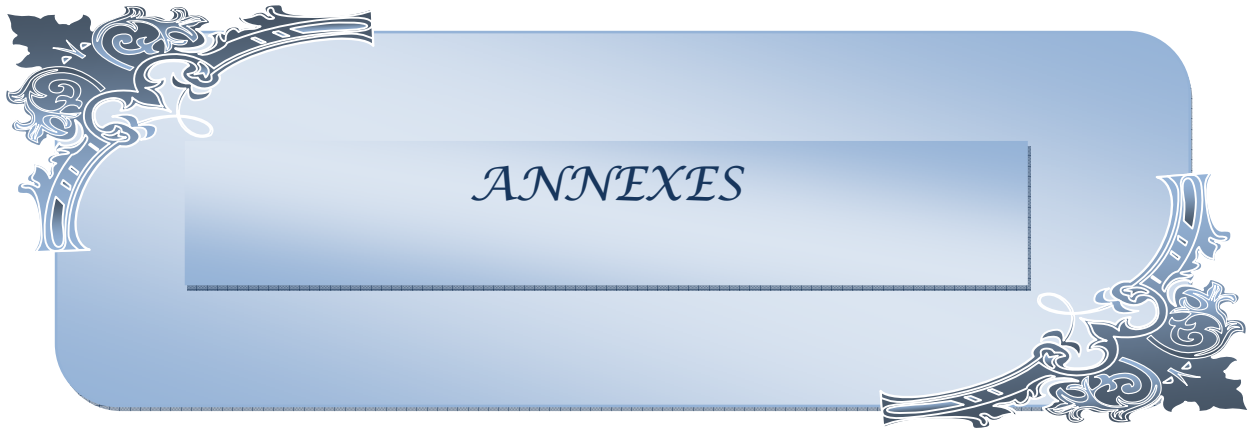
appliquée sur le sorbant pour extraire au maximum de pétrole tout en conservant intactes les caractéristiques physiques des échantillons de mousse. La régénération des ces sorbants se base sur une méthode chimique où les sorbants ont été immergés dans le toluène puis lavés par l'éther de pétrole trois fois. Ensuite, les échantillons ont été séchés dans un four.

Les échantillons de mousses de polyuréthane brut et avec des pourcentages massiques de CAP ajouté de 3% et de 5,81% présentent un bon pouvoir de sorption aux hydrocarbures. Au-delà de 5,81% en masse de CAP dans la matrice de PU, les mousses deviennent très fragiles et friables.

De multiples manipulations expérimentales ont été combinées pour appréhender ce comportement. L'étude de la sorption du pétrole par les composites PU-CAP est influencée par les quatre paramètres choisis: Le temps, la masse volumique, le taux du CAP et la vitesse d'agitation et a été modélisée par la méthode des plans d'expériences qui est une méthode très utile pratiquement dans tous les domaines scientifiques expérimentaux. La modélisation de la capacité de sorption montre que la masse volumique joue le rôle le plus important dans ce phénomène. Dans ce contexte, en optant pour des valeurs maximales de temps, d'agitation, de taux massique du CAP et de masse volumique égales respectivement à 2880mn, 200 tours/mn, 5,81% et $0,035\text{g/cm}^3$, on obtient une valeur de 48,8g/g. pour un temps optimal de 187 2mn tout en conservant les mêmes valeurs des autres facteurs et en utilisant le modèle mathématique on aboutit à 50,42g de masse absorbée.

Notre étude montre entre autres, la faible influence de l'agitation sur la masse absorbée, cependant une valeur élevée l'améliore légèrement.

L'augmentation de la masse volumique de la mousse est influencée par l'ajout du CAP dans la charge initiale, qui lui-même augmente la masse absorbée.



ANNEXES

ANNEXE 1 : Principales bandes en IRTF

Informations qualitatives : Les longueurs d'ondes que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé, Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents, Le tableau ci-dessous présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques,

Composés	Vibrations caractéristiques	Fréquences de vibrations (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhydes	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acides	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1390, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching</i> antisymétrique	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching</i> symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} < 2 ^{aire})
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})

	<i>CN stretching</i>	1180-1140 ($1^{\text{st}} < 2^{\text{nd}}$)
Nitrile	C=N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	<i>C-S stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Principales bandes des composants en IRTF

ANNEXE 2 : Loi normale réduite et loi de Student

1 - LOI NORMALE RÉDUITE

La variable normale réduite U suit une loi normale de moyenne 0 et d'écart-type 1 (**Figure V**).

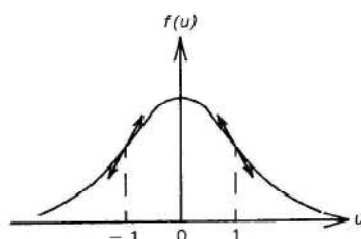


Figure V Loi normale

La table (**Tableau VI**) donne pour $u_p \geq 0$ les valeurs de la probabilité p pour que la variable centrée réduite soit inférieure à u_p , soit :

$$p = \Pr [U < u_p] = F(u_p)$$

La fonction de répartition est représentée sur la **Figure VI**.

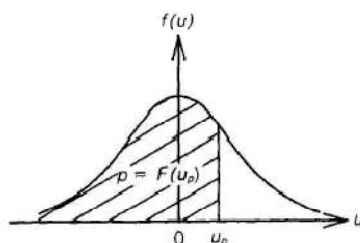


Figure VI Représentation de la fonction de répartition $F(u_p)$

Le **Tableau VI** est utilisé pour :

- donner les bornes de l'intervalle de confiance d'une moyenne au niveau $1 - \alpha$ (σ connu),
- comparer une moyenne à une valeur donnée (σ connu),
- comparer deux moyennes (σ_1 et σ_2 connus).

Tableau VI Valeurs des bornes supérieures et inférieures dans la représentation de la variable normale réduite U

	Niveau de signification	Niveau de confiance		
Intervalles de confiance et tests bilatéraux	$\alpha = 0.1$	$1 - \alpha = 0.90$	$U_{1-\alpha/2} = U_{0.95}$	1.64
	$\alpha = 0.05$	$1 - \alpha = 0.95$	$U_{1-\alpha/2} = U_{0.975}$	1.96
	$\alpha = 0.01$	$1 - \alpha = 0.99$	$U_{1-\alpha/2} = U_{0.995}$	2.58

Soit $1 - \alpha$, le niveau de confiance attaché à un intervalle bilatéral symétrique pour U :

- la borne inférieure u_1 (**Figure VII**) est définie par : $\Pr(U < u_1) = F(u_1) = \alpha/2$. La borne inférieure s'écrit donc $u_1 = u_{\alpha/2}$.
- la borne supérieure u_2 (**Figure VII**) est telle que : $\Pr(U < u_2) = F(u_2) = \alpha/2 + 1 - \alpha = 1 - \alpha/2$. La borne supérieure s'écrit donc $u_2 = u_{1-\alpha/2}$.
- la symétrie de la distribution permet d'écrire : $u_{\alpha/2} = -u_{1-\alpha/2}$.

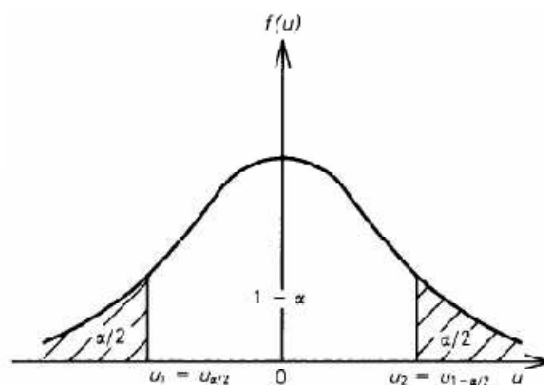


Figure VII Détermination des bornes de la courbe de la loi normale réduite

2 - LOI DE STUDENT

La variable t de Student a une distribution symétrique de moyenne nulle (**Figure VIII**) ; l'écart type dépend du nombre de degrés de liberté v.

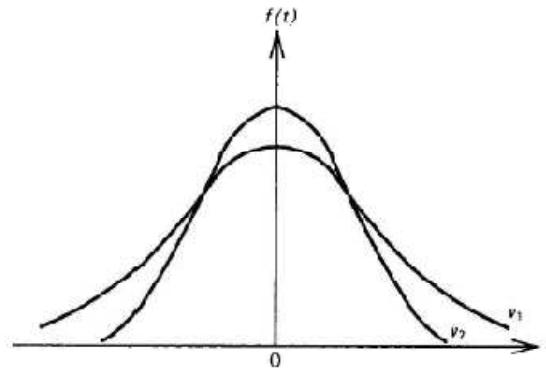


Figure VIII Représentation de la loi de Student

Quand v tend vers l'infini, la loi de Student tend vers la loi normale réduite, l'assimilation est acceptable à partir de $v = 60$. Le **Tableau VII** donne en fonction de v les valeurs de t_p telles que :

$$\Pr(t < t_p) = F(t_p) = p \quad (p > 0,50)$$

La fonction de répartition est représentée sur la **Figure IX**.

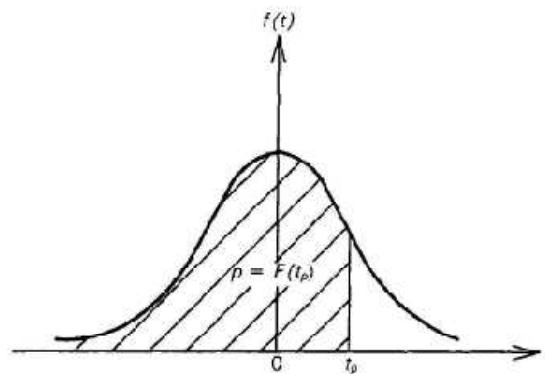


Figure IX Représentation de la fonction de répartition $F(t_p)$

Le **Tableau VII** est utilisé pour :

- donner les bornes de l'intervalle de confiance d'une moyenne au niveau $1 - \alpha$ (écart type σ estimé),
- comparer une moyenne à une valeur donnée (σ estimé);
- comparer deux moyennes (σ_1 et σ_2 égaux et estimés par s_1 et s_2).

Soit $1 - \alpha$ le niveau de confiance attaché à un intervalle bilatéral symétrique pour t . Cet intervalle a pour borne supérieure $t_{1-\alpha/2}$ et pour borne inférieure $t_{\alpha/2}$ (Figure X).

Par raison de symétrie : $t_{\alpha/2} = -t_{1-\alpha/2}$

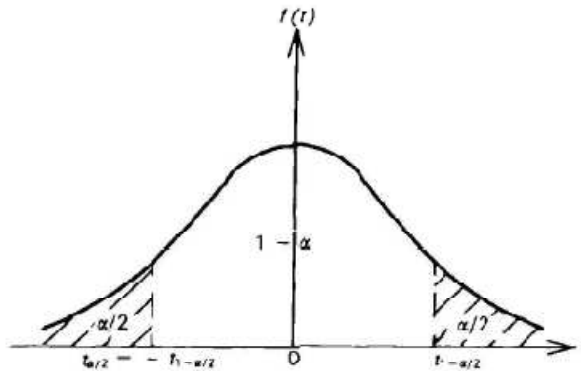


Figure X Détermination des bornes de la courbe de la loi de Student

Tableau VII Table de la loi de Student

ν \ P	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
1	0,000	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,000	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,32	31,60
3	0,000	0,277	0,584	0,970	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,000	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,000	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,000	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,000	0,263	0,549	0,896	1,416	1,895	2,365	2,990	3,499	4,785	5,406
8	0,000	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,000	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,000	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,000	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,000	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,000	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,660	3,013	3,852	4,221
14	0,000	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,000	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,000	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,000	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,966
18	0,000	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,876	3,611	3,922
19	0,000	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,000	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,000	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,000	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,506	3,792
23	0,000	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,000	0,255	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,000	0,255	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,000	0,255	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,000	0,255	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,000	0,255	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,000	0,255	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,000	0,255	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,000	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
60	0,000	0,254	0,527	0,848	1,295	1,671	2,000	2,390	2,660	2,232	3,460
80	0,000	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,000	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,000	0,254	0,525	0,843	1,288	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
∞	0,000	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

(Source : CERESTA, Revue de statistique appliquée, Tables statistiques, no spécial, Paris, 1973.)

ANNEXE 3 : Loi de Snedecor

La loi de Snedecor ou loi de F permet de comparer les variances inconnues σ_1^2 et σ_2^2 (ou les écarts-types) de deux populations normales :

- σ_1^2 est estimée par s_1^2 avec ν_1 degrés de liberté,
- σ_2^2 est estimée par s_2^2 avec ν_2 degrés de liberté.

Si $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, le rapport $F = s_1^2/s_2^2$ suit la loi de F à ν_1 et ν_2 degrés de liberté.

La loi de F dépend de ν_1 , nombre de degrés de liberté de s_1^2 et ν_2 , nombre de degrés de liberté de s_2^2 .

Les tables (**Tableaux VIII et IX**) donnent, en fonction de ν_1 et ν_2 , les valeurs de F_p telles que :

$$\text{Prob}(F < F_p) = p \quad p \text{ peut prendre différentes valeurs : } p = 0,95 \text{ et } p = 0,975.$$

Au niveau $1 - \alpha$, les tables permettent d'obtenir :

- un intervalle de confiance bilatéral symétrique en probabilité pour F (**Figure XII**). La borne supérieure $F_{1-\alpha/2}$ est lue directement dans la table. La borne inférieure $F_{\alpha/2}$ est obtenue par la relation : $F_{\alpha/2} = 1/F_{1-\alpha/2}$ (pour ν_1 et ν_2).

- un intervalle de confiance unilatéral à droite (**Figure XIII**). Si l'éventualité $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ est la seule retenue, on forme le rapport $F = s_1^2/s_2^2$ que l'on compare au seuil $F_{1-\alpha}$ donné par la table.

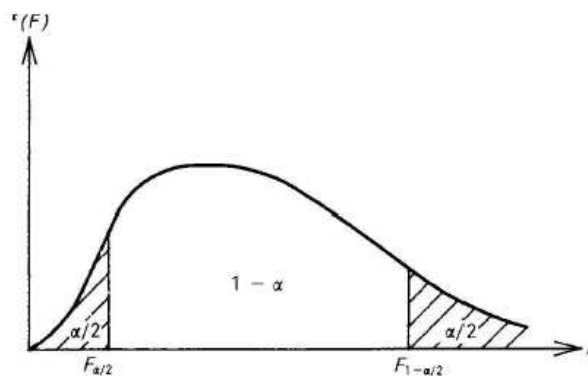


Figure XI

Détermination des bornes de la courbe de la loi de Snedecor pour un intervalle de confiance bilatéral

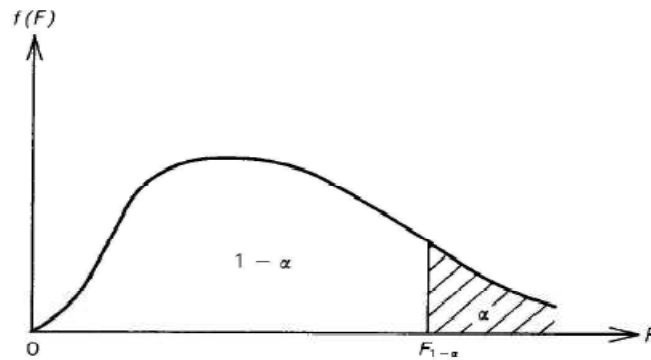


Figure XII Détermination de la borne de la courbe de la loi de Snedecor pour un intervalle de confiance unilatéral

Tableau VIII Table de la loi de Snedecor pour $p = 0,95$

$\frac{v_1}{v_2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	20	40	60	100	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	242	244	246	251	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,79	8,74	8,66	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,91	5,80	5,72	5,69	5,68	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,68	4,56	4,46	4,43	4,41	4,37
6	5,98	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	4,00	3,87	3,77	3,74	3,71	3,67
7	5,58	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,57	3,44	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,48	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,35	3,28	3,15	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,28	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	3,07	2,94	2,83	2,79	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	2,98	2,91	2,77	2,66	2,62	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,85	2,79	2,65	2,53	2,49	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,75	2,69	2,54	2,43	2,38	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,67	2,60	2,46	2,34	2,30	2,28	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,75	2,70	2,60	2,53	2,39	2,27	2,22	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,54	2,48	2,33	2,20	2,15	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,49	2,42	2,28	2,15	2,11	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,45	2,38	2,23	2,10	2,06	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,41	2,34	2,19	2,06	2,02	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,38	2,31	2,16	2,03	1,98	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	2,28	2,12	1,99	1,95	1,91	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,32	2,25	2,10	1,96	1,92	1,88	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,30	2,23	2,07	1,94	1,89	1,85	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,27	2,20	2,05	1,91	1,86	1,82	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,35	2,25	2,18	2,03	1,89	1,84	1,80	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,75	2,60	2,49	2,40	2,34	2,24	2,16	2,01	1,87	1,82	1,78	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,22	2,15	1,99	1,85	1,80	1,76	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,20	2,13	1,97	1,84	1,79	1,74	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,19	2,12	1,96	1,82	1,77	1,73	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,18	2,10	1,94	1,81	1,75	1,71	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	2,09	1,93	1,79	1,74	1,70	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,08	2,00	1,84	1,69	1,64	1,59	1,51
60	4,00	3,15	2,75	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	1,99	1,92	1,75	1,59	1,53	1,48	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,08	2,01	1,91	1,83	1,65	1,49	1,43	1,36	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,75	1,57	1,39	1,32	1,24	1,00

ANNEXE 4 : Loi normale réduite et loi de Student

1 - LOI NORMALE RÉDUITE

La variable normale réduite U suit une loi normale de moyenne 0 et d'écart-type 1 (**Figure V**).

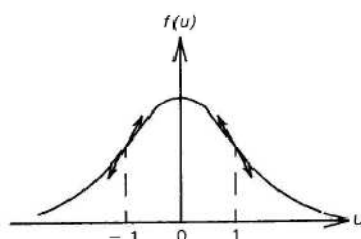


Figure V Loi normale

La table (**Tableau VI**) donne pour $u_p \geq 0$ les valeurs de la probabilité p pour que la variable centrée réduite soit inférieure à u_p , soit :

$$p = \Pr [U < u_p] = F(u_p)$$

La fonction de répartition est représentée sur la **Figure VI**.

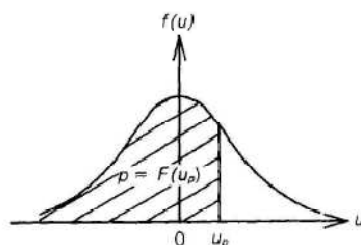


Figure VI Représentation de la fonction de répartition $F(u_p)$

Le **Tableau VI** est utilisé pour :

- donner les bornes de l'intervalle de confiance d'une moyenne au niveau $1 - \alpha$ (σ connu),
- comparer une moyenne à une valeur donnée (σ connu),
- comparer deux moyennes (σ_1 et σ_2 connus).

Tableau VI Valeurs des bornes supérieures et inférieures dans la représentation de la variable normale réduite U

	Niveau de signification	Niveau de confiance		
Intervalles de confiance et tests bilatéraux	$\alpha = 0.1$	$1 - \alpha = 0.90$	$U_{1-\alpha/2} = U_{0.95}$	1.64
	$\alpha = 0.05$	$1 - \alpha = 0.95$	$U_{1-\alpha/2} = U_{0.975}$	1.96
	$\alpha = 0.01$	$1 - \alpha = 0.99$	$U_{1-\alpha/2} = U_{0.995}$	2.58

Soit $1 - \alpha$, le niveau de confiance attaché à un intervalle bilatéral symétrique pour U :

- la borne inférieure u_1 (**Figure VII**) est définie par : $\Pr (U < u_1) = F(u_1) = \alpha/2$. La borne inférieure s'écrit donc $u_1 = u_{\alpha/2}$.
- la borne supérieure u_2 (**Figure VII**) est telle que :
 $\Pr (U < u_2) = F(u_2) = \alpha/2 + 1 - \alpha = 1 - \alpha/2$. La borne supérieure s'écrit donc $u_2 = u_{1-\alpha/2}$.
- la symétrie de la distribution permet d'écrire : $u_{\alpha/2} = -u_{1-\alpha/2}$.

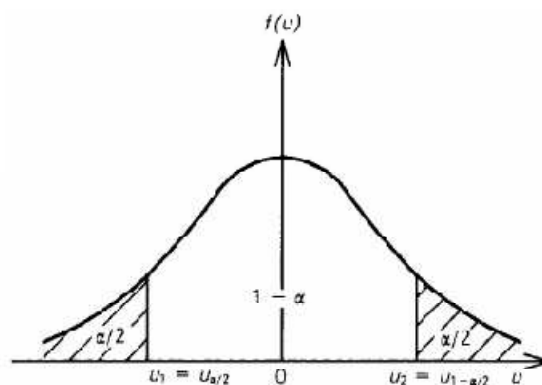


Figure VII Détermination des bornes de la courbe de la loi normale réduite

2 - LOI DE STUDENT

La variable t de Student a une distribution symétrique de moyenne nulle (**Figure VIII**) ; l'écart type dépend du nombre de degrés de liberté v.

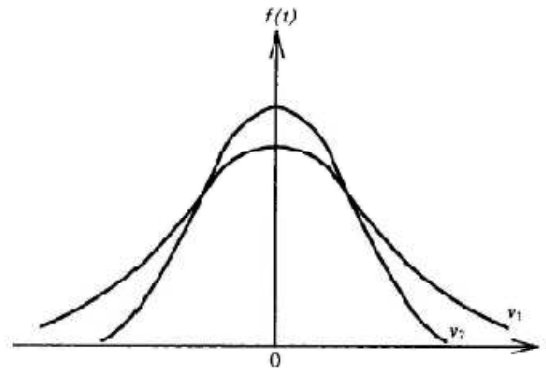


Figure VIII Représentation de la loi de Student

Quand v tend vers l'infini, la loi de Student tend vers la loi normale réduite, l'assimilation est acceptable à partir de $v = 60$. Le **Tableau VII** donne en fonction de v les valeurs de t_p telles que :

$$\Pr (t < t_p) = F(t_p) = p \quad (p > 0,50)$$

La fonction de répartition est représentée sur la **Figure IX**.

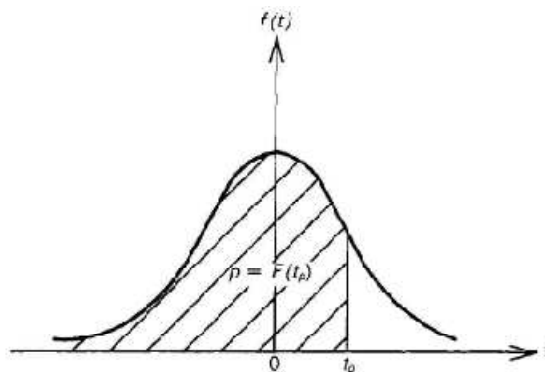


Figure IX Représentation de la fonction de répartition $F(t_p)$

Le **Tableau VII** est utilisé pour :

- donner les bornes de l'intervalle de confiance d'une moyenne au niveau $1 - \alpha$ (écart type σ estimé),
- comparer une moyenne à une valeur donnée (σ estimé),
- comparer deux moyennes (σ_1 et σ_2 égaux et estimés par s_1 et s_2).

Soit $1 - \alpha$ le niveau de confiance attaché à un intervalle bilatéral symétrique pour t . Cet intervalle a pour borne supérieure $t_{1-\alpha/2}$ et pour borne inférieure $t_{\alpha/2}$ (Figure X).

Par raison de symétrie : $t_{\alpha/2} = -t_{1-\alpha/2}$

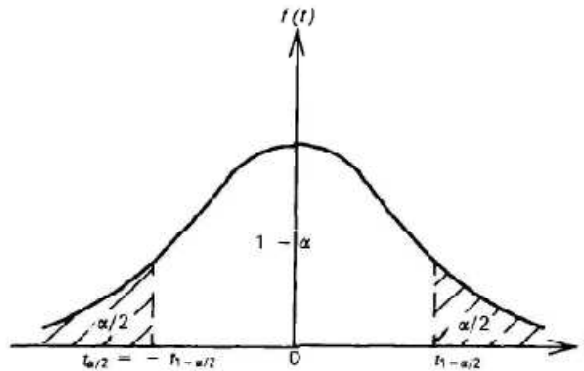


Figure X Détermination des bornes de la courbe de la loi de Student

Tableau VII Table de la loi de Student

$\nu \backslash P$	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
1	0,000	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,000	0,289	0,617	1,061	1,888	2,920	4,303	6,965	9,922	22,33	31,60
3	0,000	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,000	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,000	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,000	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,000	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,000	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,895	3,355	4,501	5,041
9	0,000	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,000	0,260	0,543	0,879	1,372	1,812	2,220	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,000	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,713	3,106	4,025	4,437
12	0,000	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,661	3,055	3,930	4,318
13	0,000	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,000	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,000	0,258	0,536	0,863	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,000	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,013
17	0,000	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,000	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,000	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,000	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,846	3,552	3,850
21	0,000	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,000	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,506	3,792
23	0,000	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,000	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,000	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,000	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,000	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,000	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,000	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,000	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,000	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
60	0,000	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232	3,460
80	0,000	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,000	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,000	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
∞	0,000	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

(Source : CERESTA, Revue de statistique appliquée. Tables statistiques, no spécial, Paris, 1973.)

ANNEXE 3 : Loi de Snedecor

La loi de Snedecor ou loi de F permet de comparer les variances inconnues σ_1^2 et σ_2^2 (ou les écarts-types) de deux populations normales :

- σ_1^2 est estimée par s_1^2 avec ν_1 degrés de liberté,
- σ_2^2 est estimée par s_2^2 avec ν_2 degrés de liberté.

Si $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, le rapport $F = s_1^2/s_2^2$ suit la loi de F à ν_1 et ν_2 degrés de liberté.

La loi de F dépend de ν_1 , nombre de degrés de liberté de s_1^2 et ν_2 , nombre de degrés de liberté de s_2^2 .

Les tables (**Tableaux VIII et IX**) donnent, en fonction de ν_1 et ν_2 , les valeurs de F_p telles que :

$$\text{Prob}(F < F_p) = p \quad p \text{ peut prendre différentes valeurs : } p = 0,95 \text{ et } p = 0,975.$$

Au niveau $1 - \alpha$, les tables permettent d'obtenir :

- un intervalle de confiance bilatéral symétrique en probabilité pour F (**Figure XII**). La borne supérieure $F_{1-\alpha/2}$ est lue directement dans la table. La borne inférieure $F_{\alpha/2}$ est obtenue par la relation : $F_{\alpha/2} = 1/F_{1-\alpha/2}$ (pour ν_1 et ν_2).

- un intervalle de confiance unilatéral à droite (**Figure XIII**). Si l'éventualité $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ est la seule retenue, on forme le rapport $F = s_1^2/s_2^2$ que l'on compare au seuil $F_{1-\alpha}$ donné par la table.

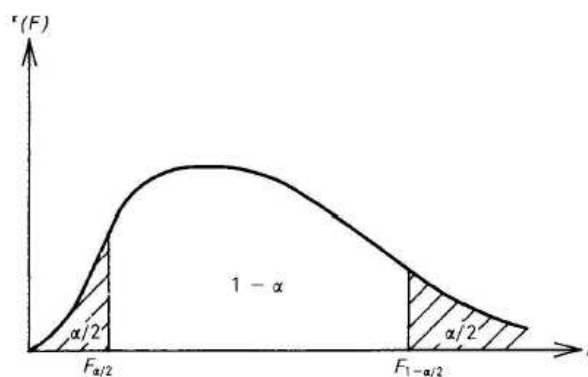


Figure XI

Détermination des bornes de la courbe de la loi de Snedecor pour un intervalle de confiance bilatéral

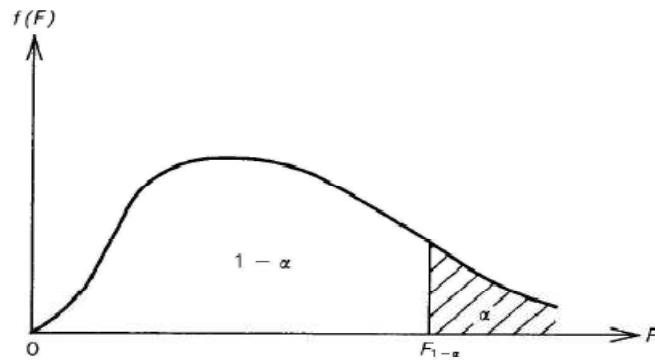


Figure XII Détermination de la borne de la courbe de la loi de Snedecor pour un intervalle de confiance unilatéral

Tableau VIII Table de la loi de Snedecor pour $p = 0,95$

$\nu_1 \backslash \nu_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	20	40	60	100	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	242	244	248	251	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,26	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,79	8,74	8,69	8,65	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,91	5,86	5,80	5,72	5,69	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,68	4,62	4,56	4,46	4,43	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	4,00	3,97	3,77	3,74	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,57	3,44	3,54	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,43	3,34	3,26	3,15	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	3,07	2,94	2,83	2,79	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	2,98	2,91	2,77	2,66	2,62	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,85	2,79	2,65	2,53	2,49	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,75	2,69	2,54	2,43	2,38	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,67	2,60	2,46	2,34	2,30	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,60	2,53	2,39	2,27	2,22	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,54	2,48	2,33	2,20	2,16	2,12	2,07
16	4,48	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,49	2,42	2,28	2,15	2,11	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,45	2,38	2,23	2,10	2,06	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,41	2,34	2,19	2,06	2,02	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,38	2,31	2,16	2,03	1,99	1,95	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	2,28	2,12	1,99	1,95	1,91	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,32	2,25	2,10	1,96	1,92	1,88	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,30	2,23	2,07	1,94	1,89	1,85	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,27	2,20	2,05	1,91	1,86	1,82	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,25	2,18	2,03	1,89	1,84	1,80	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,24	2,16	2,01	1,87	1,82	1,78	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,58	2,47	2,39	2,32	2,22	2,15	1,99	1,85	1,80	1,76	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,20	2,13	1,97	1,84	1,79	1,74	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,55	2,44	2,36	2,29	2,18	2,11	1,95	1,82	1,77	1,73	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,35	2,28	2,18	2,11	1,95	1,81	1,75	1,71	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	2,09	1,93	1,79	1,74	1,70	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,08	2,00	1,84	1,69	1,64	1,59	1,51
60	4,00	3,15	2,75	2,53	2,37	2,26	2,17	2,10	1,99	1,92	1,75	1,59	1,53	1,48	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,08	2,01	1,91	1,83	1,65	1,49	1,42	1,36	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,75	1,57	1,39	1,32	1,24	1,00



PUBLICATIONS



Modeling of the sorption of crude oil on a polyurethane foam-powdered activated carbon composite

M. Medjahdi^{a,*}, N. Benderdouche^a, B. Bestani^a, L. Duclaux^b, L. Reinert^b

^aLaboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2 M), Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria, emails: mmedjahdi@yahoo.fr (M. Medjahdi), benderdouchen@yahoo.fr (N. Benderdouche), bestanib@yahoo.fr (B. Bestani)

^bLaboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), University Savoie Mont Blanc, 73000, Chambéry, France, emails: laurent.duclaux@univ-savoie.fr (L. Duclaux), laurence.reinert@univ-savoie.fr (L. Reinert)

Received 4 July 2015; Accepted 2 December 2015

ABSTRACT

In an adsorption process, spontaneous accumulation of molecules takes place at the surface of solids as compared to the bulk phase. Adsorption is used for the recovery of undesirable components from a liquid mixture by establishing van der Waals bonds between the solid surface and the attracted components. Nowadays, adsorption is recognized as one of the major significant separation processes amid the physical, biological, and chemical processes. Activated carbon adsorption has been widely used for the purification of water and wastewater and for the treatment of numerous environmental problems. In this work, polyurethane (PU) foam-activated carbon composites were synthesized and characterized. The mixing of a number of well-defined ingredients produces flexible foam of alveolar structure after polymerization reactions. The prepared PU-powdered activated carbon composites were used to investigate the sorption of raw crude oil. Multiple experimental manipulations were combined to understand this behavior. The application of a design of experiments (DOE) method was used to model the adsorption kinetics.

Keywords: PU foams; Activated carbon; Modeling; Sorption; Crude oil; Design of experiments

1. Introduction

Oil spills which frequently invade the coasts are a real environmental scourge. They pollute oceans and destroy the marine fauna and flora entailing the degradation and scarcity of these valuable resources. Today, the challenge is to rapidly recover the spilled oil while minimizing the risk of pollution. An existing method is to use surfactants which reduce the oil–water interfacial tension, allowing the dilution and

biodegradation of oil in water. However, the surfactants are expensive and contain toxic products [1]; the challenge is to find an environmentally friendly material with high sorption kinetics for heavy oils such as crude oil (petroleum). Several research works have shown that porous carbons based on active carbon and carbon nanotubes meet the criteria [2–5]. Other materials such as activated carbon-loaded foams can also be significantly interesting due to their simultaneous flexible and robust properties. The components absorbed by such foams can be extracted by simple compression [6].

*Corresponding author.

The sorption of crude oil by the polyurethane foam filled with powdered activated carbon (PAC) was studied under different conditions. The term sorption is used when a combined effect of adsorption and absorption takes place. The encouraging preliminary results were followed by the use of the design of experiments method [7] in order to predict the sorption capacity of the PU-activated carbon system, without going through laborious experimentation.

2. Theory

2.1. Mathematical modeling

2.1.1. The design of experiments method

As a part of the operation of test results, the method of design of experiments seems appropriate for studying the influence of various parameters. Modeling requires the creation of a design matrix. For each input factor, it is necessary to note the levels or the experimental points of the different factors. In our case, the realistic levels were as follows:

- (1) The time factor that takes the following levels: 5–15–30–60–120–180–2,880 min.
- (2) For the agitation speed factor, the two levels: 0–200 rpm.
- (3) For the percent weight of the activated carbon factor, the three levels: (0.00–3.00–5.81)%.
- (4) For the density factor, several levels.

The design of experiments method requires coding factor levels; the high and low levels can be generically coded as +1 and -1. Input factors may have various levels and can be expressed in different units, it is necessary to eliminate units to obtain dimensionless coded values to enable factor comparison. This coding can be done through the following relationship:

$$x_i = \frac{u_i - \left(\frac{u_{\min_i} + u_{\max_i}}{2}\right)}{\left(\frac{u_{\max_i} - u_{\min_i}}{2}\right)} \quad (1)$$

with u_i : real intermediate value to be coded; u_{\min_i} : real value corresponding to the low level; u_{\max_i} : real value corresponding to the high level; x_i : coded value of the effect.

An answer depends on the interaction of all factors involved. Analytically, the dependence between the response and the factor can only exist if proportionality exists between them, which can be characterized by factor $a_{(p,i)}$. Hence, it is possible to write the following:

$$Y_{(n,i)} = X_{(n,p)} \cdot a_{(p,i)} \quad (2)$$

with n : the number of experiments; p : the number of factors; i : the number of responses.

The answer $Y_{(n,i)}$ is a function of several factors, which themselves have different levels; it is then necessary to express this in a matrix form (X : effects matrix).

The solution giving the values of the coefficients can be expressed by the following formula from the matrix calculation theory:

$$\text{Coefficients} = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (3)$$

where X^{-1} is inverse matrix, X^t the transpose matrix.

3. Experimental

In this study, experimental tests were performed on the pristine polyurethane foam and on the activated carbon-modified polyurethane foam.

3.1. Preparation of flexible foam

Polyurethanes are remarkable as belonging to the only plastics that can be prepared directly from monomers or prepolymers. They result from the chemical reaction of a polyisocyanate with groups containing mobile hydrogen, primarily of hydroxyl groups also called polyols. The urethane polymerization reaction requires a number of reagents such as polyethers, toluene diisocyanates, blowing agents (methylene chloride, water), catalyst (triethylene diamine, stannous octoate), and surfactants (oil silicone).

The choice of the formulation is very important and depends on the desired final characteristics, such as density (or mass volume), rigidity or flexibility of the final product, porosity, and mechanical properties [8]. The network obtained by the various reactions is generally three-dimensional [9]. For a mixture of all the ingredients with adequate and stoichiometric proportions, processing is carried out as follows:

- (1) The chemical components are incorporated in a given order and mixed for about five seconds in an agitator with a speed controller and a timer. A good mix, facilitated by the presence of a surfactant, is essential to produce homogeneous foam.
- (2) Some ten seconds after the start of the operation, a chemical reaction occurs, releasing the inflating gas (CO_2). The gas diffuses into the liquid and gives it a "creamy" consistency.

- (3) At the same time of gas production, swelling occurs and viscosity increases. After about two minutes, the maximum expansion occurs. At this stage, in a suitable foam formulation, the residual gas escapes through the top of the block that has gained sufficient strength to maintain its shape.

The strength of the foam continues to increase, and after two and a half to three minutes, the foam completely sets. At this time, the foam takes on its final form. After curing for 24 h and cooling, the final physical and mechanical properties are obtained [10].

For the synthesis of the modified polyurethane foam samples, at first, 10 g of polyol was fully mixed with 0, 0.5, or 1 g of PAC for 15–20 s. Another mixture was prepared with 0.8 g of water, 0.2 g of silicone oil, 0.16 g of triethylenediamine, 0.03 g stannous octoate, and 0.65 g of methylene chloride for 15 s. The two mixtures were mixed for 20–25 s. Then, 7.4 g of TDI (toluene diisocyanate) was added to the new homogenized mixture at an agitation speed of 1,000 rpm for 5 s. Immediately after mixing, the mixer blade was taken out and the final mixture was left for 30 min to provide enough time for the foaming reaction. The whole procedure was performed under ambient temperature (23°C). The mold used was 4.2 cm in diameter and 21 cm in height. Fig. 1 shows the scanning electron microscopy (SEM) image of a 0.019 g/cm³ PU foam synthesized in this way.

The composite foam samples were prepared by varying the weight percent of the PAC added to the initial PU formulation in a bid to increase the sorption capacity of the PU foam-activated carbon system. The PAC was characterized (Table 1) prior to its addition in the composite foam.

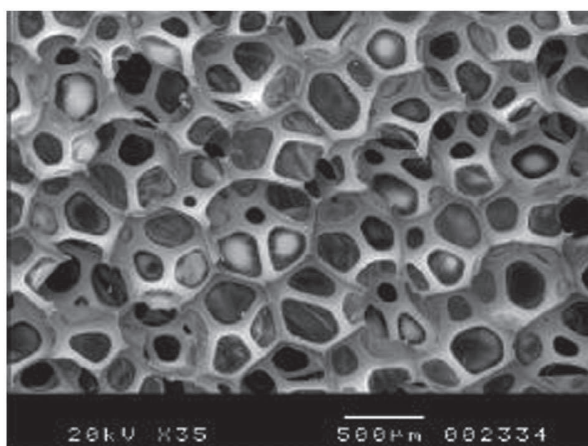


Fig. 1. SEM image of polyurethane foam of density of 0.019 g/cm³ prepared in the laboratory.

3.2. Study of sorption

The method applied for the measurement of oil sorption capacity of the sorbent is based on the ASTM F726 99 method: Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents [11].

For oil sorption tests, 50 mL of crude oil was poured into a 250-mL beaker. The sorbent was weighed and the value recorded, then it was immersed into the oil. After an immersion time t (min \pm 20 s), the sorbent was removed and allowed to drain for 30 \pm 3 s. The saturated sorbent was then immediately transferred to a pre-weighed weighing bottle and weighed. The capacity sorption of oil was calculated as follows:

$$\text{Oil sorption} \left(\frac{\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{m_{\text{sorbed}}}{m_0} \left(\frac{\text{g}}{\text{g}} \right) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (4)$$

where m_0 is the initial dry weight of a sorbent, m_t is the weight of sorbent with sorbed oil. All tests were performed at 23°C in triplicate and the average values of the three runs were used for calculations.

3.3. Oil recovery experiment and sorbent regeneration

For the recovery of the sorbed oil, a compressive force was applied to the sorbent to extract maximum of oil while maintaining intact the physical characteristics of the foam samples. The regeneration of the sorbents was applied using a chemical method used by Nikkhah et al. [12]. The used sorbents were immersed in toluene in a 250-ml beaker and then mixed. After that, sorbent cylinders were taken out and washed by petroleum ether for 3 times. Then, the samples were dried in an oven for 1 h at 65°C.

4. Results and discussion

The results shown in Table 2 allowed to work in an unconventional plan. The graphical representation of the three level “response-surface” design or “iso-responses” was obtained with three data, two effects, and one answer.

After the sorption tests, the sorbed crude oil was recovered according to the method described above. For the foam samples investigated, the maximum recovery rate was 96.7% for the 5.81 wt.% PAC sample, while for the 3 wt.% PAC and the 0 wt.% PAC samples, the rates were 94.6 and 93%, respectively.

The coded values of each factor obtained for the twenty-nine samples studied are shown in Table 3.

Applying the DOE method, the following mathematical model was obtained:

Table 1
Properties of the PAC used in PU formulation

Iodine number (mg/g)	816.05
Methylene blue number (mg/g)	297.3
pH at the point of zero charge	6.45
Specific surface area S_{BET} (m^2/g)	1,031
Surface area available to methylene blue S_{BM} (m^2/g)	800
Density (g/cm^3)	0.33

$$\begin{aligned}
 Y = & 35.826 + 10.400x_1 + 2.461x_2 + 1.405x_3 \\
 & + 12.118x_4 - 19.588x_1^2 + 1.463x_1x_2 + 2.579x_1x_3 \\
 & + 8.515x_1x_4 + 1.122x_2x_3 - 1.458x_2x_4 \\
 & - 6.180x_3x_4
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

where Y is the sorption capacity; x_1 is the time factor; x_2 is the agitation speed factor; x_3 is the weight percent factor of the PAC; and x_4 is the density factor.

Table 2

Variation of the sorption capacity (sorbed weight per unit weight of sorbent) vs. contact time, agitation speed, PAC weight percent, and density

Experiment number	Time t (min)	Agitation speed (rpm)	Activated carbon weight percent PAC wt%	Foam density R_o (g/cm^3)	Sorption capacity m_{sorbed}/m_0 (g/g)
1	5	0	0	0.0171	2.251
2	15	0	0	0.0176	3.094
3	30	0	0	0.0174	3.123
4	60	0	0	0.0147	2.408
5	120	0	0	0.0151	3.455
6	180	0	0	0.0163	5.800
7	2,880	0	0	0.0165	6.989
8	5	0	3	0.015	2.477
9	15	0	3	0.017	3.140
10	60	0	3	0.021	6.371
11	2,880	0	3	0.017	12.498
12	5	0	5.81	0.015	3.461
13	15	0	5.81	0.014	3.371
14	30	0	5.81	0.017	4.250
15	5	200	0	0.019	4.277
16	15	200	0	0.015	2.302
17	30	200	0	0.018	5.294
18	60	200	0	0.014	2.589
19	120	200	0	0.015	6.073
20	2,880	200	0	0.014	7.757
21	5	200	3	0.015	5.273
22	15	200	3	0.017	5.681
23	30	200	3	0.017	8.597
24	60	200	3	0.014	7.204
25	2,880	200	3	0.011	13.447
26	5	200	5.81	0.016	9.111
27	15	200	5.81	0.02	7.723
28	30	200	5.81	0.018	9.213
29	2,880	200	5.81	0.017	30.205

4.1. Evaluation of the quality of the mathematical model

In the present work, the regression analysis was based on the evaluation of two parameters: R^2 (squared correlation coefficient) and Q^2 (cross-validated correlation coefficient) [13]. The quality of the model obtained can be evaluated by static tests represented in Fig. 2.

The R^2 coefficient evaluates the degree of explanation of the mathematical model applied (predicted responses) compared with measured responses. A good model should have an R^2 value close to unity. In this study, R^2 attained 0.998. Q^2 is very similar to R^2 ; it is sometimes called predictive R^2 . It can be negative for very bad models. Values close to unity indicate similarly well-fitting models to experimental data. In this study, Q^2 reached 0.816. The third column in the figure represents the validity of the model. When the validity of the model is larger than 0.25, there is no lack of adjustment of the model, meaning that the

Table 3
Coded values of the different terms of the model

Experiment number	t	^a Agis	% PAC	R_o	$t \times$ Agis	$t \times$ % PAC	$t \times R_o$	$t \times t$	Agis \times % PAC	Agis $\times R_o$	% PAC $\times R_o$
1	-0.997	-1	-1	-0.432	0.997	0.997	0.431	0.994	1.000	0.432	0.432
2	-0.990	-1	-1	-0.392	0.990	0.990	0.388	0.980	1.000	0.392	0.392
3	-0.979	-1	-1	-0.408	0.979	0.979	0.399	0.958	1.000	0.408	0.408
4	-0.958	-1	-1	-0.624	0.958	0.958	0.598	0.918	1.000	0.624	0.624
5	-0.917	-1	-1	-0.592	0.917	0.917	0.543	0.841	1.000	0.592	0.592
6	-0.875	-1	-1	-0.496	0.875	0.875	0.434	0.766	1.000	0.496	0.496
7	1	-1	-1	-0.480	-1.000	-1.000	-0.480	1.000	1.000	0.480	0.480
8	-0.997	-1	0.0327	-0.600	0.997	-0.033	0.598	0.994	-0.033	0.600	-0.020
9	-0.99	-1	0.0327	-0.440	0.990	-0.032	0.436	0.980	-0.033	0.440	-0.014
10	-0.958	-1	0.0327	-0.120	0.958	-0.031	0.115	0.918	-0.033	0.120	-0.004
11	1	-1	0.0327	-0.440	-1.000	0.033	-0.440	1.000	-0.033	0.440	-0.014
12	-0.997	-1	1	-0.600	0.997	-0.997	0.598	0.994	-1.000	0.600	-0.600
13	-0.99	-1	1	-0.680	0.990	-0.990	0.673	0.980	-1.000	0.680	-0.680
14	-0.979	-1	1	-0.440	0.979	-0.979	0.431	0.958	-1.000	0.440	-0.440
15	-0.997	1	-1	-0.280	-0.997	0.997	0.279	0.994	-1.000	-0.280	0.280
16	-0.99	1	-1	-0.600	-0.990	0.990	0.594	0.980	-1.000	-0.600	0.600
17	-0.979	1	-1	-0.360	-0.979	0.979	0.352	0.958	-1.000	-0.360	0.360
18	-0.958	1	-1	-0.680	-0.958	0.958	0.651	0.918	-1.000	-0.680	0.680
19	-0.917	1	-1	-0.600	-0.917	0.917	0.550	0.841	-1.000	-0.600	0.600
20	1	1	-1	-0.680	1.000	-1.000	-0.680	1.000	-1.000	-0.680	0.680
21	-0.997	1	0.0327	-0.600	-0.997	-0.033	0.598	0.994	0.033	-0.600	-0.020
22	-0.990	1	0.0327	-0.440	-0.990	-0.032	0.436	0.980	0.033	-0.440	-0.014
23	-0.979	1	0.0327	-0.440	-0.979	-0.032	0.431	0.958	0.033	-0.440	-0.014
24	-0.958	1	0.0327	-0.680	-0.958	-0.031	0.651	0.918	0.033	-0.680	-0.022
25	1	1	0.0327	-0.920	1.000	0.033	-0.920	1.000	0.033	-0.920	-0.030
26	-0.997	1	1	-0.520	-0.997	-0.997	0.518	0.994	1.000	-0.520	-0.520
27	-0.990	1	1	-0.200	-0.990	-0.990	0.198	0.980	1.000	-0.200	-0.200
28	-0.979	1	1	-0.360	-0.979	-0.979	0.352	0.958	1.000	-0.360	-0.360
29	1	1	1	-0.440	1.000	1.000	-0.440	1.000	1.000	-0.440	-0.440

^aAgis stands for agitation speed.

error of the model is in the same order as the pure error. When the validity of the model is less than 0.25, the error of the model is significantly larger than the pure error (reproducibility). A model validity value of 1 represents a perfect model. The validity of the model used attained 0.967.

Reproducibility, or closeness of the agreement between the results of measurements of the same measure, is the variation of the response under the same conditions (pure error), often in the central points, compared with all the variation of the response. A reproducibility value of 1 represents perfect reproducibility. In this case, the reproducibility was 0.975.

4.2. Comparison between experimental and predicted values

Fig. 3 depicts the differences between experimental and predicted values. It can be observed that these

differences are not very significant. The model (Eq. (5)) may be assumed to be correct.

4.3. Effect of the investigated parameters on the sorption capacity

Fig. 4 shows the sorption capacity of crude oil (g sorbed per gram foam) as a function of four parameters affecting sorption.

These figures show the significant effect of the four parameters on the amount of oil sorbed per unit weight of sorbent or the sorption capacity (g/g). It can be observed that the increase in one parameter or of all of them together results in an increase in the sorption capacity. It should be noted, however, that the time factor does not behave accordingly beyond the 1,872 min time period (Fig. 4(c)) where a decrease in the sorption capacity was observed. This can be explained by the existence of the term $-x^2$ ($x^2 = \text{time}^2$)

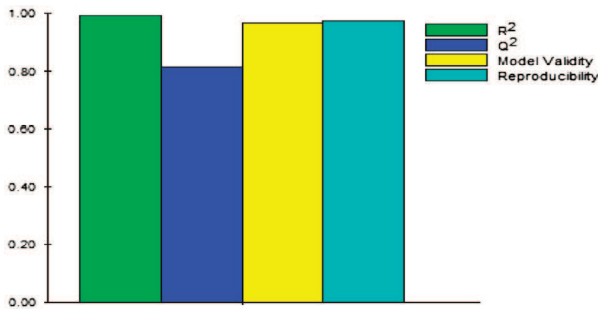


Fig. 2. Representation of the model adjustment coefficients.

in the mathematical model, resulting in an n-shaped parabola. At the 1,872 min contact time, the sorption capacity reached the value of 37.183 g/g for an agitation speed of 100 rpm, a density of 0.023 g/cm³, and a PAC weight percent of 2.905%. The decrease in the sorption capacity after this time period may be explained by several factors acting individually or jointly, such as the concentration gradient build up between the sorbed phase and the bulk phase, repulsive forces at the surface phase, or partial molecular rearrangement of the complex crude oil mixture molecules from the surface phase to the bulk phase, lowering the free energy of the system [14,15].

4.4. Analysis of the simultaneous effect of the four factors on the response distribution

The experimental area is defined from the variation of the four factors but the graphical illustration of the variation of the response under the action of four factors poses some problems. However, the response surface methodology is recommended to complete this

study using two axes for the factors and the third axis for the answer. The response surfaces are three-dimensional graphics, the horizontal plane of the figure shows the range of variation of two factors, while the vertical axis materializes the variation of the response from the model. If more than two factors are considered, it is necessary to maintain the values of the latter at a constant level (intermediate value) where the variations are neither visible nor shown on one of the horizontal axes. The principle is to vary both factors simultaneously while fixing the other two with these intermediate values ($X = 0$; in coded value). The graphical analysis of the model is to illustrate its equation in two forms: response surfaces and iso-response curves [16]. The resulting model consists of first-degree, second-degree terms, and interacting other terms.

For the following Figs. 5–7, figure (a) represents the response in the form of surface and figure (b) the projection of this surface onto a plane.

4.5. Analysis of the sorption response as a simultaneous function of x_2 and x_4

Fig. 5 depicts two different ways of representing the responses. The first one shows the response in space with a surface, while the other shows the projection of this surface on a plane called iso-responses based on agitation speed and density (R_0) using constant values of time (1,440 min) and percent weight of PAC (2.905%). These representations were obtained from the global model of the sorption behavior of the foam.

Horizontal analysis of the iso-responses shows that for different levels of density R_0 , the sorption capacity increases slowly for the whole agitation speed range (from 0 to 200 rpm). Agitation speed

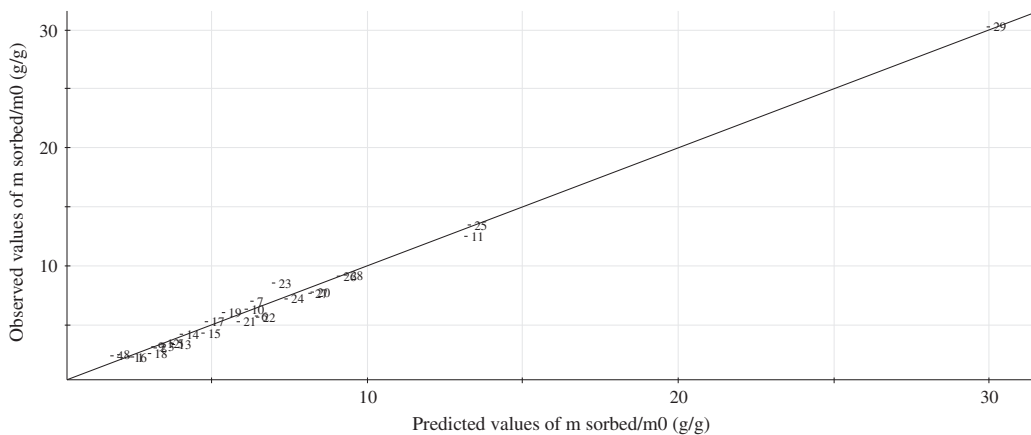


Fig. 3. Differences between observed and predicted values of the sorption capacity of crude oil.

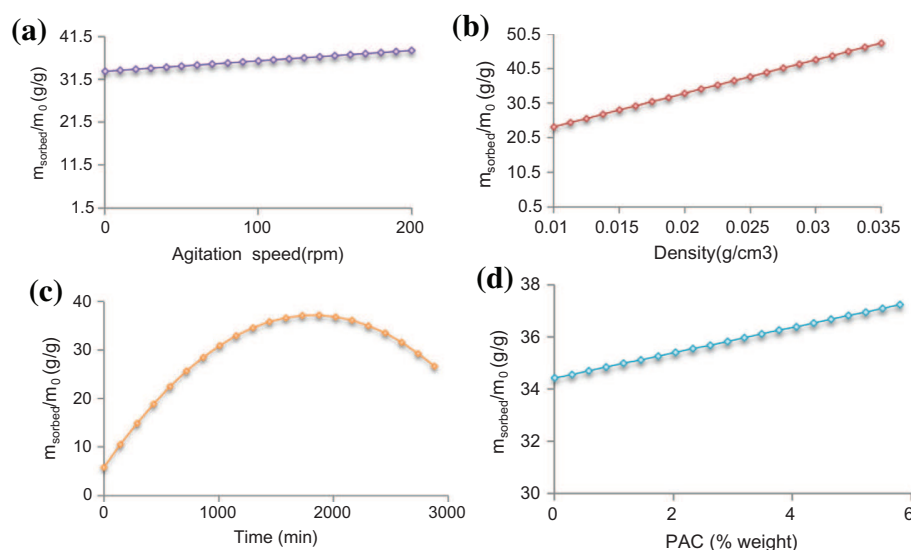


Fig. 4. (a) Effect of agitation speed on sorption capacity of crude oil, (b) Effect of foam density on sorption capacity of crude oil, (c) Effect of time on sorption capacity of crude oil, and (d) Effect of PAC weight percent on sorption capacity of crude oil.

increase does not make much difference; in contrast, the analysis of the vertical iso-responses reveals that for an agitation speed equal to 100 rpm, sorption increases in a considerable way where it goes from 25.6 to 48.8 g of sorbed oil/g of sorbent.

The analysis of the first iso-response provides information on the density parameter acting directly on the sorption capacity of the foam. Simply, an increase in foam density directly affects its sorption behavior. Noting that maximum sorption uptake (48.8 g/g) corresponds to a density equal to 0.035 g/cm³ and an agitation speed of 200 rpm by fixing the other two factors in the center (PAC wt% = 2.905 and time = 1,440 min).

4.6. Analysis of the sorption response as a simultaneous function of x_2 and x_3

A similar study can be done with the methodology of response surfaces and iso-responses by analyzing the variation of the response as a function of agitation speed and weight percent of PAC (Fig. 6). The parameters kept constant are time (1,440 min) and density (0.023 g/cm³).

The analysis of the second iso-response reveals the influence of the agitation speed and the PAC percent weight on the foam sorption capacity. In this case, the maximum amount sorbed is equal to 40.26 g/g for an

agitation speed equal to 200 rpm and for a PAC percent weight of 5.81%.

4.7. Analysis of the sorption response as a simultaneous function of x_1 and x_3

Similarly to the previous cases, we carried out the third combination between the parameters of time and PAC percent weight. Fig. 7 illustrates the variation of the response as a function of these parameters while keeping the agitation speed and density constant at 100 rpm and 0.023 g/cm³, respectively.

The two illustrations explain the behavior of the raw foam or the PAC-PU material vs. time. For the optimum time and maximum activated carbon weight percent, one gram sample of foam was observed to sorb 39.6 g of crude oil at an agitation speed set at 100 rpm and a density of 0.023 g/cm³.

4.8. Analysis of the sorption response as a simultaneous function of x_1 and x_4

For the fourth combination, time and agitation speed were varied, while density and PAC percent weight were fixed at 0.023 g/cm³ and 2.905%. The response surface is depicted in Fig. 8.

In this study, agitation speed does not play as a significant role as the other factors. Increasing the agitation speed will increase energy expenses as well as time consumption.

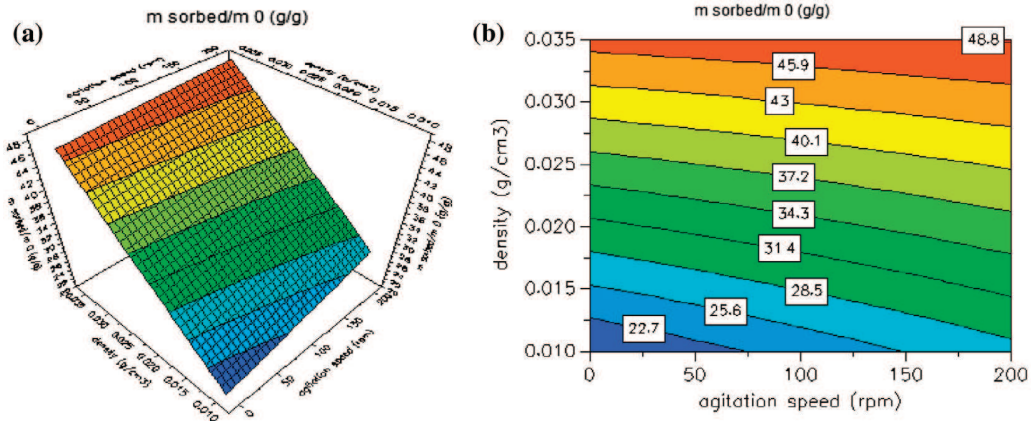


Fig. 5. Sorption response as a simultaneous function of x_2 and x_4 . (a) surface response and (b) iso-response.

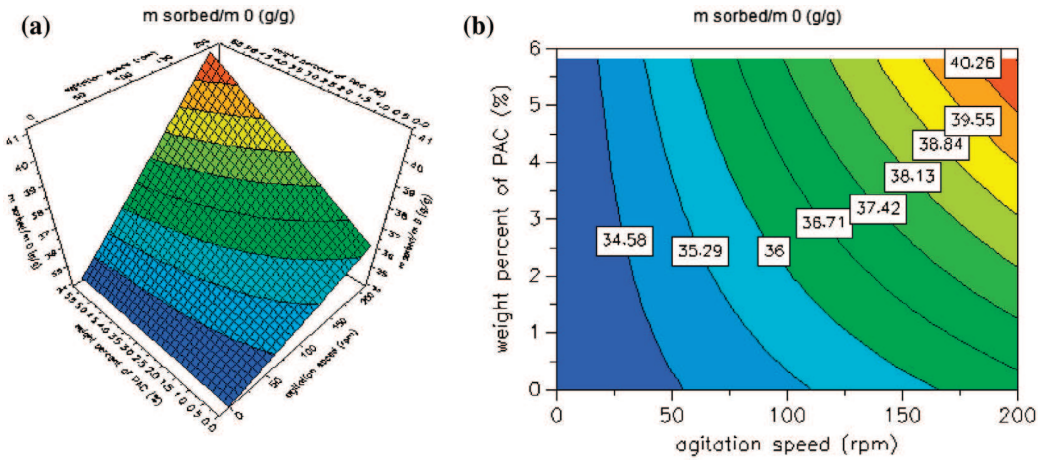


Fig. 6. Response as a simultaneous function of x_2 and x_3 . (a) surface response and (b) iso-response.

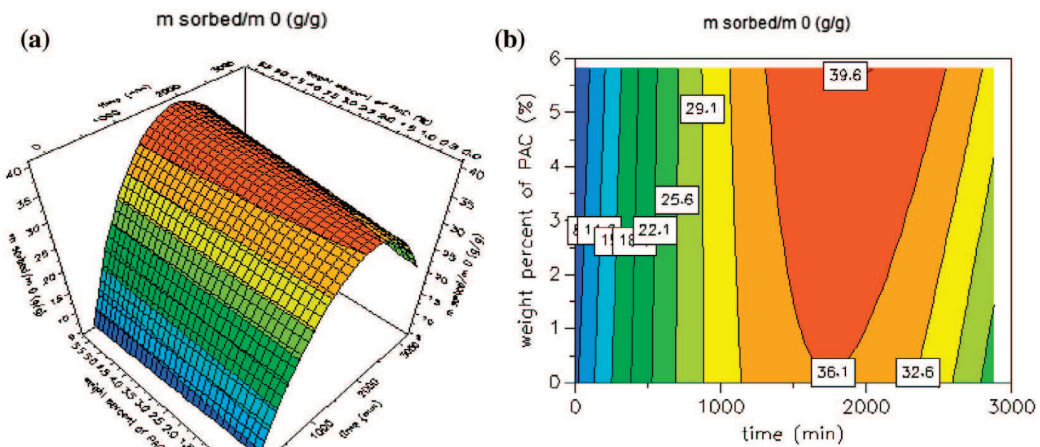


Fig. 7. Sorption response as a simultaneous function of x_1 and x_3 . (a) surface response and (b) iso-response.

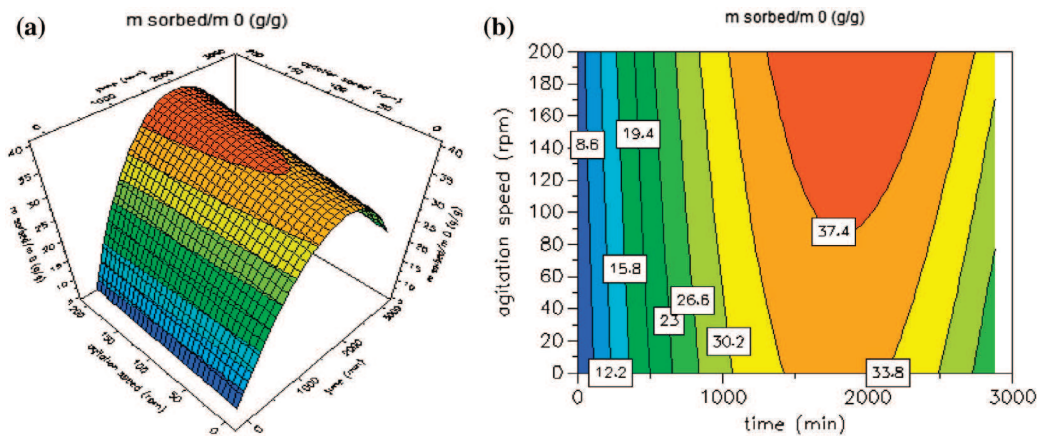


Fig. 8. Response (sorption) as a simultaneous function of x_1 and x_4 . (a) surface response and (b) iso-response.

5. Conclusion

Adsorption is a surface phenomenon, which means that extending surface contact between the adsorbent and the adsorbate increases the adsorption capacity. The incorporation of PAC to the initial ingredients of the polyurethane foam in order to prepare a porous cellular form was the aim of this study. A good experimental protocol is provided by the design of experiments method, which has been used to study the above phenomenon to model or predict the response (the results) as a function of variability factors for the proposed model. The validity of the model proposed attained 0.967 while reproducibility reached 0.975. In this study, a crude oil sorption capacity of 50.42 g/g was obtained for the following values of the factors considered: time, agitation speed, PAC percent weight, and density of 1,872 min, 200 rpm, 5.81%, and 0.035 g/cm³, respectively. Agitation speed was observed to have a small but positive effect on the oil sorption process. This study showed that the polyurethane foam–PAC composite may be used to efficiently sorb crude oil in an economical way.

Acknowledgment

Our acknowledgments are addressed to desalination and water treatment journal for accepting to evaluate this study.

References

- [1] A.A. Majed, A.R. Adebayo, M.E. Hossain, A sustainable approach to controlling oil spills, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 213–227.
- [2] Y. Nishi, N. Iwashita, Y. Sawada, M. Inagaki, Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons, *Water Res.* 36(20) (2002) 5029–5036.
- [3] M. Tyoda, K. Moriya, J. Aizawa, H. Konno, M. Inagaki, Exfoliated graphite for spilled heavy oil recovery, *Carbon Sci.* 2(1) (2001) 1–8.
- [4] S. Vadahanambi, J.H. Jung, R. Kumar, H.-J. Kim, I.-K. OH, An ionic liquid-assisted method for splitting carbon nanotubes to produce graphene nano-ribbons by microwave radiation, *Carbon* 53 (2013) 391–398.
- [5] A. Bayat, S.F. Aghamiri, A. Moheb, Oil sorption by synthesized exfoliated graphite (EG), *Iran. J. Chem. Eng.* 5(1) (2008) 1–14.
- [6] D.P. Hashim, N.T. Narayanan, J.M. Romo-Herrera, Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions, *Sci. Rep.* 2 (363) (2012) 1–8.
- [7] J. Goupy, *La méthode des plans d'expériences (Design of experiments method)*, Ind. Eng. Ser., DUNOD, 1988.
- [8] A.G. Denay, Mécanismes et tenue mécanique long-terme de mousses polyuréthane pures et renforcées aux températures cryogéniques (Mechanisms and long-term mechanical resistance of pure and reinforced polyurethane foams at cryogenic temperatures), PhD thesis, National school of higher education in Aero mechanics and techniques, Poitiers (France), 2012.
- [9] A. Demharter, Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C, *Cryogenics* 38 (1998) 113–117.
- [10] Mousse de polyuréthane souple, procédé discontinu (Soft polyurethane foam, batch process), Ind. Dev. C., ACP-EU Edition, Technol. Ser., N° 6, Brussels, 1995.
- [11] H. Li, L. Liu, F. Yang, Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup, *Procedia Environ. Sci.* 18 (2013) 528–533.
- [12] A. Nikkiah, H. Zilouei, A. Asadinezhad, A. Keshavarz, Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay, *Chem. Eng. J.* 262 (2014) 278–285.
- [13] S. Vivier, Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis (Optimiza-

- tion strategies using design of experiments and application to electrotechnical devices modeled by finite elements), PhD thesis, University of Lille, 2002.
- [14] S. Tawfik, S.H. Abd Elsalam, Synthesis of Partially Carboxymethyl Cellulose Derived from Rice Straw and Its Utilization as Dye Adsorbent, International Conference on Applied Life Sciences, (2012), 459–467
- [15] R. Zein, S. Fauzia, F. Furqani, Adsorption and reaction kinetics of tatrazine by using *Annona muricata* L seeds, J. Chem. Pharm. Res. 7(1) (2015) 573–582.
- [16] J. Goupy, Plans d'expériences pour surface de réponse (Design of experiments for response surfaces), Ind. Eng. Ser. DUNOD, Paris, 1999.