

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

*Université Abderrahmane Mira - Bejaia*

*Faculté de Technologie*

*Département de génie des procédés*

# *Mémoire de fin de cycle*

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés*

*Option: Génie Chimique*

## *Thème*

*Adsorption d'un colorant textile Rouge Asucryl par la bentonite : Modélisation par les plans d'expérience*

*Présenté par :*

*M<sup>me</sup> : TAKSRIT Lynda*

*M<sup>me</sup> : ZEMOURI Sabrina*

*Devant le jury :*

*M<sup>r</sup> : Moussaceb Karim*

*M<sup>me</sup> : Mammeri-MezitiChafika*

*M<sup>r</sup> : Abbas Karim*

*M<sup>r</sup> : Boukerroui Abdelhamid*

*Président*

*Examinatrice*

*Examineur*

*Encadreur*

*PROMOTION 2012/2013*

# *Remerciement*

*Avant tout, nous remercions « Dieu » le tout puissant*

*Qui nous a donné sagesse et santé pour*

*Accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier :*

*Notre promoteur Mr BOUKERROUI.H, de nous avoir*

*Encadré et orienté sur un bon chemin*

*Ainsi son aide et ses conseils judicieux.*

*Le président ainsi que les membres de jury, de nous*

*Avoir Fait l'honneur d'examiner et de juger notre*

*Travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents : vous m'avez guidé dès mes premiers pas dans le sens de la réussite basées sur le courage, la dignité et la détermination dans le travail.*

*A mes deux chère frères Jugurtha et Amazigh, à mes sœurs Dihia, tiziri, Cilya, Djegdjiga et la toute petite Aida.*

*Son oublier ma grand-mère que dieu la protège et la garde.*

*A mes tantes et leurs familles, à mes cousines et cousins bien sur, a ma famille paternelle, TAKSRIT, et maternelle, BENSAID.*

*A tous mes ami(e)s et copines ainsi que leurs familles :*

*Surtout DALILA et NAWEL.*

*A mon binôme et sa famille*

*A toute la promotion 2013de génie des procédés*

*Lynda*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

- ❖ *Aux deux être les plus chers; mon père et ma mère.*
- ❖ *A mes deux frères et ma sœur.*
  
- ❖ *A toutes ma famille parentale ZEMOURI et ma famille maternelle KHELFA.*
  
- ❖ *A tout mes amis.*
  
- ❖ *A mon binôme et sa famille.*
  
- ❖ *A toute la promotion 2013 de génie des procédés.*

*Sabrina*

---



---

## *Sommaire*

**Liste des abréviations****Liste des figures****Liste des tableaux****Introduction générale** ..... 1**Chapitre I : Synthèse bibliographique**

|  |    |
|--|----|
| I.1. Adsorption .....  | 3  |
| I.1.1. Définition d'adsorption.....  | 3  |
| I.1.2. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....  | 3  |
| I.1.3. Isothermes d'adsorption .....   | 4  |
| I.1.3.1. Modèle de Langmuir .....  | 4  |
| I.1.3.2. Modèle de Freundlich.....   | 5  |
| I.1.3.3. Modèle de Temkin.....   | 5  |
| I.1.3.4. Modèle de Dubinin- Radushkevich (DR).....   | 6  |
| I.1.4. Cinétique de l'adsorption.....  | 6  |
| I.1.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (équation de Lagergren) .....  | 7  |
| I.1.4.2. Modèle cinétique du second ordre.....   | 7  |
| I.1.4.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....  | 8  |
| I.2. Les colorants.....  | 8  |
| I.2.1. Généralités sur les colorants .....   | 8  |
| I.2.2. Définition.....   | 8  |
| I.2.3. Classification des colorants .....  | 9  |
| I.2.4. Méthodes de récupération des colorants textiles .....   | 9  |
| I.3. Les matériaux argileux .....  | 10 |
| I.3.1. Propriétés des argiles .....  | 10 |
| I.3.2. Activation chimique des argiles .....   | 11 |
| I.3.3. Aperçu théoriques sur le traitement des colorants dans l'industrie textile sur l'argile modifiée et brute ..... | 12 |
| I.4. les plans d' expériences.....   | 13 |
| I.4.1. Introduction .....  | 13 |
| I.4.2. Classification des plans d'expérience :.....  | 14 |
| I.4.2.1. Plans factoriels complets à deux niveaux 2k.....  | 14 |

|  |    |
|--|----|
| I.4.2.2. Formules de codage .....  | 14 |
| I.4.2.3. Calcul des coefficients du modèle .....                                 | 15 |
| I.4.2.4. Validation du modèle (test de FISCHER) .....                            | 16 |
| I.4.2.5. Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple)..... | 17 |
| I.4.3. Plan central composite.....   | 18 |
| I.4.3.1. Modèle mathématique postulé.....  | 18 |
| I.4.3.2. Critère d'optimalité.....   | 18 |

### Chapitre II : Matériels et Méthodes

|   |    |
|---|----|
| II.1. Adsorbant .....   | 20 |
| II.1.1. Méthodes de caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants.....                  | 21 |
| II.1.2. La spectroscopie infrarouge .....   | 21 |
| II.1.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....  | 21 |
| II.1.4. Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller ..... | 22 |
| II.1.5. Principe de la spectroscopie UV-visible .....   | 23 |
| II.2. Adsorbat .....  | 23 |
| II.2.1. Adsorption de colorant par l'adsorbant brute.....   | 24 |
| II.2.1.1. L'influence de la concentration initiale en colorant et le temps de contact.....          | 24 |
| II.2.1.2. L'influence de la température.....  | 24 |
| II.2.1.3. L'influence de la vitesse d'agitation.....  | 25 |
| II.2.1.4. Influence du pH.....  | 25 |
| II.2.2. Calcul des quantités adsorbées.....   | 25 |
| II.3 Méthodes statistiques des plans d'expériences.....   | 25 |

### Chapitre III : Résultats et Discussion

|   |    |
|---|----|
| III.1. Caractérisation physico-chimique de la terre décolorante vierge .....                | 27 |
| III.1.1. Analyse par spectroscopie IRTF .....   | 27 |
| III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....                                    | 28 |
| III.1.3. Exploitation de la méthode de BET pour l'étude de la texture de la bentonite ..... | 29 |
| III.1.3.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,3 K.....                   | 29 |
| III.1.3.2. Détermination de la surface spécifique.....                                      | 30 |

|  |    |
|--|----|
| III.2 Résultats d'adsorption de la TDV .....   | 31 |
| III.2.1 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant ..... | 31 |
| III.2.2. Influence du temps de contact et de la concentration initiale .....           | 33 |
| III.2.3 Influence de la température.....   | 34 |
| III.2.4. Influence de la vitesse d'agitation.....                                      | 34 |
| III.2.5 Influence du pH.....   | 35 |
| III.3. Isothermes d'adsorption.....  | 36 |
| III.3.1. Isothermes d'adsorption sur la terre décolorante vierge .....                 | 36 |
| III.3.2. Etude des isothermes obtenues .....   | 37 |
| III.3.2.1. Modèle de Langmuir.....   | 37 |
| III.3.2.2. Modèle de Freundlich .....  | 39 |
| III.3.2.3. Modèle de Temkin .....  | 40 |
| III.3.2.4. Modèle de Dubinin et Radushkevich.....                                      | 41 |
| III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....                                 | 41 |
| III.4.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren) .....               | 41 |
| III.4.2. Modèle cinétique du second ordre .....  | 42 |
| III.4.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire de Weber et Morris.....     | 43 |

**Chapitre IV : Modélisation et Optimisation par plan d'expérience**

|  |    |
|--|----|
| IV.1. Etablissement d'un plan factoriel .....                              | 45 |
| IV.2. Estimation des effets des paramètres expérimentaux .....             | 45 |
| IV.3. Elaboration du modèle de premier degré.....                          | 47 |
| IV. 3.1. Calcul des coefficients.....                                      | 47 |
| IV.3.2. Analyse statistique .....  | 49 |
| IV.3.2.1. Test de signification des coefficients : (test de STUDENT) ..... | 51 |
| IV.3.2.2 Test de validation de l'équation de régression .....              | 52 |
| IV.3.2.3. Analyse des résidus.....   | 52 |
| IV.3.3. Etude des effets d'interaction.....                                | 54 |
| IV.3.3.1. Effet d'interaction temps d'agitation-pH.....                    | 55 |
| IV.3.3.2. Effet d'interaction temps d'agitation-concentration .....        | 56 |
| IV.3.3.3. Effet d'interaction concentration-vitesse d'agitation.....       | 57 |
| IV.4. Elaboration du modèle du second degré.....                           | 57 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Conclusion générale.....</b>         | <b>64</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b> | <b>66</b> |
| <b>Annexes</b>                          |           |

## Liste des abréviations

### Caractères Grecs

|                  |                |   |
|------------------|----------------|---|
| $\alpha$         |                | Pente de la droite transformée BET.                         |
| $\alpha$         |                | La valeur des propriétés recherchées pour le plan composite |
| $\beta$          |                | Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.          |
| $\Theta$         |                | Angle d'incidence des Rayons X                              |
| $\lambda_{\max}$ | nm             | Longueur d'onde maximale                                    |
| $\sigma$         | Å <sup>2</sup> | Surface occupée par une molécule de vapeur.                 |
| $w$              | rpm            | Vitesse d'agitation   |

### Caractères Latins

|            |  |  |
|------------|--|--|
| A          | l/g                                      | Constante de l'isotherme de Temkin   |
| $a_j$      |  | Le $j^{\text{ém}}$ coefficient de l'équation de régression   |
| b          | J/mol                                    | Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption   |
| B          | mol/kJ                                   | Constante de Dubinin-Radushkevich liée à la chaleur d'adsorption   |
| C          |  | Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié.  |
| $C_e$      | mg/l                                     | Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre   |
| $C_i$      | mg/l                                     | Concentration initiale du colorant   |
| $C_t$      | mg/l                                     | Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t   |
| <b>F</b>   |  | La valeur de Fischer   |
| K          |  | Constante caractérisant la dimension des pores du solide   |
| $K_d$      | cm <sup>3</sup> /g                       | Coefficient de distribution  |
| $k_D$      | mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> | Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire   |
| $K_F$      |  | Coefficient de Freundlich  |
| $K_L$      | l/mg                                     | Constante de Langmuir caractéristique  |
| $k_1$      | min <sup>-1</sup>                        | Constante de vitesse du premier ordre  |
| $k_2$      | mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>   | Constante de vitesse du second ordre   |
| l          |  | Le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression  |
| m          | g  | Masse de solide  |
| $M_m$      | g/g d'adsorbant                          | Masse de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat |
| $M_M$      | g/mol                                    | Masse molaire de l'azote   |
| N          |  | Nombre d'Avogadro.   |
| <b>N</b>   |  | Nombre d'essai total   |
| $n_\alpha$ |  | Nombre d'essai en étoile   |
| $n_f$      |  | Nombre d'essai de plan factoriel   |
| $n_0$      |  | Nombre d'essai au centre   |
| 1/n        |  | Paramètre de Freundlich  |
| P          | atm                                      | Pression   |
| $P_0$      | atm                                      | Pression de vapeur saturation.   |

## Liste des abréviations

|                 |          |  |
|-----------------|----------|--|
| $P/P_0$         |          | Pression relative  |
| $q_e$           | mg/g     | Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre         |
| $q_{max}$       | mg/g     | Capacité maximale d'adsorption   |
| $q_s$           | mg/g     | Constante de Dubinin-Radushkevich  |
| $q_t$           | mg/g     | Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t      |
| R               | J/mol.K  | Constante des gaz parfait.   |
| $R_L$           |          | Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation                                     |
| $R^2$           |          | La valeur corrigée du coefficient de régression                                    |
| $R^2$           |          | Coefficient de corrélation   |
| $S_{BET}$       | $m^2/g$  | Surface spécifique calculée par la méthode BET                                     |
| $S_{bj}$        |          | écart quadratique moyen  |
| $S_{mic}$       | $m^2/g$  | Surface microporeuse   |
| $S_{rep}^2$     |          | Variance de reproductibilité   |
| $t_{\alpha}(f)$ |          | valeur tabulée (table student)   |
| t               | min      | Temps de contact   |
| T               | °C ou K  | Température  |
| V               | ml       | Volume de la solution  |
| $V_{ads}$       | $cm^3/g$ | Volume adsorbé   |
| $V_{mic}$       | $cm^3/g$ | Volume des micropores  |
| $V_{Pore}$      | $cm^3/g$ | Volume poreux  |
| $X_j$           |          | La variable centrée réduite ou variables codées                                    |
| $\hat{y}_i$     |          | Résultat calculé à partir du modèle  |
| $\bar{y}$       |          | La grandeur moyenne sur toutes les mesures   |
| $y_i$           |          | Résultats expérimentaux est comparée à la variance de reproductibilité             |
| $Z_j$           |          | La variable courante mesurée en unités habituelles                                 |
| $Z_j^0$         |          | La variable réelles correspondants au centre du plan ou Parfois niveau fondamental |
| $\Delta Z_j$    |          | L'unité ou intervalle de variation suivant l'axe des $Z_j$                         |
| $Z_{min}$       |          | Valeur minimale de la variable réelle  |
| $Z_{max}$       |          | valeur maximale de la Variable réelle  |
| f               |          | Degrés de liberté  |
| AlFaditex       |          | Algérie Fabrication de Divers Textiles   |
| BDD T           |          | Brunauer Deming Deming Teller  |
| BET             |          | Brunauer Emmett et Teller  |
| CEC             |          | Capacité d'échange cationique  |
| CI              |          | Color Index  |
| DRX             |          | Diffraction des Rayons X   |
| IRTF            |          | Infrarouge à Transformée de Fourier  |
| TDU             |          | Terre Décolorante Usée   |
| TDUR            |          | Terre Décolorante Usée Régénérée   |
| TDV             |          | Terre Décolorante Vierge   |
| UV              |          | Ultra - Violet   |



## Listes des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1 :</b> La structure des couches tétraédriques.....   | 10 |
| <b>Figure I.2 :</b> La structure des couches octaédriques.....  | 10 |
| <b>Figure II.1:</b> Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL.....   | 24 |
| <b>Figure III.1 :</b> Spectre IRTF de la terre décolorante vierge (TDV).....  | 27 |
| <b>Figure III.2:</b> Spectres DRX de la terre décolorante vierge (TDV).....   | 28 |
| <b>Figure III.3 :</b> Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,3 K.....  | 29 |
| <b>Figure III.4 :</b> Transformée de BET de la bentonite.....   | 30 |
| <b>Figure III.5 :</b> Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant basique.....   | 32 |
| <b>Figure III.6 :</b> Représentation de la courbe d'étalonnage.....   | 32 |
| <b>Figure III.7 :</b> Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur le matériau TDV en fonction du temps de contact (pH=7 ; m=0,1 g ; w=400 rpm)..... | 33 |
| <b>Figure III.8 :</b> Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par la TVD.....  | 34 |
| <b>Figure III.9 :</b> Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par la TVD.....  | 35 |
| <b>Figure III.10 :</b> Influence du pH sur l'adsorption du colorant textile sur la TDV.....   | 36 |
| <b>Figure III.11 :</b> Isotherme d'adsorption du colorant sur la TDV.....   | 37 |
| <b>Figure III.12:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....   | 38 |
| <b>Figure III.13:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....   | 39 |
| <b>Figure III.14:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin à (20 °C).....   | 40 |
| <b>Figure III.15 :</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich.....  | 41 |
| <b>Figure III.16:</b> Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la TDV.....  | 42 |
| <b>Figure III.17:</b> Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour la TDV.....                       | 42 |
| <b>Figure III.18 :</b> Représentation graphique selon le modèle intra particulaire pour les différentes concentrations pour La TDV.....                   | 44 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure IV.1:</b> Diagramme des résidus pour le plan factoriel $2^4$ .....   | 53 |
| <b>Figure IV.2:</b> Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et expérimentales pour le plan factoriel $2^4$ ..... | 54 |
| <b>Figure IV.3:</b> Effet d'interaction temps de contact-pH.....   | 55 |
| <b>Figure IV.4:</b> Effet d'interaction temps de contact-concentration.....  | 56 |
| <b>Figure IV.5:</b> Effet d'interaction concentration-vitesse d'agitation.....   | 57 |
| <b>Figure IV.6:</b> Diagramme des résidus pour le plan composite centré.....   | 62 |
| <b>Figure IV.7:</b> Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et expérimentales pour plan composite centré.....    | 62 |

---

---

**Liste des tableaux**

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1:</b> Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.....   | 5  |
| <b>Tableau I.2 :</b> Les principaux groupements chromophores et auxochromes.....   | 9  |
| <b>Tableau I.3 :</b> Matrice de planification des expériences pour un plan à 3 facteurs.....   | 15 |
| <b>Tableau I.4:</b> Valeurs de $\alpha$ et de $n_0$ selon les propriétés recherchées pour le plan composite.....                     | 19 |
| <b>Tableau II.1 :</b> Composition chimique en éléments essentiels de la terre décolorante vierge (TDV) (Source de l'entreprise)..... | 20 |
| <b>Tableau II.2:</b> Caractéristiques physico-chimiques de la TDV utilisée (source de l'entreprise).....                             | 20 |
| <b>Tableau II.3 :</b> Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL.....  | 24 |
| <b>Tableau III.1:</b> Les résultats obtenus par ordinateur du modèle BET.....  | 31 |
| <b>Tableau III.2:</b> Valeur d'absorbance= $f(C)$ à $\lambda_{max}=532$ nm pour le Rouge Asucryl.....                                | 32 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau III.3</b> : Constantes de Langmuir pour le TDV.....  | 38 |
| <b>Tableau III.4</b> : le modèle de Freundlich.....   | 40 |
| <b>Tableau III.5</b> : Constantes de vitesse $k_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur la TDV..... | 43 |
| <b>Tableau IV.1</b> : Facteur et domaine d'étude.....   | 45 |
| <b>Tableau IV.2</b> Matrice d'expérience et résultats d'expérimentation.....  | 46 |
| <b>Tableau IV.3</b> :Matrice de calcul du premier degré.....  | 48 |
| <b>Tableau IV.4</b> :Résultats des valeurs des coefficients du modèle.....  | 49 |
| <b>Tableau IV.5</b> :Résultats des valeurs de $t_j$ .....   | 50 |
| <b>Tableau IV.6</b> : Résultats des réponses données par le modèle de premier ordre.....                                      | 50 |
| <b>Tableau IV.7</b> :Calcul des résidus.....  | 53 |
| <b>Tableau IV.8</b> :Matrice de calcul pour le plan factoriel composite.....  | 58 |
| <b>Tableau IV.9</b> :Calcul des coefficients de modèle.....   | 59 |
| <b>Tableau IV.10</b> : Calcul des valeurs de $t_j$ pour le 2 <sup>ème</sup> degré.....  | 59 |
| <b>Tableau IV.11</b> : les résultats de calcul des résidus.....   | 61 |

## Introduction générale

L'urbanisation accélérée, l'agriculture et le développement des procédés industriels sont les principaux facteurs entraînant la dégradation de la qualité de l'eau qui devient réceptacle de leurs déchets. L'eau polluée a un impact dangereux en particulier sur l'environnement.

Parmi les industries consommatrices de grande quantité d'eau, on trouve celle du textile et celle de la tannerie. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires fortement chargés en colorants[1]. Ces colorants sont généralement des composés de structures moléculaires aromatiques qui les rendent plus stables et moins biodégradables[2]. Des statistiques récentes énoncent que la production et la consommation des colorants est estimée à 700.000 tonnes dans le monde [3].

La sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micropolluants organiques. Parmi les adsorbants les plus utilisés, le charbon actif est considéré comme l'un des matériaux les plus performants. Cependant, il présente l'inconvénient de nécessiter une régénération complexe et coûteuse. Les recherches se sont alors orientées, pour des rejets de faibles volumes, vers des procédés de traitement de faible coût utilisant comme matériaux adsorbants les argiles, la tourbe et le bois[4].

Le présent travail a porté sur l'élimination du colorant textile Rouge Asucryl, par adsorption sur un matériau argileux local appelé la bentonite.

La méthode classique donne de bons résultats mais elle est coûteuse et nécessite beaucoup de temps pour la réalisation d'un grand nombre d'expérience. Pour résoudre ce problème, on a adopté la méthode des plans d'expériences. Celle-ci se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats. La méthode des plans d'expériences vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser. Ces méthodes permettent notamment d'établir des modèles quadratiques faisant intervenir quatre paramètres influençant le phénomène d'adsorption.

L'étude menée pour la réalisation de ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation du phénomène d'adsorption, suivi d'une étude théorique sur les colorants et les argiles et enfin des rappels sur la modélisation par la technique des plans d'expérience.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales utilisées lors de la réalisation pratique de cette étude.

Dans le chapitre III, on a regroupé les résultats obtenus sur l'étude de l'adsorption du Rouge Asucryl par l'argile (Bentonite), en faisant varier divers paramètres (concentration initiale de polluant, le temps de contact, le pH, la température et la vitesse d'agitation).

Le chapitre IV est consacré à la modélisation de l'adsorption du colorant par la bentonite en utilisant la technique des plans d'expériences. En exploitant les résultats des paramètres retenus précédemment, afin de mieux comprendre la variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables.

Enfin, nous terminons, cette étude par une conclusion générale, résumant l'ensemble de l'analyse des résultats expérimentaux obtenus.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à la synthèse bibliographique ou nous présenterons les généralités sur le phénomène d'adsorption suivi d'une étude théorique des matériels utilisés (colorants textiles et argiles) et enfin quelques rappels importants sur les plans d'expérience.

### I.1. Adsorption

#### I.1.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui dépend à la fois de l'interface et des propriétés de l'adsorbat, il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [6].

On distingue deux formes d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [7].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [8]. Phénomène lent et irréversible, la chimisorption conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [7].

#### I.1.2. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

##### a) Pour l'adsorbat

- sa taille moléculaire ;
- sa polarité ;
- sa solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ;
- Sa masse moléculaire [9].

##### b) Pour l'adsorbant

- La texture (surface spécifique et distribution de la taille des pores) ;
- La nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface [6].

##### c) Pour les conditions opératoires :

- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- Le pH du milieu ;
- La vitesse d'agitation ;

- La température de la solution ;
- La concentration en adsorbat et en adsorbant[3,4].

### I.1.3. Isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques ne peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange que si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela lorsque la répartition de ces sites est régulière et proportionnelle à la surface spécifique du matériau solide. Cette utilisation des modèles classiques est reportée dans de nombreux travaux de la littérature relatifs aux phénomènes d'interface solide-liquide [10].

#### I.1.3.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle se traduit par l'équation :

$$qe = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

Où :

$q_{max}$  : La capacité maximale d'adsorption en mg/g ;

$K_L$  : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.

La linéarisation de l'équation I.1 nous donnera une droite de pente  $1/q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_{max}$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (I.2)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ) et qui est donné par la relation suivante:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (I.3)$$

Où :

$C_i$  : la concentration initiale du colorant en mg/l[11-14].

La valeur du facteur de séparation ( $R_L$ ) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le Tableau I.1.

**Tableau I.1:** Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption[13,14]

| Valeur de $R_L$ | Type d'adsorption |
|-----------------|-------------------|
| $0 < R_L < 1$   | Favorable         |
| $R_L > 1$       | Défavorable       |
| $R_L = 1$       | Linéaire          |
| $R_L = 0$       | Irréversible      |

### I.1.3.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples. La relation qui le décrit est :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

Où :

$K_F$  et  $1/n$  sont des constantes expérimentales obtenus graphiquement en traçant  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ .

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F \quad (\text{I.4})$$

Les constantes  $K_F$  et  $1/n$  sont déterminés pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température tel que,  $K_F$  caractérise le pouvoir adsorbant du support et  $1/n$  l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

### I.1.3.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentielle comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich[12,20].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{I.5})$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue ;

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

A : Constante de l'isotherme de Temkin (l/g) ;

La linéarisation de l'équation(I.5), donne :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

Avec :

$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.7})$$

Dans le cas d'un système obéissant au modèle de Temkin, la représentation de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  conduit à une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine  $B \ln A$ , permettant d'accéder aux constantes A et B.

#### I.1.3.4. Modèle de Dubinin- Radushkevich (DR)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich a été également appliqué aux résultats expérimentaux pour déterminer le type d'adsorption ; physique ou chimique. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est représentée par l'équation suivante[20]:

$$q_e = q_s \exp(-B.\varepsilon^2) \quad (\text{I.8})$$

Où :

$q_s$  : Constante de Dubinin –Radushkevich (mg/g).

B : Constante reliée à la chaleur d'adsorption (mol/kJ)

$\varepsilon$ : Potentiel de Polanyi (J/mol), qui est décrit comme :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I.9})$$

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption, E (kJ/mol), peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (\text{I.10})$$

La linéarisation de l'équation I.8 donne:

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (\text{I.11})$$

#### I.1.4. Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible[7].

**I.1.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (équation de Lagergren)**

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [13,15]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.12})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du premier ordre en  $\text{min}^{-1}$  ;

t : Temps de contact en min ;

$q_e$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g ;

$q_t$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

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

**I.1.4.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre**

La cinétique d'adsorption peut également, suivre un modèle cinétique du second ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.14})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée, conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{I.15})$$

L'équation (I.15) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.16})$$

Avec :

$k_2$  : Constante de vitesse du second ordre en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $t/q_t$  en fonction de t conduit à une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 \cdot q_e^2$ , permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$  [10, 18].

### I.1.4.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Les modèles cinétiques du premier et second ordre ne rendent pas compte de l'étape limitant dans un processus d'adsorption. C'est pour cette raison que le modèle proposé par Weber et Morris est souvent utilisé lorsque la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante. L'équation de ce modèle est [16,17] :

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (\text{I.17})$$

Où :

$q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  ;

$k_p$  : Constante de vitesse intra particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

## I.2. Les colorants

### I.2.1. Généralités sur les colorants

Les colorants synthétiques sont de plus en plus utilisés dans le secteur industriel tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants textiles sont généralement des composés de structures moléculaires aromatiques qui les rendent plus stables et moins biodégradables.

Ces colorants textiles industriels, qui sont présents dans les eaux usées à des concentrations différentes, ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement. Ils doivent être retirés des eaux usées par différentes méthodes [11, 12, 18, 19].

### I.2.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés: auxochrome [21]. Le Tableau I.3 donne les principaux groupements chromophores et auxochromes :

**Tableau I.2** : Les principaux groupements chromophores et auxochromes [21].

| Groupes chromophores               | Groupes auxochromes                               |
|------------------------------------|---|
| Azo (-N=N-)                        | Amino (-NH <sub>2</sub> )                         |
| Nitroso (-NO ou -N-OH)             | Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )                 |
| Carbonyl (=C=O)                    | Diméthylamino (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |
| Vinyl (-C=C-)                      | Hydroxyl (-HO)                                    |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH) | Alkoxy (-OR)                                      |
| Sulphure (C=S)                     | Groupes donneurs d'électrons                      |

### I.2.3. Classification des colorants

La classification des colorants textiles repose sur des données chimiques ou technologiques. La classification chimique se base sur la structure des molécules, en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent (groupes chromophores) (tableau I.2). En teinture, ce sont les facteurs intervenant au cours du traitement qui conditionnent le choix des colorants et leur mode de classification [23, 24].

Etant donné que cette étude s'intéresse à l'adsorption d'un colorant cationique (basique), on se limitera uniquement à la description de ce dernier.

#### ➤ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [22,24].

### I.2.4. Méthodes de récupération des colorants textiles

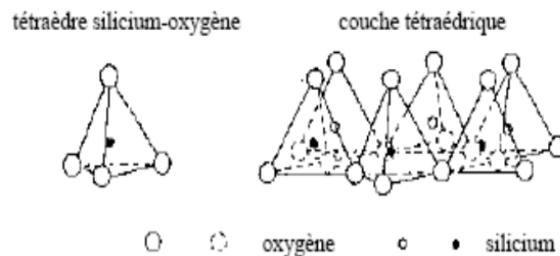
Des exigences rigoureuses pour le traitement d'effluents contenant des colorants textiles, ont conduit à la recherche de méthodes moins coûteuses pour réduire leurs quantités dans les rejets. Ces techniques sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et souvent appliquées à grande échelle incluant les méthodes de traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Ces méthodes sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des colorants issus en majorité des rejets industriels [12,24].

Dans notre étude on a testé la méthode de traitement par adsorption sur support solide argileux de bentonite.

### I.3. Les matériaux argileux

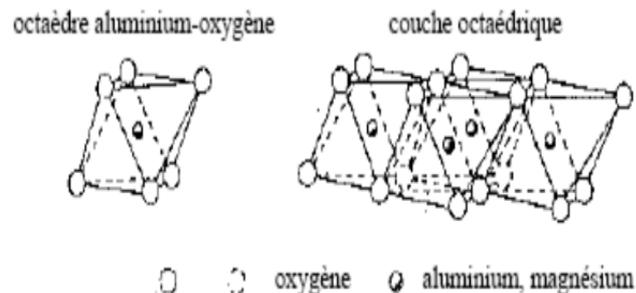
Les bentonites sont des roches constituées d'une variété de minéraux argileux très fins de dimension inférieure à  $2\mu\text{m}$ . Sa structure feuilletée est composée de couche tétraédrique et octaédrique. Elles sont classées dans la famille des phyllosilicates [25,26].

Les couches tétraédriques sont constituées par l'arrangement dans un plan de  $\text{SiO}_4^{4-}$  dont l'atome de Si occupe le centre de chaque tétraèdre.



**Figure I.1.** La structure des couches tétraédriques [6].

Les couches octaédriques sont composées d'octaèdres centrés sur des atomes d'Al ou sur des atomes de Mg. lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques sont occupées par l'aluminium, la structure s'appelle trioctaédriques.



**Figure I.2.** La structure de la couche octaédrique[6].

#### I.3.1. Propriétés des argiles

Les argiles ont pour principale propriété physico-chimique, la capacité d'échange cationique (CEC). Les atomes de valence substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables,

localisée dans l'espace inter-foliaire ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,...). Le nombre et la nature du cation compensateur caractérisent l'argile. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations extérieurs qu'il est possible de substituer aux cations échangeable de 100g d'argile. Elles s'expriment généralement en milliéquivalent/100 g d'argile[26,32].

Le phénomène de gonflement des argiles est dû au fait que les cations mobiles ont la capacité de s'entourer d'une ou plusieurs couches de molécules d'eau. L'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets conduit à leur écartement, ce qui se traduit macroscopiquement par un gonflement[28, 29].

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores[40].

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique[33].

### **I.3.2. Activation chimique des argiles**

Dans une activation chimique, on utilise en général le carbonate de sodium [30,34] ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Le traitement acide provoque des modifications structurales, morphologiques et texturales[34]. Et cela se traduit par la formation d'espaces vides dans le matériau argileux appelés pores.

Selon la littérature, l'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  de l'espace interfoliaires qui seront remplacés par les protons  $\text{H}^+$ , ensuite suivront les composés  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la couche tétraédrique. Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al. La charpente de Si n'est pas affectée par le phénomène d'activation, d'ailleurs son taux augmente dans le matériau, lorsqu'on calcule la composition chimique en éléments minéraux contenus dans l'argile activée à l'acide. L'attaque acide suivie par la dissolution des éléments structuraux de la bentonite provoque sa déshydratation et on observe une formation de silice amorphe qui s'agglomère lentement en anneaux[31,32].

Le traitement par des acides de plus en plus concentrés provoque une augmentation de la surface spécifique des produits obtenus et une diminution de leur capacité d'échange cationique [31,34].

### I.3.3. Aperçu bibliographique sur le traitement des colorants par les argiles

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Kacha et al. (1995), ont étudié l'élimination de deux colorants acides (Jaune Supranol 4GL et Vert Nylomine), et de deux colorants dispersifs (Rouge Foron RDGL et Violet Foron S3RL) par une bentonite brute et une bentonite associée à un sel d'aluminium. Ils ont montré que la bentonite associée avec le sel d'aluminium est plus efficace pour le traitement de ces colorants que la bentonite brute [23].

Autres études menées par Mana et al, sur le traitement des eaux polluées par deux colorants basiques (safranine et le bleu de méthylène) par l'emploi de trois matériaux ; la terre décolorante vierge (TDV), la terre décolorante usée (TDU) et la terre décolorante usée régénérée (TDUR) [36].

Khenifi A. et al. (2007), ont étudié l'élimination d'un colorant industriel "jaune Supranol 4GL" à partir d'une solution aqueuse en utilisant une bentonite modifiée par le cétyl-tri-méthyle-ammonium. Ils ont montré que la quantité de colorants adsorbée sur la bentonite modifiée est plus importante que celle adsorbée sur une bentonite naturelle et que le taux d'élimination de ce colorant est de 90% pour une concentration initiale de 100mg/l du colorant et un rapport solide/solution de 0,5% [35].

De leur côté Safa Özcan et al. (2005) ont montré l'efficacité d'une bentonite modifiée par le sel d'ammonium le benzyltriméthyle ammonium (BTMA) dans l'adsorption des colorants acides des effluents comme l'acide Blue 193 (AB193) [38].

Dans des études récentes, Adnan Özcan et al. (2007) ont utilisé une bentonite modifiée par le bromure de dodécyltriméthyle ammonium dans l'adsorption d'un colorant textile (Bleu 19), la capacité d'adsorption maximale atteinte est égale à 206 mg/g [39].

Pour leur part, Qihong Hu et al. (2007) ont préparé un nouveau nano composite adsorbant par intercalation de l'hydroxyde d'aluminium dans les couches de la bentonite. Les nano composites préparés ont été utilisés dans l'adsorption d'un colorant anionique (Jaune 2) [37].

Ozcan et al. (2004, 2005, 2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodée [42], et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [43]. De leur côté, Baskaralingam et al. (2006) ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium [41].

Dans un autre travail, Hu et al. (2006) ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle [44]. De leur côté, Al-Asheh et al. (2003) ont étudié

l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse par une bentonite naturelle et une bentonite activée à l'acide fort [45].

Hajjaji et El Arfaoui (2009), ont étudié l'élimination d'un colorant textile basique bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse en utilisant une bentonite brute et activée à l'acide[18].

#### **I.4. Les plans d'expériences**

##### **I.4.1. Introduction**

Traditionnellement, un chercheur effectue des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences. Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats. La méthode des plans d'expériences vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser[46].

Pour utiliser les plans d'expériences, nous devons aborder une méthodologie. Cette méthodologie s'articule selon les étapes suivantes:

- Formalisation du problème ;
- Planification ;
- Expérimentation ;
- Analyse des résultats ;
- Optimisation de la réponse.

Rappelons l'objectif de ce travail qui est la recherche des liens qui existent entre une grandeur d'intérêt  $Y$  (ou réponse) et les variables  $X_i$  (ou facteurs). Ce travail s'intéresse donc à une fonction du type de l'équation I.18 et nous conduit directement aux plans d'expériences pour permettre d'organiser au mieux les expériences et les essais de caractérisation avec sûreté et précision.

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (\text{I.18})$$

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents groupes de plans sont mis en œuvre[47-49].

### I.4.2. Classification des plans d'expérience :

- ✓ Les plans du premier degré. Ces plans dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complet, soit sous forme de plans fractionnaires.
- ✓ Les plans du second degré. Ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, de Doehlert, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle des facteurs
- ✓ Les plans des mélanges qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus[49].

Les deux plans qui font l'objet de notre travail sont les plans factoriels à deux niveaux et les plans centrés composites.

#### I.4.2.1. Plans factoriels complets à deux niveaux $2^k$

Ces plans sont les plus utilisés. Ils permettent d'étudier  $k$  facteurs à raison de 2 niveaux par facteur. Ils sont formés des  $2^k$  combinaisons possibles des niveaux minimum  $Z_{min}$  et niveau maximum  $Z_{max}$  des  $k$  facteurs.

L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur codée. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser[52].

#### I.4.2.2. Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites. La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est[2,52] :

$$X_j = \frac{(Z_j - Z_j^0)}{\Delta Z_j} ; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{I.19})$$

$$\text{Où : } Z_j^0 = \frac{(Z_{jmax} + Z_{jmin})}{2} \text{ et } \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2}$$

Avec :

$X_j$ : La variable centrée réduite ou variables codées ;

$Z_j$ : La variable courante mesurée en unités habituelles ;

$Z_j^0$  : La variable réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

$\Delta Z_j$  : l'unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$  ;

$Z_{min}$  : valeur minimale de la variable réelle ;

$Z_{\max}$  : valeur maximale de la variable réelle ;

$k$  : le nombre de facteurs indépendants.

Le plan d'exécution des expériences (matrice de planification) pour les plans  $2^k$  ; si en prenant  $k = 4$  s'écrit sous la forme du tableau suivant :

**Tableau I.3 :**Matrice de planification des expériences pour un plan à 4facteurs[48].

|    | Valeur fictive | Valeurs centrées réduites |       |       |       | Réponse  |
|----|----------------|---------------------------|-------|-------|-------|----------|
| N° | $X_0$          | $X_1$                     | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | Y        |
| 1  | +1             | -1                        | -1    | -1    | -1    | $Y_1$    |
| 2  | +1             | +1                        | -1    | -1    | -1    | $Y_2$    |
| 3  | +1             | -1                        | +1    | -1    | -1    | $Y_3$    |
| 4  | +1             | +1                        | +1    | -1    | -1    | $Y_4$    |
| 5  | +1             | -1                        | -1    | +1    | -1    | $Y_5$    |
| 6  | +1             | +1                        | -1    | +1    | -1    | $Y_6$    |
| 7  | +1             | -1                        | +1    | +1    | -1    | $Y_7$    |
| 8  | +1             | +1                        | +1    | +1    | -1    | $Y_8$    |
| 9  | +1             | -1                        | -1    | -1    | +1    | $Y_9$    |
| 10 | +1             | +1                        | -1    | -1    | +1    | $Y_{10}$ |
| 11 | +1             | -1                        | +1    | -1    | +1    | $Y_{11}$ |
| 12 | +1             | +1                        | +1    | -1    | +1    | $Y_{12}$ |
| 13 | +1             | -1                        | -1    | +1    | +1    | $Y_{13}$ |
| 14 | +1             | +1                        | -1    | +1    | +1    | $Y_{14}$ |
| 15 | +1             | -1                        | +1    | +1    | +1    | $Y_{15}$ |
| 16 | +1             | +1                        | +1    | +1    | +1    | $Y_{16}$ |

#### I.4.2.3. Calcul des coefficients du modèle

##### a) Analyse statistique [50]

##### ➤ Test de signification des coefficients : test de STUDENT

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student.

##### 1. Dans le cas où chaque essai est répété $m$ fois

On détermine la moyenne des résultats des essais :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1 \dots \dots \dots, N. \quad (\text{I.20})$$

Puis la variance du sondage :

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 \quad i = 1 \dots \dots, N. \quad (\text{I.21})$$

Avec :

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

$N$  : le nombre d'expériences.

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{I.22})$$

Pour  $f = N(m-1)$  degrés de liberté

## 2. dans le cas où l'essai au centre est répété $n_0$ fois

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{I.23})$$

Avec  $f = n_0 - 1$  degrés de liberté et  $\bar{y}_0$  étant la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{I.24})$$

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

$$t_j = \frac{|a_j|}{S_{bj}} \quad (\text{I.25})$$

Où

$t_j$  Suit une loi normale.

$a_j$ : est le  $j^{\text{ième}}$  coefficient de l'équation de régression.

$S_{bj}$ : Son écart quadratique moyen donné par

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{repr}^2}{N} \quad (\text{I.26})$$

Si la valeur  $t_j$  de Student est plus grande que la valeur tabulée  $t_{\alpha}(f)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  choisie, et le nombre de degrés de liberté  $f$ , alors le coefficient  $a_j$  est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle.

### I.4.2.4. Validation du modèle (test de FISCHER)

#### a- Recherche de biais

La variance résiduelle estimée par

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} \quad (\text{I.27})$$

Avec :

$N-l$  : nombre de degrés de liberté

$l$  : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression.

$\hat{y}_i$  : Résultat calculé à partir du modèle.

$y_i$  : Résultats expérimentaux comparés à la variance de reproductibilité.

Le modèle est considéré sans biais si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} < F(0.95, N - l, m - 1) \quad (\text{I.28})$$

### b- validation de l'équation de régression

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{I.29})$$

Où  $\bar{y}$  est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{I.30})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$  : C'est la somme des carrés des écarts résiduels.

$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$  : C'est la somme des carrés dus à la régression.

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{I.31})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$  : La somme des carrés des écarts totaux.

Si le rapport de l'équation (I. 29) est supérieure à la valeur tabulée  $F_\alpha(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = l - 1$  et  $f_2 = N - l$ , l'équation est adéquate. Le test de fisher indique de combien est réduite la variance relative à l'équation obtenue en comparaison avec la variance relative à la moyenne. Plus la valeur de  $F$  excède celle de  $F_\alpha(f_1, f_2)$ , plus l'équation de régression est efficiente [51].

#### I.4.2.5. Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple)

Le coefficient de corrélation  $R^2$  ou le coefficient de détermination est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale. Il se calcule comme suit [51]:

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} \quad (\text{I.32})$$

Ou d'une façon plus explicite :

$$R^2 = \frac{\sum_i^N (\mathcal{Y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^N (\mathcal{Y}_i - \bar{y})^2} \quad (\text{I.33})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif (meilleur).

Lorsque l'échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La Formule de correction est la suivante :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{I.34})$$

Avec :

$\bar{R}^2$  : La valeur corrigée du coefficient de régression.

### I.4.3. Plan central composite

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel (2k) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un par un à une distance  $\pm \alpha$  du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse[48,49].

#### I.4.3.1. Modèle mathématique postulé

Modèle mathématique conduit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interaction. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux. Ainsi pour deux facteurs (k=2), l'équation de régression s'écrit[48] :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + e \quad (\text{I.35})$$

#### I.4.3.2. Critère d'optimalité

Les coordonnées des points en étoiles dépendent du critère d'optimalité recherché (disposition optimale des points expérimentaux) lesquels dépend des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. En générale, les critères de « presque orthogonalité » ou « d'isovariance par rotation » sont retenus.

- Le plan composite satisfasse le critère d'isovariance par rotation si on place les points en étoile à une distance  $\alpha$  égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel.

$$\alpha = n_f^{1/4} \quad (\text{I.36})$$

- Le plan composite satisfasse le critère de presque-orthogonalité si  $\alpha$  choisi est égale :

$$\alpha = \left( \frac{n_f(\sqrt{n_0+n_f+n_\alpha}-\sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{I.37})$$

- Critère de précision uniforme est obtenu quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Le tableau (I.) regroupe les valeurs de  $\alpha$  et  $n_0$  en fonction de différents critères d'optimalité[48,53].

**Tableau (I.4) :** Valeurs de  $\alpha$  et de  $n_0$  selon les propriétés recherchées pour le plan composite [53].

| <b>K</b> | <b>2</b>                         | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>5</b>               | <b>5</b>                 | <b>6</b>               | <b>6</b>                 |
|----------|----------------------------------|----------|----------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|          |                                  |          |          | <b>(2<sup>5</sup>)</b> | <b>(2<sup>5-1</sup>)</b> | <b>(2<sup>6</sup>)</b> | <b>(2<sup>6-1</sup>)</b> |
| $n_0$ {  | <i>Orthogonalité</i>             | 8        | 8        | 8                      | 8                        | 8                      | 8                        |
|          | <i>Precision uniforme</i>        | 5        | 5        | 5                      | 5                        | 5                      | 5                        |
|          | <i>Iso variance par rotation</i> | ≥ 1      | ≥ 1      | ≥ 1                    | ≥ 1                      | ≥ 1                    | ≥ 1                      |
| $\alpha$ | 1,410                            | 1,680    | 2,000    | 2,380                  | 2,000                    | 2,380                  | 2,380                    |
| $N$ {    | <i>Orthogonalité</i>             | 16       | 16       | 16                     | 16                       | 16                     | 16                       |
|          | <i>Precision uniforme</i>        | 13       | 13       | 13                     | 13                       | 13                     | 13                       |

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination d'un colorant textile basique : Rouge Asucryl en solution aqueuse par une terre décolorante vierge. L'approche utilisée a été la détermination d'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le phénomène d'adsorption. On décrira le mode de préparation des solutions et la procédure de mise en contact de l'adsorbant avec la solution contenant le colorant ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

### II.1 Adsorbant

L'adsorbant utilisé au cours de cette étude est la terre décolorante vierge (la bentonite). La TDV nous a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires de Bejaia CEVITAL (Algérie). Il a été utilisé tel qu'il a été fourni sans aucun traitement au niveau du laboratoire.

Les composants chimiques majeurs de la terre décolorante vierge (TDV) et ses caractéristiques physico-chimiques essentielles, mentionnés sur la fiche technique de l'entreprise, sont présentées dans les Tableaux II.1 et II.2, respectivement :

**Tableau II.1 :** Composition chimique en éléments essentiels de la terre décolorante vierge (TDV) (Source de l'entreprise).

| Composants de la TDV | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|
| %                    | 74.2             | 12.3                           | 3.1                            | 1.1 | 1.1 | 0,4               | 0,5              |

**Tableau II.2:** Caractéristiques physico-chimiques de la TDV utilisée (source de l'entreprise)

| Propriétés                | Valeur moyenne                              |
|---------------------------|---|
| Masse volumique apparente | 450 g/L min                                 |
| Humidité max              | 8 %   |
| PH                        | 3,5 ± 0,1 dans l'eau                        |
| Acidité                   | 0,5 % max de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Granulométrie             | < 45 µm : 50,5 %                            |
|                           | 45 – 75 µm : 36,3 %                         |
|                           | 75 – 106 µm : 9,0 %                         |
|                           | 106 – 150 µm : 3,2 %                        |

### II.1.1 Méthodes de caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants

Dans le cadre de notre étude nous évoquons les techniques de caractérisation de solide (bentonite): la diffraction des rayons X (D.R.X) et Spectroscopie Infrarouge. Sa surface spécifique a été déterminée par la méthode B.E.T.

Nous donnons également un aperçu sur la mesure de l'absorbance des concentrations résiduelles aux cours de l'adsorption par la méthode de spectroscopie UV-visible.

#### II.1.1.1 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge est compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'absorption de l'énergie va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Pour identifier les groupements fonctionnels de surface de la bentonite on prépare des pastilles de KBr (0,3%) que l'on introduit dans l'appareil pour l'analyse.

#### II.1.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) c'est-à-dire, des matériaux ayant un arrangement périodique et ordonné. Les atomes sont donc organisés en plans réticulaires plus ou moins denses, désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d)

selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du matériau.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est dense, c'est-à-dire riche en atomes.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que :

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{(h,k,l)}} \quad (\text{II.1})$$

Ou encore :

$$n \lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin \theta \quad (\text{II.2})$$

### II.1.1.3 Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La volumétrie d'adsorption et désorption d'azote à une température donnée sur un matériau permet d'évaluer ses caractéristiques texturales (taille des pores, surface spécifique et volume poreux).

Pour l'étude de la texture poreuse de notre échantillon (bentonite) on a utilisé l'azote à la température de 77,3 K. L'échantillon d'argile est dégazé sous vide et séché à 160°C pendant trois heures. Il est ensuite pesé ( $m = 0.1156$  g) puis placés dans une cellule porte échantillon. La cellule est ensuite immergée dans un bain d'azote liquide et l'appareil est mis en marche.

L'appareil de mesure utilisé pour la détermination des valeurs d'adsorption et de désorption d'azote est un « Quantachrome NovaWin2 ». Un micro-ordinateur branché à l'appareil permet d'enregistrer les résultats obtenus.

La représentation graphique de  $\left[ \frac{p}{M_{ads}(p_0-p)} \right]$  en fonction de  $p/p_0$  conduit à une droite pour des valeurs de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. La pente  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine  $\beta$  permettent de calculer la masse de la monocouche ( $M_m$ ) et la constante C caractéristique du système adsorbant-adsorbat étudié. Les valeurs de  $M_m$  et la constante C sont écrites par les relations suivantes :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (\text{II.3})$$

$$M_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{II.4})$$

La surface spécifique  $S_{BET}$  est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{M_m \cdot N}{M_M} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$M_M$  : Masse molaire de l'azote (28,013 g/mol).

Pour l'azote à 77,3K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  et par conséquent :

$$S_{BET} = 3,48 \cdot 10^3 \cdot M_m \quad (\text{II.6})$$

#### II.1.1.4 Principe de la spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon Cl = -\log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.7})$$

$I_0$  : intensité du faisceau incident ;

$I$  : intensité du faisceau émergent ;

$C$  : concentration de la solution à analyser ;

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

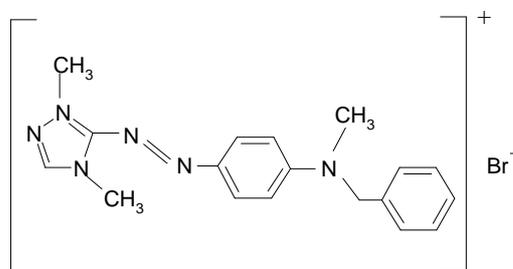
$l$  : épaisseur de la cuve.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé «domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage.

## II.2 Adsorbat

Le colorant considéré dans cette étude est le rouge basique dénommé rouge Asucryl ; il a été fourni par l'Entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (ALFADITEX) de Remila (Bejaia). La figure II.1 présente sa structure moléculaire et ses principales

caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.3. La solution mère de 1g/l a été préparée en dissolvant 1g de colorant dans un litre d'eau distillée. Les solutions colorées de différentes concentrations, utilisées dans cette étude ont été préparées en procédant par dilution à l'aide de l'eau distillée (solutions filles).



**Figure : II.1 :** Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL.

**Tableau II.3 :** Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl GRL.

|  |                     |
|--|---------------------|
| Nom commercial                           | Rouge Asucryl GRL   |
| Formule brute                            | $C_{18}H_{21}N_6Br$ |
| Masse molaire (g/mole)                   | 400.9               |
| Absorbance maximale $\lambda_{max}$ (nm) | 532                 |
| Indice de couleur                        | 110825              |
| Service abstrait chimique                | 12221-69-1          |

## II.2.1. Adsorption de colorant par l'adsorbant brute

### II.2.1.1. L'influence de la concentration initiale en colorant et le temps de contact

Dans une série d'erlenmeyer de 250ml, on met en suspension 0.1g d'argile (bentonite) dans 100 ml d'une solution de colorant de concentration comprise entre 10 et 190 mg/l. Ces suspensions sont agitées pendant des durées allant de 20 à 60 minutes. Après ce temps, les mélanges sont séparés par centrifugation et la concentration résiduelle de la solution en Rouge Asucryl est ensuite déterminée à partir de la courbe d'étalonnage, analysée par spectrophotométrie (400 rpm, pH=7).

### II.2.1.2. L'influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostaté permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20, 30 ou 40 C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1 g de la bentonite à 100mL de la solution du Rouge Asucryl (400 rpm, 100 mg/l, pH=7).

### II.2.1.3. L'influence de la vitesse d'agitation

L'expérience a été réalisée en système batch ; nous mélangeons 0,1g d'adsorbant avec des solutions de colorants (100 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 100 à 700 rpm, dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentrations égales à 100 mg/l ;
- pH de la solution égale à 7 ;
- Température ambiante.

### II.2.1.4. Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant un intervalle de valeurs du pH [4 ; 8]. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1g de la bentonite à 100 mL de la solution du Rouge Asucryl (400 rpm, 100 mg•L<sup>-1</sup> à température constante de 20 °C). Le pH du système eaux colorées - bentonite a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH.

### II.2.2. Calcul des quantités adsorbées

La quantité de colorant adsorbée (mg) par une unité de masse (g) d'adsorbant  $q_t$  (mg/g) à l'instant  $t$ , est calculée à partir de la relation suivante:

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.8})$$

$C_i$ : Concentration initiale du colorant (mg/L);

$C_t$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/L);

$m$ : Masse de l'adsorbant (g);

$V$  : Volume de la solution (mL).

### II.3 Méthodes statistiques des plans d'expériences

La méthode du plan d'expériences est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences. De plus, elle permet après analyse d'écarter les facteurs peu influents et par la suite de concentrer l'étude sur les facteurs déterminants.

Cette méthode présente l'avantage non seulement de quantifier et de comparer les effets de différents paramètres, mais aussi de distinguer les interactions possibles entre ces paramètres qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques. L'influence de chaque paramètre a été étudiée indépendamment: lorsqu'un paramètre variait les autres étaient maintenus constants. Cependant, cette approche ne nous permet pas de prédire les meilleures conditions de préparation pour l'optimisation de notre procédé.

Pour modéliser la quantité d'adsorption du Rouge Asucryl par la bentonite en fonction des paramètres opératoires, tels que : le temps de contact, le pH, la concentration

initiale du colorant et la vitesse d'agitation nous avons choisi d'utiliser une méthode par plan pour surfaces de réponse.

## Chapitre I : Résultats et discussions

L'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du Rouge Asucryl sur la bentonite est mis en évidence.

La cinétique du processus est étudiée et modélisée au moyen de trois modèles empiriques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire).

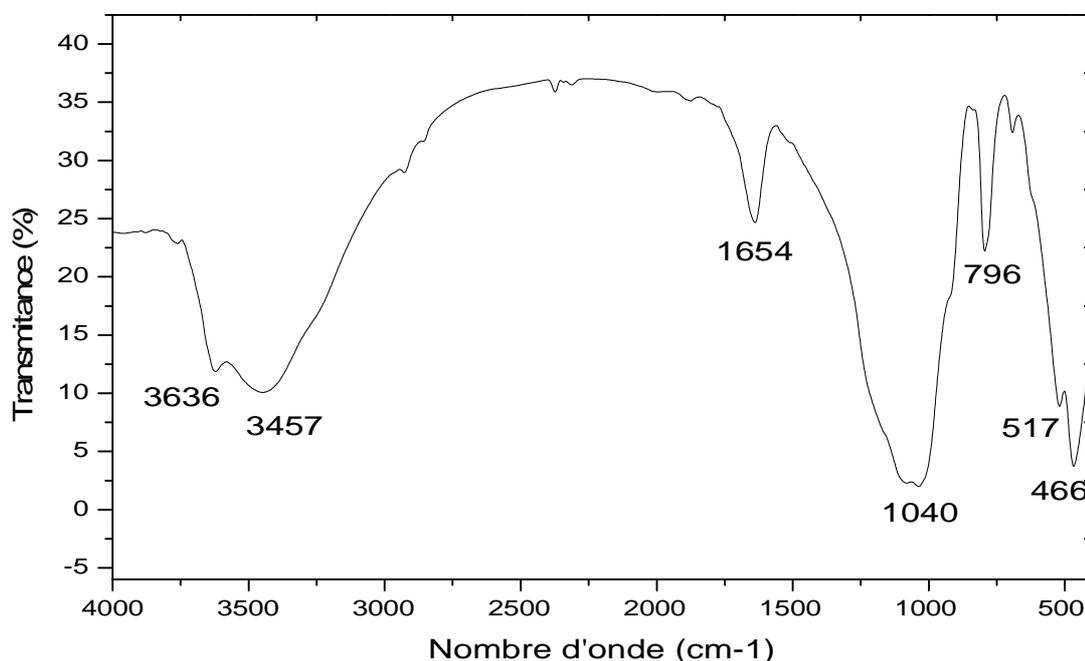
La modélisation des isothermes obtenues pour le Rouge Asucryl sur la TDV est réalisée avec les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

### III.1. Caractérisation physico-chimique de la terre décolorante vierge

Afin d'identifier ces propriétés physico-chimiques, la terre décolorante vierge est caractérisée en utilisant quelques méthodes disponibles au niveau de l'université de Bejaia à savoir la DRX, la spectrométrie IRTF et la méthode d'adsorption de gaz azote (BET).

#### III.1.1. Analyse par spectroscopie IRTF

Afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels chimiques présents dans la terre décolorante vierge, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, les résultats obtenus sont tracés dans la figure III.1.



**Figure III.1 :** Spectre IRTF de la terre décolorante vierge (TDV).

L'examen de spectre fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

➤ **Groupements OH :**

- Le pic à  $3636\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al<sup>+</sup> Mg soit à 2 Al [54, 55] ;
- Les vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O sont caractérisées par la bande à  $3457\text{ cm}^{-1}$  ;
- La bande centrée vers  $1654\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules de H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuillets.

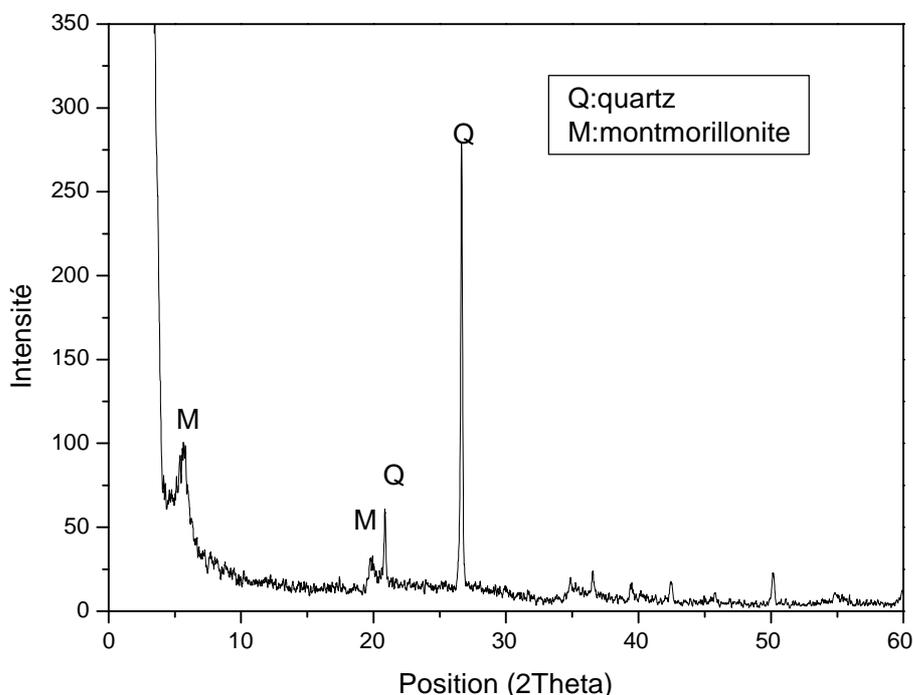
➤ **Liaisons Si-O**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- La bande vers  $1040\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O ;
- La bande située à  $796\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de Al-Al-OH ;
- Les bandes situées à  $517$  et  $466\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si [54,55].

### III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques qui constituent la bentonite étudiée. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes illustrés dans la figure III.2.



**Figure III.2 :** Spectres DRX de la terre décolorante vierge (TDV).

Cette terre est principalement un mélange de montmorillonite (M) et de quartz (Q). Les pics caractéristiques de la montmorillonite et du quartz principalement observés sur le diffractogramme sont :

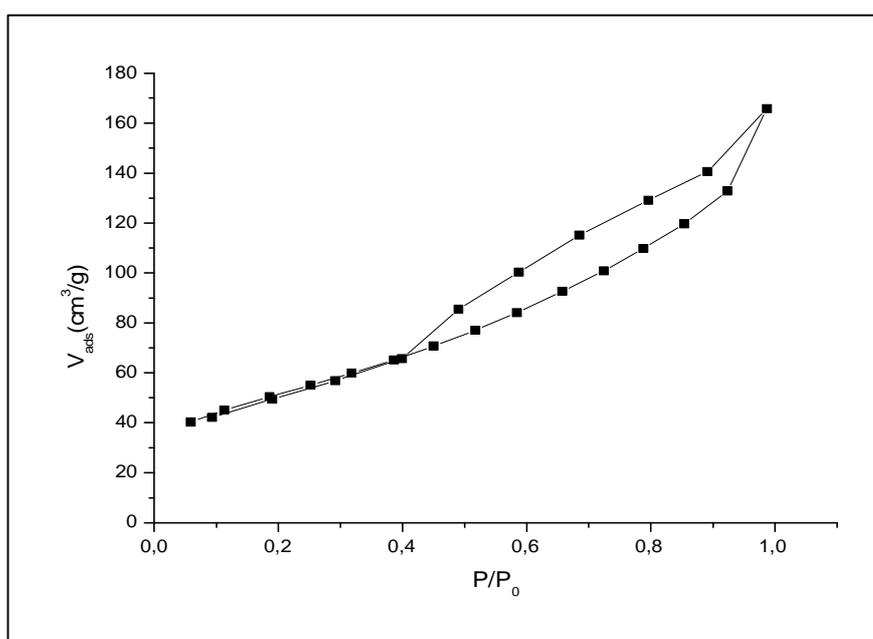
1. Les pics à  $5^\circ$  et  $20^\circ$  caractéristiques de la montmorillonite (M) [55] ;
2. Les pics situés à  $21^\circ$  et  $27^\circ$  révèlent la présence de quartz (Q) [56].

### III.1.3. Exploitation de la méthode de BET pour l'étude de la texture de la bentonite

Cette étude a pour but l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir; la surface spécifique et le volume poreux total.

#### III.1.3.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,3 K

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue pour l'adsorbant analysé est représentée sur la figure ci-dessous :



**Figure III.3 :** Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,3 K.

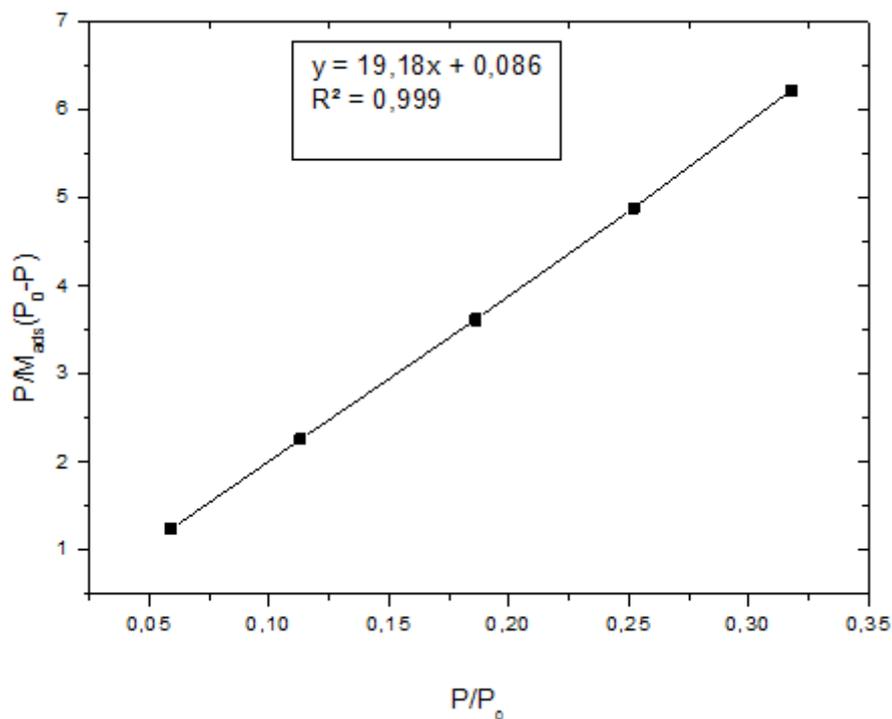
L'isotherme d'adsorption de gaz azote obtenu sur la bentonite est du type IV dans la classification B.D.D.T (Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E.). L'isotherme du type IV, apparentée au type II, est relative au matériau poreux. Selon la littérature [31] le diamètre des pores du type IV est compris entre 25 et 500 Å. Donc la texture poreuse de la bentonite de Maghnia est constituée de mésopores. De plus les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote présentent des boucles d'hystérésis. De Boer en a classé cinq principaux types, parmi lesquels, nous avons identifié le type E pour notre matériau la bentonite.

D'après la littérature [31]: le type E indique une forme des pores « en bouteille » c'est à dire, les pores peuvent être de grand diamètre terminé par une ouverture étroite. Il est également caractéristique de solides constitués par des agglomérats de très petites particules sphéroïdes.

Le type E est attribuable à la boucle d'hystérésis de l'échantillon. L'argile de Maghnia est donc munie de pores en forme bouteille. Une forte présence de particules sphéroïdes n'est pas exclue dans la bentonite.

### III.1.3.2. Détermination de la surface spécifique

Dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ , la représentation des données expérimentales dans le diagramme  $(P/P_0, 1/M_{ads}(P_0/P-1))$  est une droite (Figure III.4). L'exploitation de la pente et d'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'accéder à la constante C et à  $M_m$ , afin de déduire la surface spécifique.



**Figure III.4 :** Transformée de BET de la bentonite.

Les résultats obtenus par ordinateur du modèle BET sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau III.1:** Les résultats obtenus par ordinateur du modèle BET.

| Caractéristique de la bentonite          | Valeurs |
|--|---------|
| Pente                                    | 19,18   |
| Ordonnée à l'origine                     | 0,082   |
| C  | 223,023 |
| $M_m(g)$                                 | 0,052   |
| Volume des pores $V_{pore}$ ( $cm^3/g$ ) | 0,2564  |
| Surface spécifique $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | 180,584 |
| Surface extérieure $S_{ext}$ ( $m^2/g$ ) | 143,097 |
| Surface micropore $S_{mic}$ ( $m^2/g$ )  | 37,487  |
| Volume micropore $V_{mic}$ ( $cm^3/g$ )  | 0,187   |

Ces différentes valeurs caractérisant les propriétés micro structurales de la bentonite montrent que ce matériau est méso poreux; avec une surface spécifique égale à 180,584  $m^2/g$  et un volume microporeux de 0,187  $cm^3/g$ .

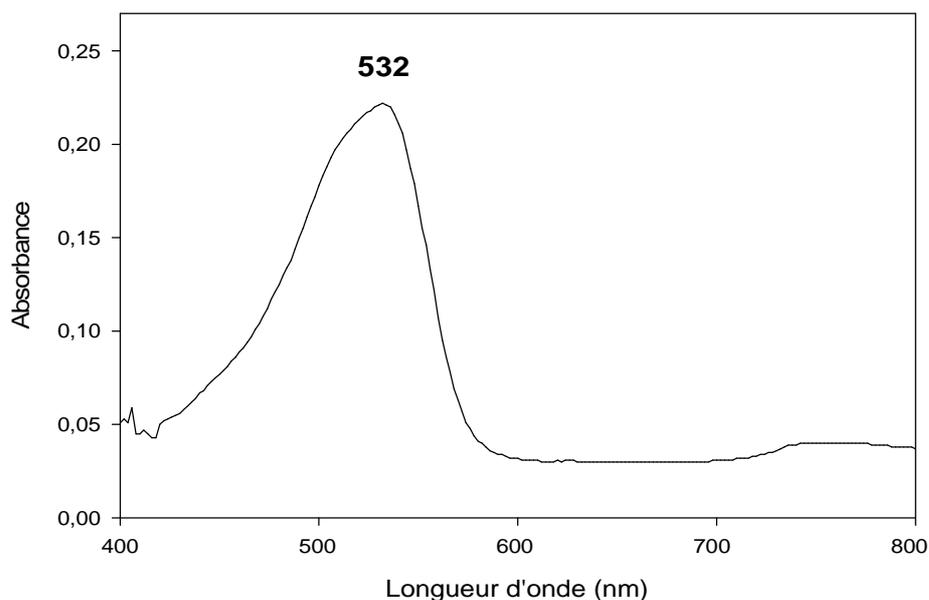
### III.2. Résultats d'adsorption de colorant par la TDV

Au cours de cette partie, nous étudierons le comportement de la terre décolorante vierge (TDV) utilisée, vis-à-vis de l'adsorption d'un colorant textile basique le Rouge Asucryl.

- Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de certains paramètres sur la quantité du colorant adsorbée par la TDV ;
- Dans un deuxième temps, nous étudierons la cinétique d'adsorption de colorant par la TDV, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorptions.

#### III.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la température de milieu, la vitesse d'agitation de la suspension et enfin le pH initial de la solution. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm qui correspond à la longueur d'onde maximale du colorant, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm (figure III.5).

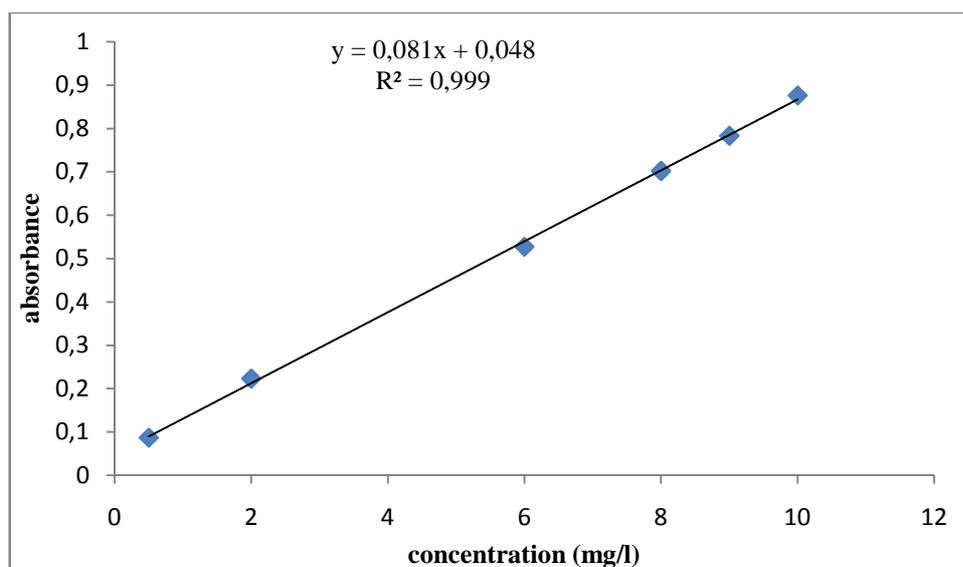


**Figure III.5 :** Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant basique.

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine de concentration en colorant de Rouge Asucryl varie entre 0 et 10 mg/L. A titre d'exemples, des valeurs absorbance = f (concentrations) est présenté sur le Tableau III.2.

**Tableau III.2:** Valeurs d'absorbance = f (C) à  $\lambda_{\max} = 532$  nm pour le Rouge Asucryl

| Concentration | 0 | 0.5   | 2     | 6     | 8     | 9     | 10    |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbance    | 0 | 0.087 | 0.223 | 0.527 | 0.702 | 0.783 | 0.876 |

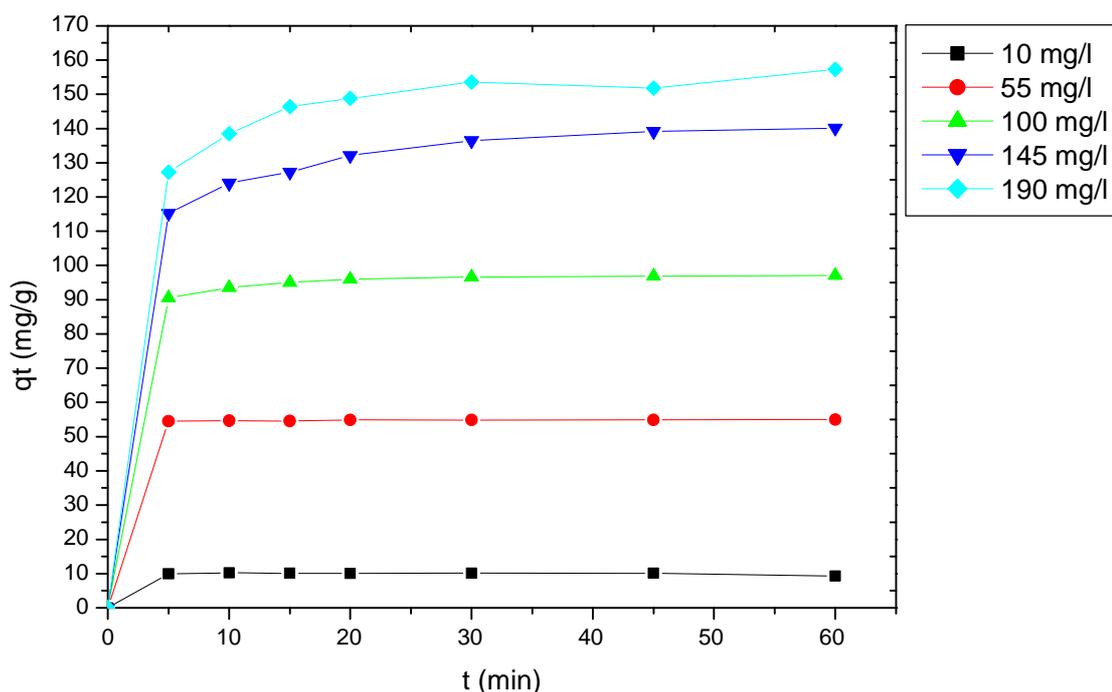


**Figure III.6 :** représentation de la courbe d'étalonnage.

### III.2.2. Influence du temps de contact et de la concentration initiale

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption de colorant par la TDV utilisé est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre pour différentes concentrations : 10 mg/l, 55 mg/l, 100 mg/l, 145 mg/l et 190 mg/l. En maintenant le pH des solutions à 7 pour une agitation de 400 rpm et une masse d'adsorbant de 0,1 g.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.7, qui illustre l'évolution de la quantité du colorant adsorbée par la TDV en fonction du temps.



**Figure III.7:** Evolution de la quantité du colorant adsorbée sur le matériau TDV en fonction du temps de contact (pH=7 ; m=0,1g ; w=400 rpm).

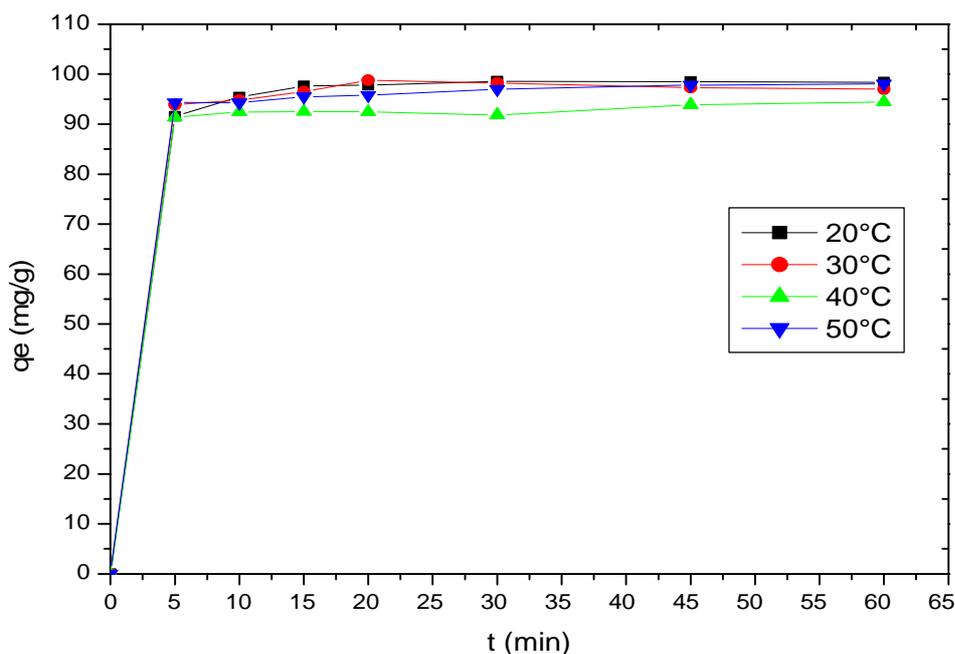
La quantité de colorant adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide.

Les résultats obtenus révèlent que la fixation du Rouge Asucryl est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première étape est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface des matériaux utilisés. La deuxième étape est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption probablement due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celle adsorbées [58].

### III.2.3 Influence de la température

L'effet de la température de la solution sur la quantité de colorant adsorbée a été étudié dans un domaine de température allant de 20 à 50 °C. Par la mise en contact de 100 ml de la solution de colorant à une concentration initiale de 100 mg/l et un pH égale à 7 avec 0,1g d'adsorbant. La vitesse d'agitation des mélanges a été maintenue à 400 rpm.

L'évolution des quantités du colorant adsorbé en fonction de temps pour différentes températures sont représentées dans la figure III.8.



**Figure III.8 :** Influence de la température sur l'adsorption du colorant textile par la TVD.

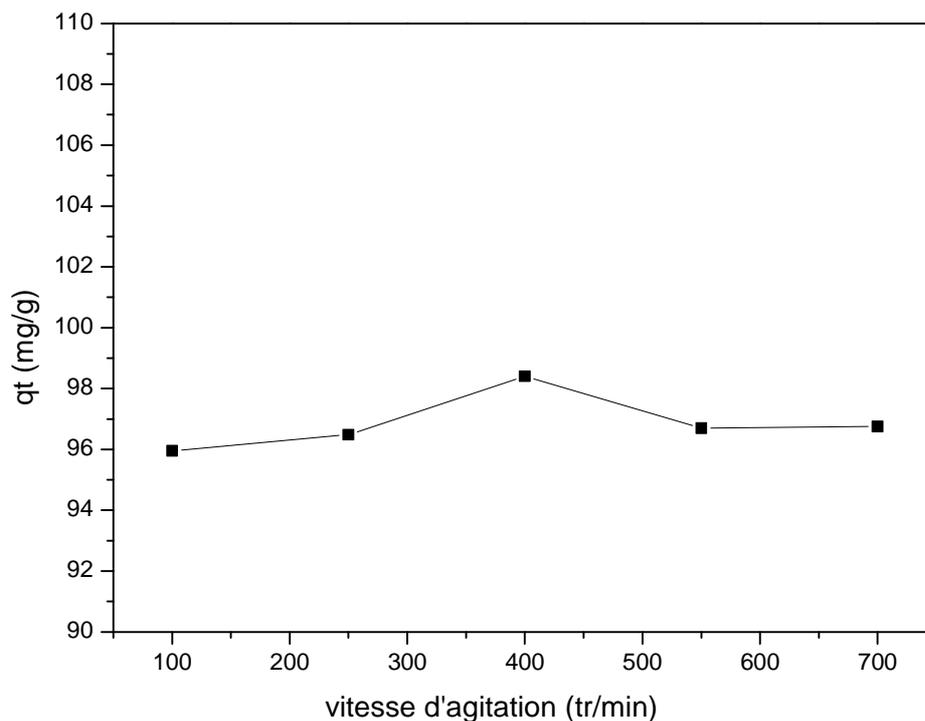
La courbe indique que la température n'a pas effet important sur l'adsorption de Rouge Asucryl par la TDV. Cela veut dire que le phénomène d'adsorption est exothermique.

### III.2.4. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière. L'agitation a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du colorant.

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du colorant adsorbée, on a mis en contact des solutions de colorant à une concentration initiale de 100 mg/l avec une masse de 0,1g d'adsorbant à une température ambiante ( $T=20$  °C) et un pH = 7. La vitesse d'agitation a été variée de 100 à 700 rpm.

Les résultats obtenus sont tracés sur la figure III.9, qui représente la quantité de colorant adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation.



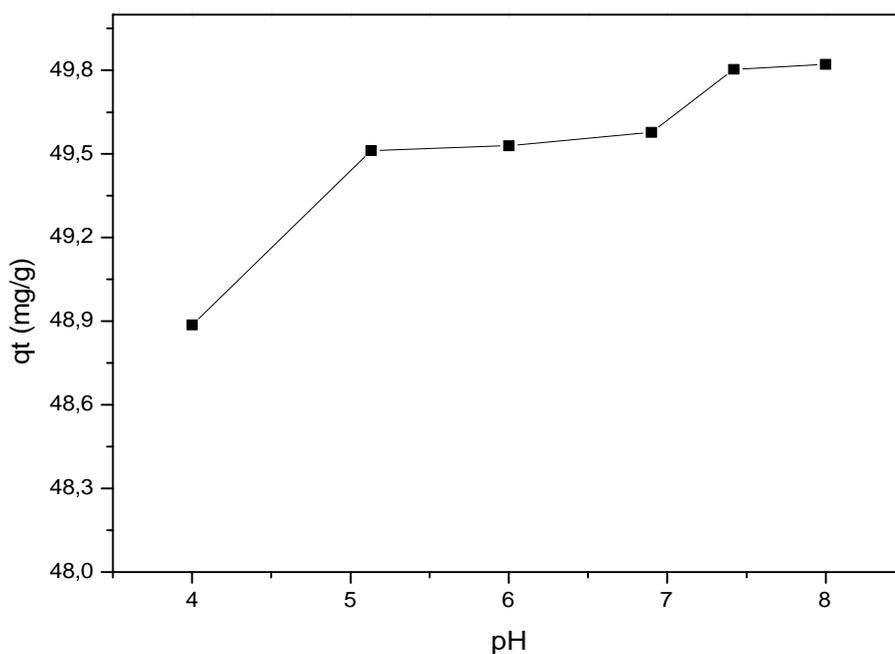
**Figure III.9 :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant textile par la TVD.

La figure III.9 nous montre que les quantités de colorant adsorbées sont maximales pour une vitesse d'agitation de 400 rpm.

Les quantités observées pour les vitesses d'agitation 100 et 250 rpm sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui génère des agglomérats d'adsorbant et par conséquent elle fait diminuer la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé, induisant ainsi une augmentation de la résistance de transfert de matière à l'intérieur de film d'interface liquide-solide[59].

### III.2.5 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du Rouge Asucryl sur la TDVa été menée en utilisant des solutions du colorant (100 mg/l) mise en contact avec 0,1 g d'adsorbant et pour des pH variant entre 4 et 8. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.10.



**Figure III.10:** Influence du pH sur l'adsorption du colorant textile sur la TDV.

L'analyse des résultats de la Figure III.10 montre que la capacité d'adsorption de la TDV dépend du pH de la solution, la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation du pH dans l'intervalle [4-8]. Aussi que la quantité de colorant adsorbé pour des valeurs de pH acide ( $\text{pH} < 7$ ) est inférieure à celle adsorbée pour des valeurs de pH basique ( $\text{pH} > 7$ ).

Cette évolution de la quantité de colorant adsorbé en fonction du pH peut être interprétée comme suit :

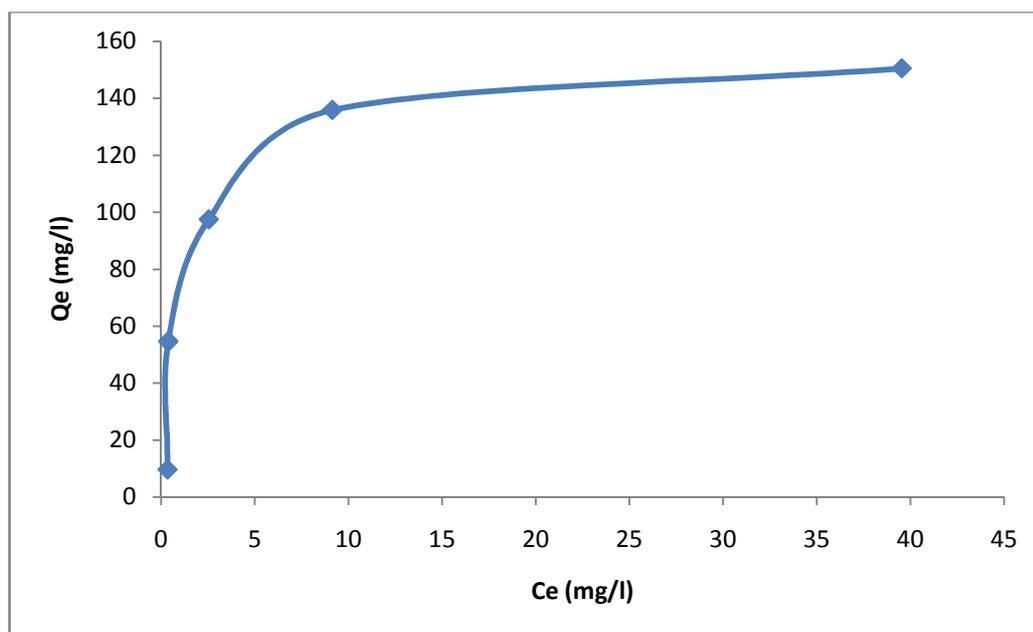
Les faibles valeurs de quantité du colorant adsorbée au milieu acide peut être attribuée à la compétition entre les cations de colorant et les protons ( $\text{H}^+$ ) pour occuper les sites d'adsorption d'une part [60] et à la répulsion électrostatique qui existe entre la surface du matériau chargée positivement et les molécules de colorant cationique d'autre part [56].

### III.3. Isothermes d'adsorption

Pour compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur la TDV, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C). D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité  $q_{\text{eq}}$  d'entité adsorbée à l'équilibre par un matériau en fonction de leur concentration en solution  $C_{\text{eq}}$ .

#### III.3.1. Isothermes d'adsorption sur la terre décolorante vierge

L'isotherme d'adsorption exprime à température constante, la quantité de l'espèce adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, en fonction de la concentration  $C$  à l'équilibre.



**Figure III.11** : Isotherme d'adsorption du colorant sur la TDV.

L'isotherme relative à l'adsorption du colorant sur la TDV (Fig.III.11) est de type L selon la classification de Giles et *al.*[61]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption[61].

Ce type d'isotherme, peut être décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Le premier permet par simple linéarisation de calculer des grandeurs thermodynamiques (capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ) et constante d'équilibre ( $k_L$ )) et le second, bien qu'empirique, donne une représentation des résultats expérimentaux.

### III.3.2. Etude des isothermes obtenues

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin- Radushkevich.

#### III.3.2.1. Modèle de Langmuir

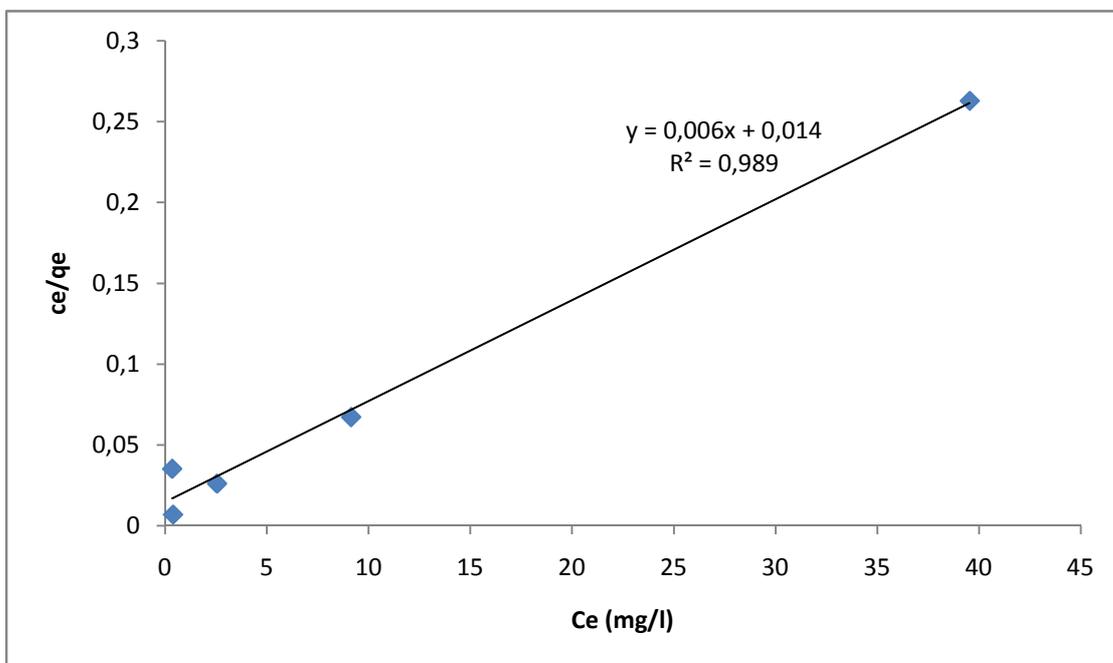
Le modèle de Langmuir a été testé en utilisant la forme linéarisée, c'est à dire en portant  $1/q_e$  en fonction de  $1/c_e$  (Figure III.12), pour une température de 20°C. La droite obtenue par régression linéaire, avec un coefficient de corrélation supérieur à 99 %, nous a permis de calculer  $q_m$  et  $K_L$  (tableau III.2) .

Une autre caractéristique ( $R_L$ ) appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (constante adimensionnelle), permet de confirmer si le processus d'adsorption suit le modèle de Langmuir. Si  $R_L$  calculé à partir de la relation ci-dessous est compris entre 0 et 1, le

processus d'adsorption d'un soluté par un solide est favorable et l'isotherme est de type Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_i)}$$

Où :  $C_i$  est la concentration initiale et  $K_L$  la constante de Langmuir.



**Figure III.12:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir à

$T = 20^{\circ}\text{C}$ , ( $m = 0.1 \text{ g}$ ;  $w = 400 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 7$ ).

Le tracé de la transformée de Langmuir pour l'adsorbant montre une bonne linéarité dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'avoir accès à  $q_{\text{max}}$  et  $K_L$ . Les résultats obtenus après calculs, sont présentés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Constantes de Langmuir pour le TDV.

| Adsorbant | T<br>(°C) | $q_{\text{max}}$<br>(mg/g) | $K_L$<br>(l/mg) | $R_L$   |         |          |          |          | $R^2$ |
|-----------|-----------|----------------------------|-----------------|---------|---------|----------|----------|----------|-------|
|           |           |                            |                 | 10 mg/l | 55 mg/l | 100 mg/l | 145 mg/l | 190 mg/l |       |
| TDV       | 20        | 166,66                     | 0,428           | 0,189   | 0,0407  | 0,022    | 0,015    | 0,012    | 0,989 |

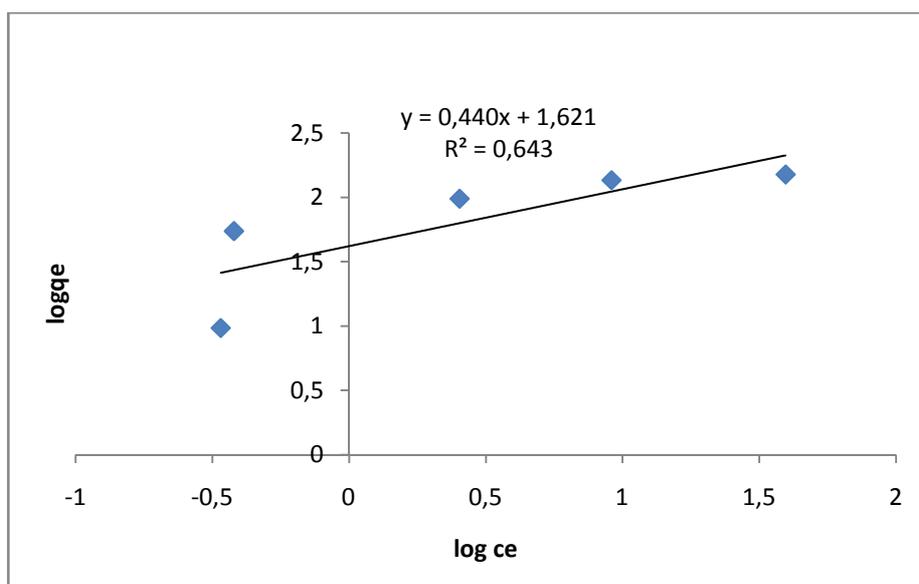
A partir des résultats obtenus et les valeurs du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant basique par la TDV obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Les valeurs de  $R_L$  étant toutes inférieures à 1, donc l'adsorption du colorant sur le matériau est favorable.

### III.2.3.2. Modèle de Freundlich :

C'est l'un des modèles empiriques le plus utilisé lorsque l'isotherme d'adsorption est de type L. La représentation de la forme linéarisée de ce modèle, c'est à dire en portant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , conduit à la figure III.13. La régression linéaire de ce modèle a permis de calculer les constantes  $K_F$  et  $1/n$ .



**Figure III.13:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich à  $T=20^\circ\text{C}$ , ( $m = 0.1 \text{ g}$ ;  $w = 400 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 7$ ).

Les résultats obtenus de modèle de Freundlich sont regroupés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :**Le modèle de Freundlich.

| Adsorbant | T (°C) | $K_F$  | N     | 1/n   | $R^2$ |
|-----------|--------|--------|-------|-------|-------|
| TDV       | 20     | 41,783 | 2,272 | 0,440 | 0,643 |

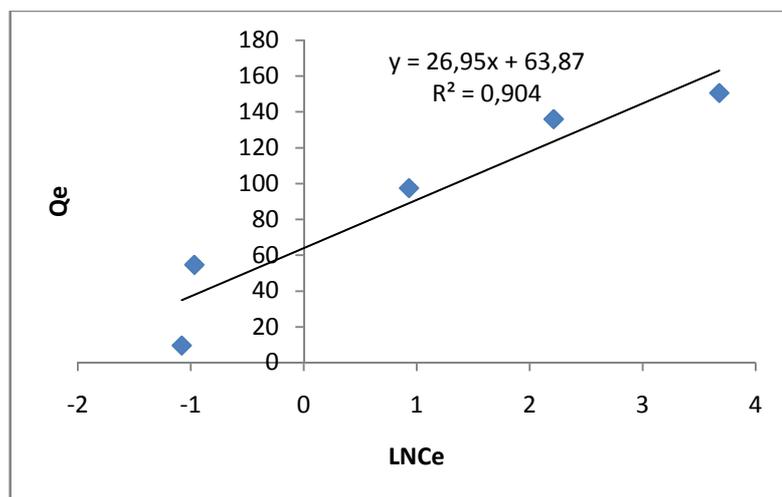
D'après les valeurs du paramètre d'intensité  $1/n$ , qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption par rapport à la linéarité, on peut énoncer trois hypothèses :

- Lorsque  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

On peut conclure que l'adsorption dans notre cas est favorable.

### III.2.3.3.Modèle de Temkin

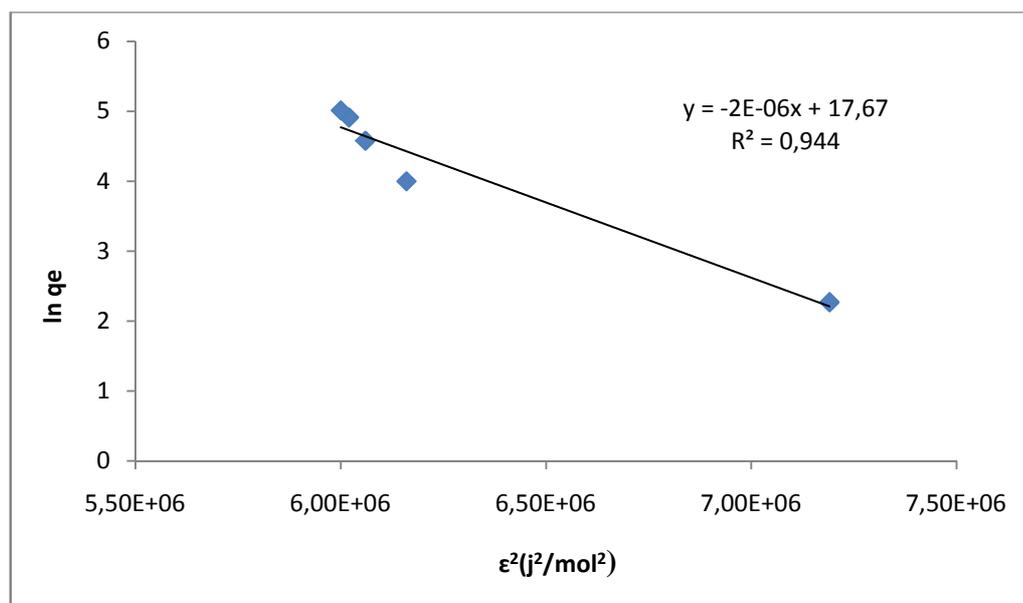
L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , figure III.14, montre que la courbe tracée pour la TDV ne présente pas de linéarité. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par la TDV n'obéit pas au modèle de Temkin.



**Figure III.14:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin à (20 °C).

### III.2.3.4.Modèle de Dubinin et Radushkevich

Nous avons également testé le modèle de Dubinin – Radushkevich pour la TDV. Les résultats expérimentaux, en utilisant la forme linéarisée, sont tracés sur les figures III.15.



**Figure III.15:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Dubinin-Radushkevich.

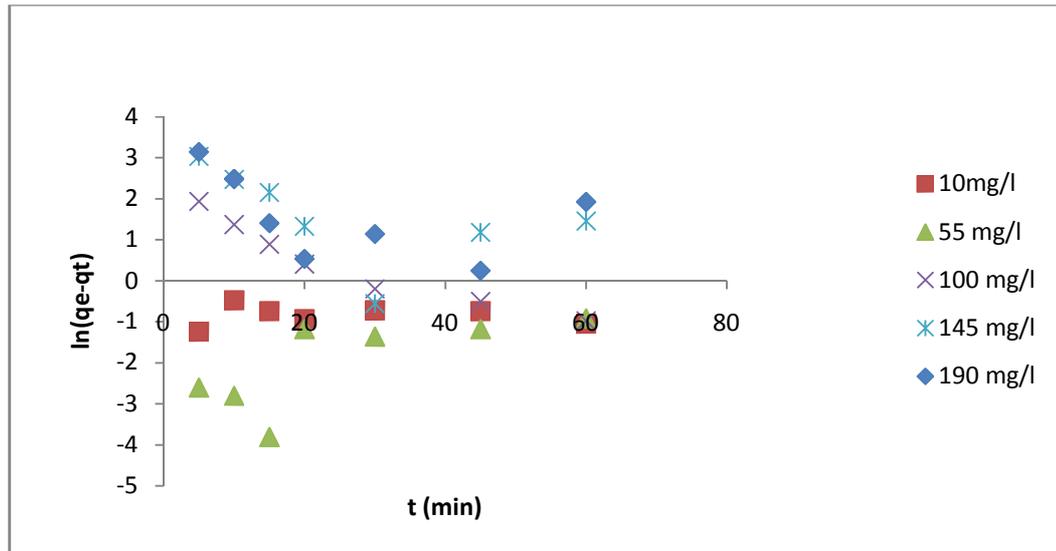
Le tracé de la transformée de Dubinin-Radushkevich pour la TDV montre que la courbe n'est pas linéaire. Par conséquent, l'adsorption du colorant basique par la TDV n'obéit pas au modèle de Dubinin-Radushkevich.

### III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption; dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire dans cette étude.

#### III.4.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Pour examiner le mécanisme d'adsorption nous avons déterminé les constantes de vitesse  $K_1$ , la capacité d'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que les coefficients de corrélations ( $R^2$ ) des droites obtenues en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps, pour les différentes concentrations à  $T = 20^\circ\text{C}$  qui sont représentés sur les figures III.16.



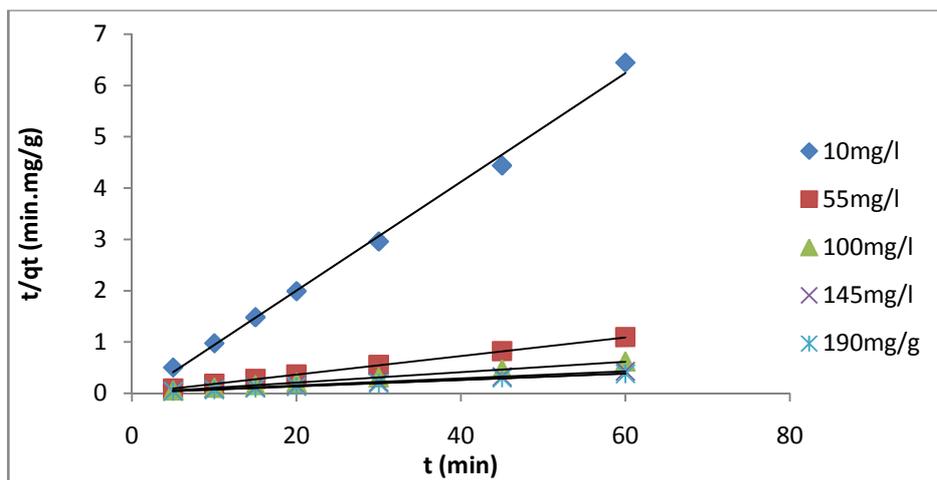
**Figure III.16:** Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la TDV.

A partir de cette figure on remarque que la linéarisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant sur la TDV par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ne représente pas une très bonne linéarité.

Ces résultats permettent de conclure que la cinétique d'adsorption de rouge asucryl n'est pas de premier ordre.

#### III.4.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme alinéarisée c'est-à-dire en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (figure.III.17).



**Figure III.17:** Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations pour la TDV.

Les valeurs de la constante de vitesse  $K_2$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de droites obtenues sont regroupées dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur la TDV.

| Adsorbant | Concentration<br>(mg/l) | $K_2$<br>(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | $q_{e\text{ cal}}$<br>(mg/g) | $q_{e\text{ exp}}$<br>(mg/g) | $\Delta q_e$ | $R^2$ |
|-----------|-------------------------|---|------------------------------|------------------------------|--------------|-------|
| TDV       | 10                      | 0,011   | 9,43                         | 9,09                         | 0,34         | 0,999 |
|           | 55                      | 0,32  | 55,55                        | 54,76                        | 0,79         | 1     |
|           | 100                     | 0,025   | 100                          | 95,08                        | 4,92         | 1     |
|           | 145                     | 0,0036  | 142,85                       | 130,62                       | 12,23        | 0,999 |
|           | 190                     | 0,0033  | 166,66                       | 146,22                       | 20,44        | 0,999 |

D'après les résultats du tableau III.9, on remarque que les coefficients de corrélation des droites sont supérieurs à 0.99.

Ces résultats expérimentaux suggèrent que le modèle second ordre se révèle le plus adapté pour décrire notre phénomène.

### III.4.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire de Weber et Morris

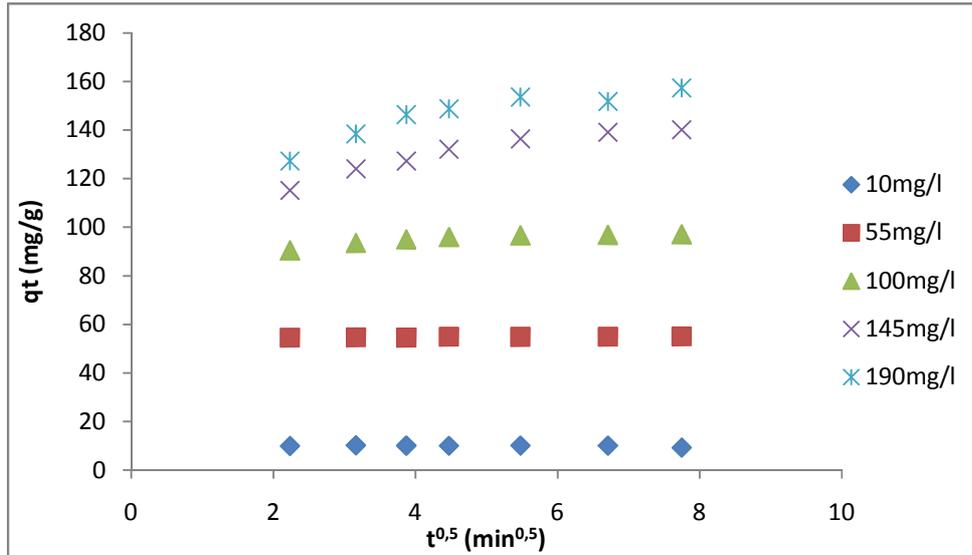
Modèle dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps à été proposé par Weber et Morris. Il s'exprime comme suit :

$$q_t = K_{IP} t^{0.5} + C$$

Avec :

$K_{IP}$  : constante de diffusion intra particulaire ;

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.



**Figure III.18** : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations pour La TDV.

De ce fait, la cinétique n'est régie par la diffusion intra-particulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe de l'adsorbant vu que ce dernier est macroporeux ou non poreux.

## Chapitre IV : Modélisation par plan d'expérience

### IV.1. Etablissement d'un plan factoriel

L'objectif de cette partie d'étude est de modéliser l'élimination du colorant Rouge Asucryl, par le procédé d'adsorption, en appliquant une théorie mathématique et une analyse statistique, par l'établissement des plans factoriels.

Pour cela, nous avons opté pour une:

- Elaboration du modèle de 1<sup>er</sup> degré en exploitant une matrice factorielle à 2<sup>4</sup> expériences ;
- Elaboration du modèle de second degré en utilisant un plan factoriel composite centré.

### IV.2. Estimation de l'effet des paramètres expérimentaux

Le domaine expérimental défini pour les quatre facteurs retenus pour cette étude Tableau IV.1, permet d'établir un plan d'expérience de type composite centré, présenté dans le Tableau IV.2. Ce plan d'expérience est constitué par un total de 31 expériences écrites ligne par ligne avec des niveaux codés pour les différents facteurs ainsi que les résultats expérimentaux (réponses) correspondants obtenus lors de la réalisation des essais.

**Tableau IV.1 :** Facteur et domaine d'étude.

| Valeurs réelles      | Variables centrées réduites | Niveau bas |     | Point central | Niveau haut |     |
|----------------------|-----------------------------|------------|-----|---------------|-------------|-----|
|                      |                             | -2         | -1  | 0             | 1           | 2   |
| Temps (min)          | X1                          | 5          | 25  | 45            | 65          | 85  |
| pH                   | X2                          | 3          | 5   | 7             | 9           | 11  |
| Concentration (mg/l) | X3                          | 10         | 55  | 100           | 145         | 190 |
| Vitesse (rpm)        | X4                          | 100        | 250 | 400           | 550         | 700 |

**Tableau IV.2:** Matrice d'expérience et résultats expérimentaux des réponses.

| Essai n° | X0 | X1 | X2 | X3 | X4 | Réponse |
|----------|----|----|----|----|----|---------|
| 1        | 1  | -1 | -1 | -1 | -1 | 27,648  |
| 2        | 1  | 1  | -1 | -1 | -1 | 27,233  |
| 3        | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 | 27,398  |
| 4        | 1  | 1  | 1  | -1 | -1 | 27,301  |
| 5        | 1  | -1 | -1 | 1  | -1 | 71,727  |
| 6        | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 | 71,886  |
| 7        | 1  | -1 | 1  | 1  | -1 | 70,489  |
| 8        | 1  | 1  | 1  | 1  | -1 | 72,199  |
| 9        | 1  | -1 | -1 | -1 | 1  | 27,506  |
| 10       | 1  | 1  | -1 | -1 | 1  | 27,438  |
| 11       | 1  | -1 | 1  | -1 | 1  | 27,335  |
| 12       | 1  | 1  | 1  | -1 | 1  | 27,466  |
| 13       | 1  | -1 | -1 | 1  | 1  | 72,057  |
| 14       | 1  | 1  | -1 | 1  | 1  | 72,011  |
| 15       | 1  | -1 | 1  | 1  | 1  | 72,023  |
| 16       | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 72,148  |
| 17       | 1  | -2 | 0  | 0  | 0  | 45,222  |
| 18       | 1  | 2  | 0  | 0  | 0  | 49,375  |
| 19       | 1  | 0  | -2 | 0  | 0  | 49,744  |
| 20       | 1  | 0  | 2  | 0  | 0  | 49,773  |
| 21       | 1  | 0  | 0  | -2 | 0  | 5,170   |
| 22       | 1  | 0  | 0  | 2  | 0  | 93,091  |
| 23       | 1  | 0  | 0  | 0  | -2 | 47,500  |
| 24       | 1  | 0  | 0  | 0  | 2  | 48,142  |
| 25       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 49,625  |
| 26       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 49,614  |
| 27       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 49,585  |
| 28       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 49,949  |
| 29       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 49,892  |
| 30       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 50,000  |
| 31       | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 49,977  |

Un tel plan d'expérience est qualifié de composite car il est constitué de trois parties différentes utilisables pour divers types d'ajustements.

- La première partie (1 à 16 essais) est la partie factorielle : il y en a  $n_f = 2^4 = 16$  points ;
- La deuxième partie comprend les essais en étoile  $n_\alpha$  de 17 à 24 ;
- Enfin la dernière partie du plan composite (expériences 26 à 31) est constituée par  $n_0 = 7$  répétitions au centre.

### IV.3. Elaboration du modèle de premier degré

Le plan choisi est un plan factoriel complet à deux niveaux et à 4 facteurs ( $2^4$ ). La matrice d'expérience est formée de 16 combinaisons des quatre facteurs retenus pour notre étude.

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet  $2^4$  s'écrit sous la forme suivante:

$$\hat{y} = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 \quad (\text{IV.1})$$

Où :

- $\hat{y}$  est la réponse estimée ;
- $X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$  sont les variables centrées réduites correspondant respectivement aux variables réelles  $Z_1, Z_2, Z_3$  et  $Z_4$  ;
- $a_0$  est la valeur moyenne de la réponse ;
- $a_1, a_2, a_3$  et  $a_4$  sont les effets linéaires ;
- $a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}$  et  $a_{34}$  sont les effets d'interactions doubles ;
- $a_{123}, a_{124}, a_{134}$  et  $a_{234}$  sont les effets d'interactions triples ;
- $a_{1234}$  est l'effet d'interaction quadruple.

#### IV.3.1. Calcul des coefficients

Nous avons choisi la méthode matricielle pour la détermination des coefficients du modèle. Avant de procéder au calcul des coefficients du modèle, il nous faut d'abord définir les matrices fondamentales à ce calcul.

##### a) Matrice de calcul

C'est une matrice (16,16) puisque il ya 16 expériences et 16 coefficients. Cette matrice est construite à partir du plan d'expériences et du modèle postulé.

Tableau IV.3 : Matrice de calcul du premier degré.

| X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>4</sub> | X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> | X <sub>2</sub> X <sub>4</sub> | X <sub>3</sub> X <sub>4</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub><br>X <sub>3</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub><br>X <sub>4</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>3</sub><br>X <sub>4</sub> | X <sub>2</sub> X <sub>3</sub><br>X <sub>4</sub> | X <sub>1</sub> X <sub>2</sub><br>X <sub>3</sub> X <sub>4</sub> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|---|---|---|--|
| 1              | -1             | -1             | -1             | -1             | 1                             | 1                             | 1                             | 1                             | 1                             | 1                             | -1  | -1  | -1  | -1  | 1  |
| 1              | 1              | -1             | -1             | -1             | -1                            | -1                            | -1                            | 1                             | 1                             | 1                             | 1   | 1   | 1   | -1  | -1   |
| 1              | -1             | 1              | -1             | -1             | -1                            | 1                             | 1                             | -1                            | -1                            | 1                             | 1   | 1   | -1  | 1   | -1   |
| 1              | 1              | 1              | -1             | -1             | 1                             | -1                            | -1                            | -1                            | -1                            | 1                             | -1  | -1  | 1   | 1   | 1  |
| 1              | -1             | -1             | 1              | -1             | 1                             | -1                            | 1                             | -1                            | 1                             | -1                            | 1   | -1  | 1   | 1   | -1   |
| 1              | 1              | -1             | 1              | -1             | -1                            | 1                             | -1                            | -1                            | 1                             | -1                            | -1  | 1   | -1  | 1   | 1  |
| 1              | -1             | 1              | 1              | -1             | -1                            | -1                            | 1                             | 1                             | -1                            | -1                            | -1  | 1   | 1   | -1  | 1  |
| 1              | 1              | 1              | 1              | -1             | 1                             | 1                             | -1                            | 1                             | -1                            | -1                            | 1   | -1  | -1  | -1  | -1   |
| 1              | -1             | -1             | -1             | 1              | 1                             | 1                             | -1                            | 1                             | -1                            | -1                            | -1  | 1   | 1   | 1   | -1   |
| 1              | 1              | -1             | -1             | 1              | -1                            | -1                            | 1                             | 1                             | -1                            | -1                            | 1   | -1  | -1  | 1   | 1  |
| 1              | -1             | 1              | -1             | 1              | -1                            | 1                             | -1                            | -1                            | 1                             | -1                            | 1   | -1  | 1   | -1  | 1  |
| 1              | 1              | 1              | -1             | 1              | 1                             | -1                            | 1                             | -1                            | 1                             | -1                            | -1  | 1   | -1  | -1  | -1   |
| 1              | -1             | -1             | 1              | 1              | 1                             | -1                            | -1                            | -1                            | -1                            | 1                             | 1   | 1   | -1  | -1  | 1  |
| 1              | 1              | -1             | 1              | 1              | -1                            | 1                             | 1                             | -1                            | -1                            | 1                             | -1  | -1  | 1   | -1  | -1   |
| 1              | -1             | 1              | 1              | 1              | -1                            | -1                            | -1                            | 1                             | 1                             | 1                             | -1  | -1  | -1  | 1   | -1   |
| 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1                             | 1                             | 1                             | 1                             | 1                             | 1                             | 1   | 1   | 1   | 1   | 1  |

D'après nos résultats expérimentaux équation IV.2 nous pouvons écrire la matrice colonne Y rassemblant les seize réponses mesurées au cours des essais (1 à 16) comme ci-dessous :

$$Y = \begin{bmatrix} 27,648 \\ 27,233 \\ 27,398 \\ 27,301 \\ 71,727 \\ 71,886 \\ 70,489 \\ 72,199 \\ 27,506 \\ 27,438 \\ 27,335 \\ 27,466 \\ 72,057 \\ 72,011 \\ 72,023 \\ 72,148 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

Les coefficients de l'équation de régression sont estimés par la relation suivante :

$$\mathbf{a} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{Y} \quad (\text{IV.3})$$

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression sont regroupées dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4 :** Résultats des valeurs des coefficients du modèle.

| Terme constant | Effets linéaires |        |        |       |
|----------------|------------------|--------|--------|-------|
| $a_0$          | $a_1$            | $a_2$  | $a_3$  | $a_4$ |
| 49,616         | 0,094            | -0,072 | 22,201 | 0,131 |

| Effets d'interaction |          |          |          |          |          |           |           |           |           |            |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $a_{12}$             | $a_{13}$ | $a_{14}$ | $a_{23}$ | $a_{24}$ | $a_{34}$ | $a_{123}$ | $a_{124}$ | $a_{134}$ | $a_{234}$ | $a_{1234}$ |
| 0,140                | 0,150    | -0,076   | -0,031   | 0,067    | 0,111    | 0,075     | -0,094    | -0,148    | 0,062     | -0,079     |

Ces coefficients permettent d'établir le modèle prédictif de premier degré. Nous écrivons ce modèle après avoir déterminé le caractère significatif des coefficients.

### IV. 3. 2. Analyse statistique

#### IV. 3.2.1. Test de signification des coefficients : (test de STUDENT)

Le test de STUDENT nous permet de déterminer si parmi les coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs, lesquels seront éliminés de l'équation de régression car leur influence sur la quantité du colorant adsorbée est négligeable.

Dans notre cas, pour obtenir un plan ayant les propriétés de précision uniforme et d'isovariance par rotation, le nombre (no) d'expériences à réaliser au centre du domaine est égal à 7. Le calcul se fait selon le cas (2) de la procédure de calcul qui est illustrée dans le premier chapitre. On détermine d'abord la moyenne des résultats au centre :  $\bar{Y}_0 = 49.806$ .

Les valeurs de  $t_j$  sont calculées à partir de l'équation suivante:

$$t_j = \frac{|a_j|}{S_{bj}}, \quad j = 1 \dots, 16$$

Avec :

$S_{bj}$  : L'écart quadratique moyen donné par la relation :  $S_{bj} = \sqrt{\frac{S_{\text{rep}}^2}{n_f}}$ .

$n_f$  : Nombre d'essai = 16.

➤ La variance de reproductibilité ( $S_{\text{rep}}$ ) est estimée par la relation ci-dessous :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \hat{y}_o)^2}{n_0 - 1}$$

$y_i$  : Valeur de la quantité adsorbée de l'essai  $i$  :

$n_0$  : Nombre d'essai au centre.

On obtient une variance de :  $S_{rep}^2 = 0,03$ .

Et un écart quadratique de :  $S_{bj} = 0,044$ .

Les valeurs des  $t_j$  sont rassemblées dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5** : Résultats des valeurs de  $t_j$ .

| Terme constant | Effets linéaires |       |         |       |
|----------------|------------------|-------|---------|-------|
| $t_0$          | $t_1$            | $t_2$ | $t_3$   | $t_4$ |
| 1136,973       | 2,148            | 1,644 | 508,741 | 3,011 |

| Effets d'interactions |          |          |          |          |          |           |           |           |           |            |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $t_{12}$              | $t_{13}$ | $t_{14}$ | $t_{23}$ | $t_{24}$ | $t_{34}$ | $t_{123}$ | $t_{124}$ | $t_{134}$ | $t_{234}$ | $t_{1234}$ |
| 3,206                 | 3,434    | 1,741    | 0,716    | 1,530    | 2,539    | 1,725     | 2,148     | 3,385     | 1,416     | 1,807      |

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $f = (n_0 - 1) = 6$ , on lit la valeur tabulée de STUDENT relative à un test bilatéral à partir de l'annexe A, soit :  $t_{0,05}(6) = 2,45$ .

Comme les valeurs des coefficients  $t_1, t_2, t_{14}, t_{24}, t_{123}, t_{124}, t_{234}$  et  $t_{1234}$  étant inférieure à la valeur tabulée, donc leur coefficients respectif :  $a_1, a_2, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{123}, a_{124}, a_{234}$ , et  $a_{1234}$  sont à supprimer de l'équation de régression et on garde le reste des valeurs correspondantes mentionnées dans le Tableau IV.5.

Finalement le modèle linéaire sous réserve de validité s'écrit :

$$\hat{y} = 49.616 + 22.201X_3 + 0.131X_4 + 0.14X_{12} + 0.15X_{13} + 0.111X_{34} - 0.147X_{134} \quad (IV.4)$$

Les réponses fournies par le modèle pour les seize points du domaine d'étude sont regroupées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6** : Résultats des réponses données par le modèle de premier ordre.

| $\hat{y}_1$ | $\hat{y}_2$ | $\hat{y}_3$ | $\hat{y}_4$ | $\hat{y}_5$ | $\hat{y}_6$ | $\hat{y}_7$ | $\hat{y}_8$ |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 27,721      | 26,847      | 27,441      | 27,127      | 71,529      | 71,843      | 71,249      | 72,123      |

| $\hat{y}_9$ | $\hat{y}_{10}$ | $\hat{y}_{11}$ | $\hat{y}_{12}$ | $\hat{y}_{13}$ | $\hat{y}_{14}$ | $\hat{y}_{15}$ | $\hat{y}_{16}$ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 27,689      | 27,403         | 27,409         | 27,683         | 72,085         | 71,811         | 71,805         | 72,091         |

#### IV. 3.2.2. Test de validation de l'équation de régression

##### ➤ Recherche de biais

La recherche du biais peut se faire à l'aide du test de Fisher, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

Et la variance résiduelle pour (N-1) degré de liberté est donnée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_f} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_f - l} = 0.021$$

$\hat{y}$  : Valeur de la quantité adsorbée calculée à partir du modèle (éq. IV.1), pour  $n_f=16$ ,  $l=7$  ( $l$  est le nombre de coefficients significatifs).

La valeur calculée de F est :

$$F = \frac{0.030}{0.021} = 1.428$$

La valeur tabulée du test de Fisher

$$F_{0,95}(N-l, n_0-1) = F_{0,95}(9,6) = 4,1$$

Comme la valeur calculée (1,428) est inférieure à celle tabulée (4,1), le modèle est alors sans biais.

##### ➤ Validation de l'équation de régression

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{n_f} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^{n_f} (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n_f - l)} = 14898,335$$

Avec :

$n_f - l$  : Degrés de liberté ;

$l$  est le nombre de coefficients significatifs ;

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

$y_i$  : Résultats expérimentaux.

##### ➤ Coefficient de détermination

La valeur du coefficient de détermination est trouvée égale à :

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

$$R^2 = 0,9998994$$

La valeur corrigée de  $R^2$  et  $\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l}$

$$\bar{R}^2 = 0,9998324$$

Les valeurs de  $R^2$  et  $\bar{R}^2$  sont très proche de 1 ce qui explique une forte relation linéaire entre les réponses expérimentales et celle du modèle.

Donc l'équation du modèle choisi peut représenter l'expérience, et on peut affirmer que la régression explique à 99,98 % la variation totale.

➤ **Validation du modèle par le point au centre**

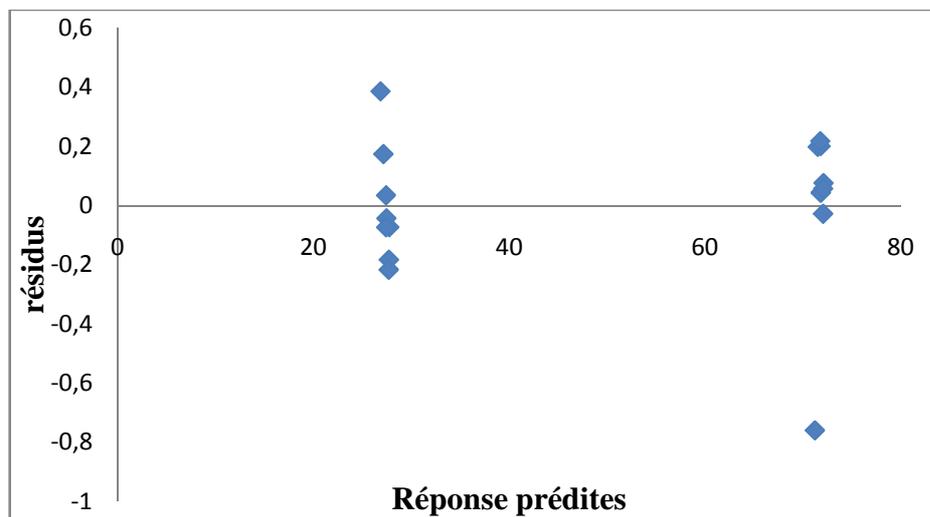
La valeur de la quantité adsorbée calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude est :  $\hat{y}(0, 0, 0, 0) = 49.616\text{mg/g}$ .

### IV.3.2.3. Analyse des résidus

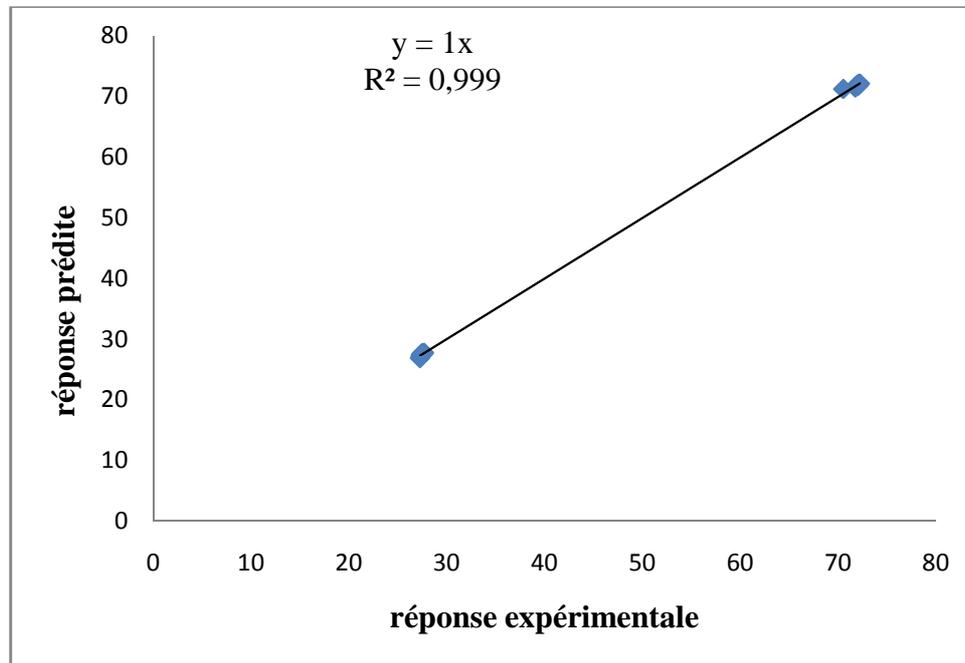
Les problèmes d'ajustement de ce modèle peuvent être cernés plus précisément à l'aide du nuage des résidus. Ce nuage de points (figure IV.1) représente pour chacune des expériences réalisées, l'erreur d'ajustement commise ( $Y_i - \hat{Y}_i$ ). Les valeurs de ces derniers sont regroupées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Calcul des résidus.

| N° essai | $Y_i$  | $\hat{Y}_i$ | Résidus $\varepsilon_i$ | Erreur (%) |
|----------|--------|-------------|-------------------------|------------|
| 1        | 27,648 | 27,32       | 0,184                   | 0,665      |
| 2        | 27,233 | 26,958      | -0,275                  | 1,024      |
| 3        | 27,398 | 27,552      | 0,154                   | 0,562      |
| 4        | 27,301 | 27,238      | -0,063                  | 0,233      |
| 5        | 71,727 | 71,418      | -0,309                  | 0,432      |
| 6        | 71,886 | 71,732      | -0,154                  | 0,215      |
| 7        | 70,489 | 71,138      | 0,649                   | 0,911      |
| 8        | 72,199 | 72,012      | -0,187                  | 0,259      |
| 9        | 27,506 | 27,578      | 0,072                   | 0,261      |
| 10       | 27,438 | 27,292      | -0,146                  | 0,531      |
| 11       | 27,335 | 27,298      | -0,037                  | 0,136      |
| 12       | 27,466 | 27,572      | 0,106                   | 0,383      |
| 13       | 72,057 | 72,196      | 0,139                   | 0,193      |
| 14       | 72,011 | 71,922      | -0,089                  | 0,124      |
| 15       | 72,023 | 71,916      | -0,107                  | 0,148      |
| 16       | 72,148 | 72,202      | 0,054                   | 0,075      |

Figure IV.1 Diagramme des résidus pour le plan factoriel  $2^4$ .

D'après la figure IV.1, on observe que les points sont regroupés sur deux zones. Pour cela une étude complémentaire est nécessaire, en tenant compte des valeurs des plans centréscomposites.



**Figure IV.2 :** Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et expérimentales pour le plan factoriel  $2^4$ .

### IV.3.3. Etude des effets d'interaction

L'effet d'interaction est relatif à l'influence combinée de 2 facteurs différents sur la réponse.

## IV.3.3.1. Effet d'interaction temps d'agitation-pH

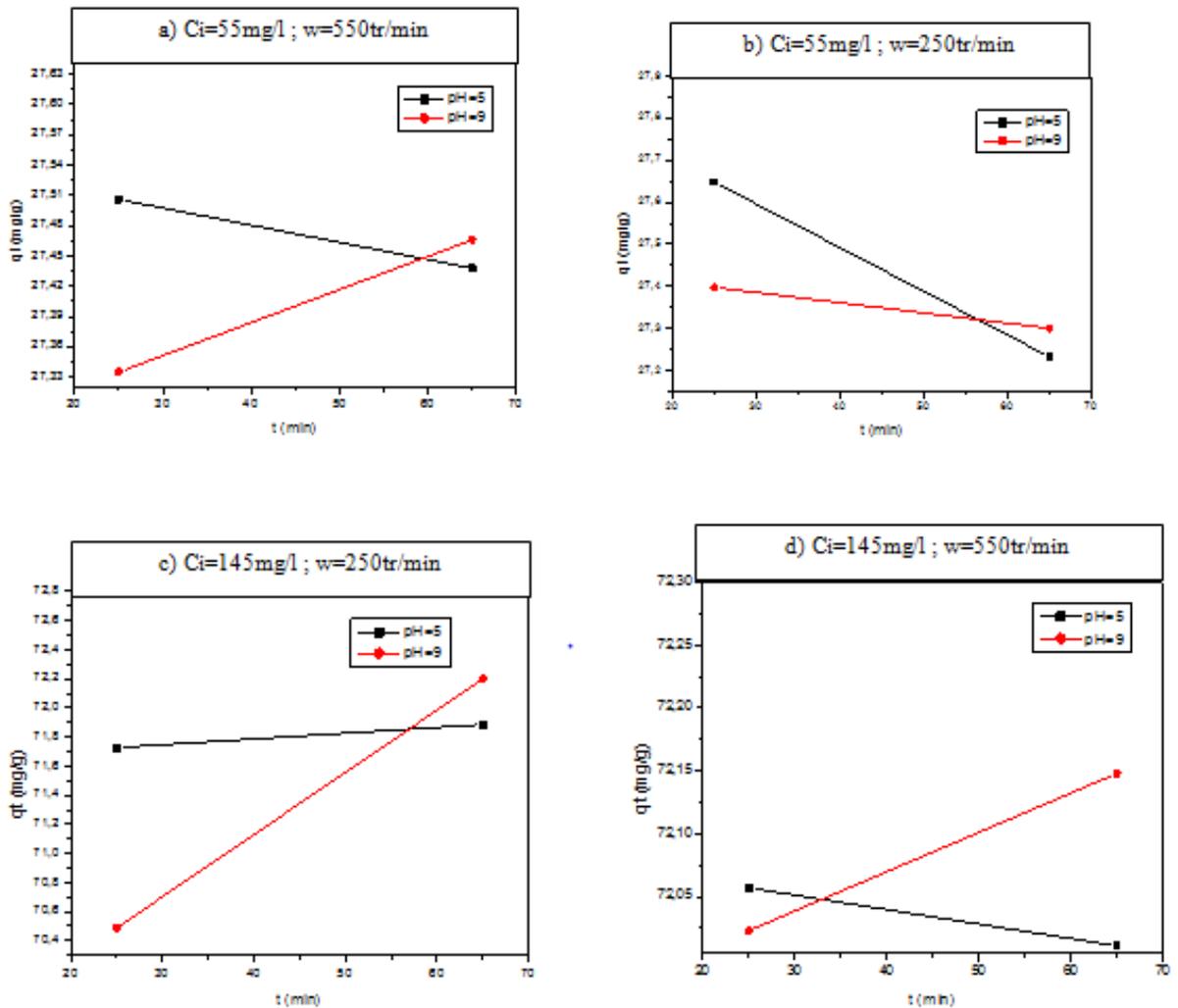


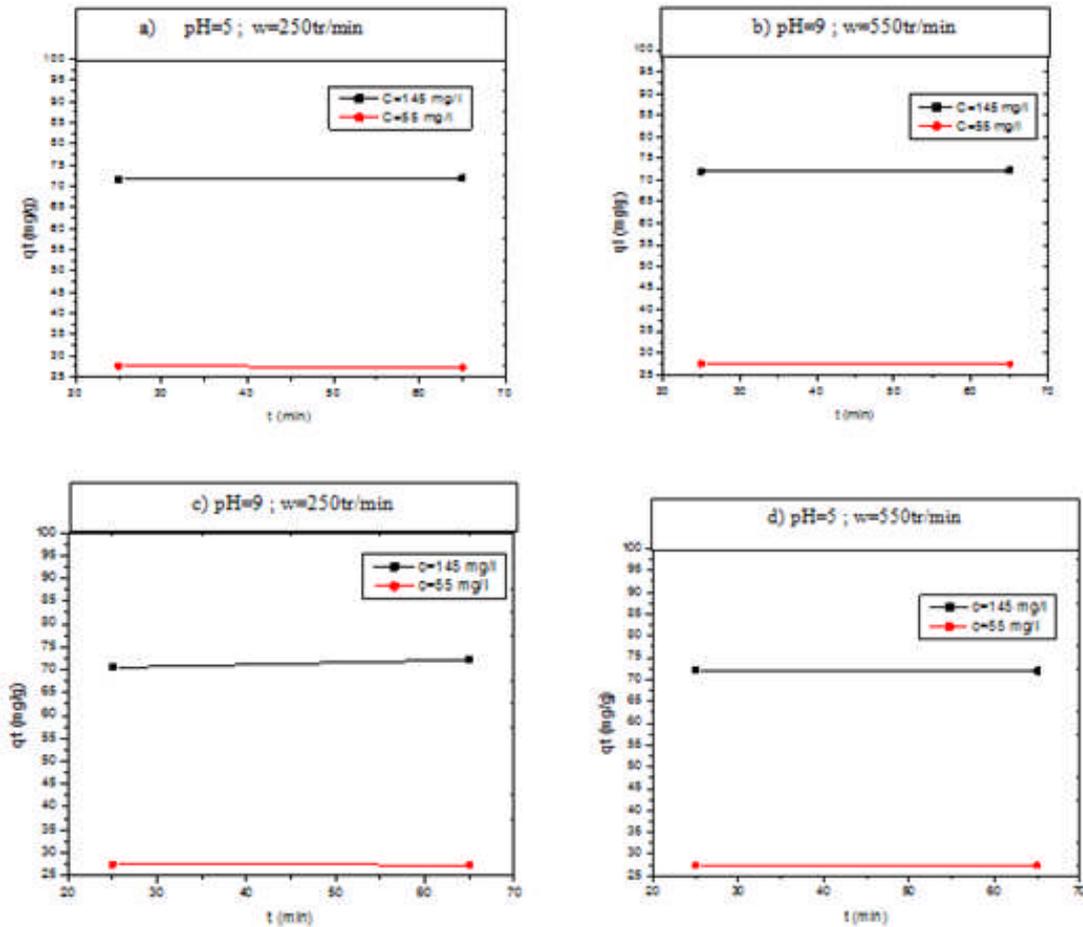
Figure IV.3 : Effet d'interaction temps de contact - pH ( $a_{12} = 0.14$ ).

A la lumière des allures des courbes tracées dans la figure IV.3 on observe que :

- L'allure de ces courbes montre des droites qui se croisent et qui témoignent d'une forte interaction entre la vitesse d'agitation et le pH de milieu. Cet effet est visible pour les quatre cas (cas **a**, **b**, **c** et **d**).
- Pour le pH acide (cas **a** et **d**) on observe une diminution de la quantité adsorbée de colorant au cours du temps de contact, par contre à pH basique on distingue une augmentation.
- Quelque soit le pH du milieu cas (**b**), on observe une diminution de la quantité adsorbée en fonction de temps.
- Dans le cas (**c**), la quantité de colorant éliminée augmente avec l'augmentation du temps de contact à pH basique (on observe une légère augmentation à pH = 5).

- Pour les trois cas (**a**, **b** et **c**) les deux droites se croisent dans l'intervalle de temps compris entre [50-60 min] et pour le cas (**d**)elles se croisent à 35 min.

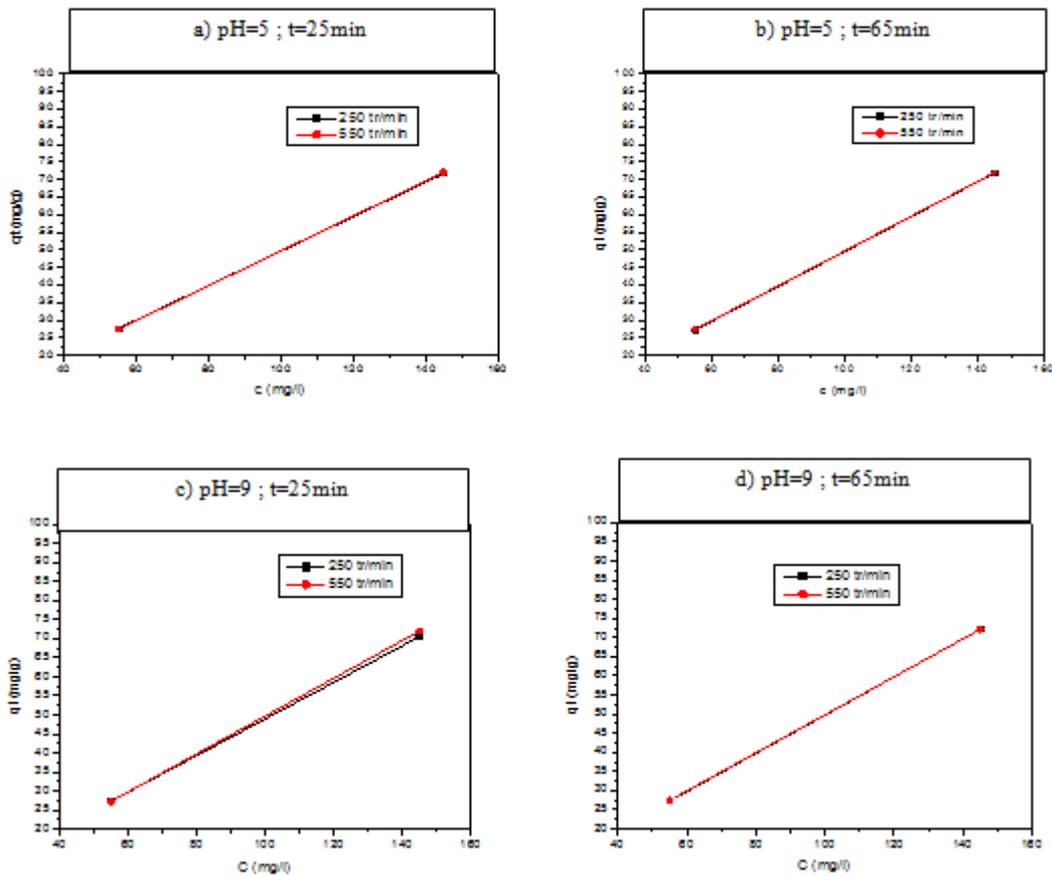
#### IV.3.3.2. Effet d'interaction temps d'agitation-concentration



**Figure IV.4** :Effet d'interaction temps de contact – concentration( $a_{13}= 0,15$ ).

L'observation des courbes de la figure IV.4, montre que l'interaction temps de contact – concentration est pratiquement inexistante dans les quatre cas étudiés (**a**, **b**, **c** et **d**). Pour la concentration de 55 mg/l, la quantité de colorant éliminée évolue faiblement en fonction du temps de contact quel que soit les niveaux pris par les autres facteurs.

## IV.3.3.3. Effet d'interaction concentration-vitesse d'agitation



**Figure IV.5 :** Effet d'interaction concentration – vitesse d'agitation ( $a_{34} = 0,111$ ).

D'après la figure IV.5 l'analyse des effets d'interaction concentration – vitesse d'agitation, montre que de grandes quantités de colorant sont éliminées par la bentonite lorsque la concentration en colorant dans la solution augmente et ce pour les quatre cas.

D'autre part, l'évolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction de la concentration suit la même allure quelque soit les niveaux des autres paramètres. En outre, la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

#### IV.4. Elaboration du modèle du second degré

Considérons maintenant le modèle polynomial d'ordre deux complet, c'est-à-dire incluant aussi les effets dits quadratiques  $a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{44}$ . Ce modèle est donc donné explicitement par :

$$\hat{Y} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{14} x_1 x_4 + a_{23} x_2 x_3 + a_{24} x_2 x_4 + a_{34} x_3 x_4 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2 + a_{44} x_4^2 \quad \epsilon(\text{IV.5})$$

Un plan d'expérience classique permettant d'estimer les 15 paramètres inconnus d'un tel modèle est le plan composite centré donné ci-dessous (qui n'est autre que le plan

complet proposé précédemment au tableau IV.2). Il est donc nécessaire de réaliser un total de 31 expériences en ajoutant les expérimentations allant de 16 à 24.

**Tableau IV.8:** Matrice de calcul pour le plan factoriel composite.

| N° | X0 | X1 | X2 | X3 | X4 | X12 | X13 | X14 | X23 | X24 | X34 | X <sub>1</sub> <sup>2</sup> | X <sub>1</sub> <sup>2</sup> | X <sub>3</sub> <sup>2</sup> | X <sub>4</sub> <sup>2</sup> |
|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1  | 1  | -1 | -1 | -1 | -1 | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 2  | 1  | 1  | -1 | -1 | -1 | -1  | -1  | -1  | 1   | 1   | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 3  | 1  | -1 | 1  | -1 | -1 | -1  | 1   | 1   | -1  | -1  | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 4  | 1  | 1  | 1  | -1 | -1 | 1   | -1  | -1  | -1  | -1  | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 5  | 1  | -1 | -1 | 1  | -1 | 1   | -1  | 1   | -1  | 1   | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 6  | 1  | 1  | -1 | 1  | -1 | -1  | 1   | -1  | -1  | 1   | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 7  | 1  | -1 | 1  | 1  | -1 | -1  | -1  | 1   | 1   | -1  | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 8  | 1  | 1  | 1  | 1  | -1 | 1   | 1   | -1  | 1   | -1  | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 9  | 1  | -1 | -1 | -1 | 1  | 1   | 1   | -1  | 1   | -1  | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 10 | 1  | 1  | -1 | -1 | 1  | -1  | -1  | 1   | 1   | -1  | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 11 | 1  | -1 | 1  | -1 | 1  | -1  | 1   | -1  | -1  | 1   | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 12 | 1  | 1  | 1  | -1 | 1  | 1   | -1  | 1   | -1  | 1   | -1  | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 13 | 1  | -1 | -1 | 1  | 1  | 1   | -1  | -1  | -1  | -1  | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 14 | 1  | 1  | -1 | 1  | 1  | -1  | 1   | 1   | -1  | -1  | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 15 | 1  | -1 | 1  | 1  | 1  | -1  | -1  | -1  | 1   | 1   | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 16 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1                           | 1                           | 1                           | 1                           |
| 17 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 18 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 19 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 20 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 21 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 22 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 23 | 1  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 24 | 1  | -2 | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 4                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 25 | 1  | 2  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 4                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| 26 | 1  | 0  | -2 | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 4                           | 0                           | 0                           |
| 27 | 1  | 0  | 2  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 4                           | 0                           | 0                           |
| 28 | 1  | 0  | 0  | -2 | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 4                           | 0                           |
| 29 | 1  | 0  | 0  | 2  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 4                           | 0                           |
| 30 | 1  | 0  | 0  | 0  | -2 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 4                           |
| 31 | 1  | 0  | 0  | 0  | 2  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0                           | 0                           | 0                           | 4                           |

Les résultats de calcul des coefficients de l'équation de régression (aj) sont rassemblés dans le tableau VI.9 suivant :

**Tableau .IV.9** : Calcul des coefficients du modèle.

| Terme constant | Termes linéaires |        |        |       |
|----------------|------------------|--------|--------|-------|
| $a_0$          | $a_1$            | $a_2$  | $a_3$  | $a_4$ |
| 49,806         | 0,409            | -0,045 | 22,127 | 0,141 |

| Termes d'interactions et quadratiques |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $a_{12}$                              | $a_{13}$ | $a_{14}$ | $a_{23}$ | $a_{24}$ | $a_{34}$ | $a_{11}$ | $a_{22}$ | $a_{33}$ | $a_{44}$ |
| 0,140                                 | 0,150    | -0,076   | -0,031   | 0,067    | 0,111    | -0,441   | 0,174    | 0,017    | -0,311   |

➤ **Vérification de la signification des coefficients**

La valeur de la variance de reproductibilité déjà calculé est égale à  $S^2_{\text{rep}} = 0,03$ .

Pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de la variance des coefficients du modèle de la matrice de dispersion  $[X^t \cdot X]^{-1}$  par cette variance:

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{\text{rep}}^2$$

Les valeurs de  $t_j$  du test de Student sont rassemblées dans le tableau (IV.10) suivant :

**Tableau IV.10** : Calcul des valeurs de  $t_j$  pour le 2<sup>ème</sup> degré.

| Terme constant | Effets linéaires |       |         |       |
|----------------|------------------|-------|---------|-------|
| $t_0$          | $t_1$            | $t_2$ | $t_3$   | $t_4$ |
| 754,910        | 11,468           | 1,276 | 621,011 | 3,960 |

| Effets d'interaction |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $t_{12}$             | $t_{13}$ | $t_{14}$ | $t_{23}$ | $t_{24}$ | $t_{34}$ | $t_{11}$ | $t_{22}$ | $t_{33}$ | $t_{44}$ |
| 3,206                | 3,434    | 1,741    | 0,716    | 1,53     | 2,539    | 13,516   | 5,326    | 0,518    | 9,513    |

La valeur tabulée du test Student  $t_\alpha(f)$  est égale à 2,45. Comme les valeurs de  $t_2, t_{14}, t_{23}, t_{24}, t_{33}$  sont inférieurs à  $t_\alpha(f) = 2,45$ , les coefficients  $b_2, b_{14}, b_{23}, b_{24}$  et  $b_{33}$  sont donc non significatifs, par conséquent ils sont éliminés de l'équation de régression.

**a. Test de validation de l'équation de régression**

➤ **Recherche de biais**

La valeur de la variation résiduelle pour  $N=31$  et  $l = 10$  est donnée par l'équation:

$$S_{rés}^2 = 0,613$$

Ce qui donne la valeur calculée de F:

$$F = \frac{0,030}{0,613} = 0,05$$

La valeur tabulée du test de Fisher  $F_{0,95}(N-l, n_0-1) = F_{0,95}(21, 6)$  varie entre 3,44 et 3,41. Comme la valeur calculée est inférieure à l'intervalle tabulée, le modèle est alors sans biais.

Finalement le modèle linéaire sous réserve de validité s'écrit :

$$\hat{y} = 49,806 + 0,409X_1 + 22,127X_3 + 0,141X_4 + 0,14X_1X_2 + 0,15X_1X_3 + 0,111X_3X_4 - 0,441X_1^2 + 0,174X_2^2 - 0,311X_4^2 \quad (\text{IV.6})$$

➤ **Validation de l'équation de régression**

Pour le niveau de signification  $\alpha=0,05$  et les nombres de degrés de liberté  $(l-1)=9$  et  $(N-l) = 21$ , les valeurs du test de Fisher calculées et tabulées sont respectivement de 0,05 et 2,37.

➤ **Validation du modèle par le point au centre**

La valeur de la quantité d'adsorption donnée par le modèle au centre du domaine d'étude et celle des résultats des 7 essais au centre sont égales à :

$$\hat{y}(0, 0, 0, 0) = \bar{Y}_0 = 49,806.$$

➤ **Coefficient de détermination**

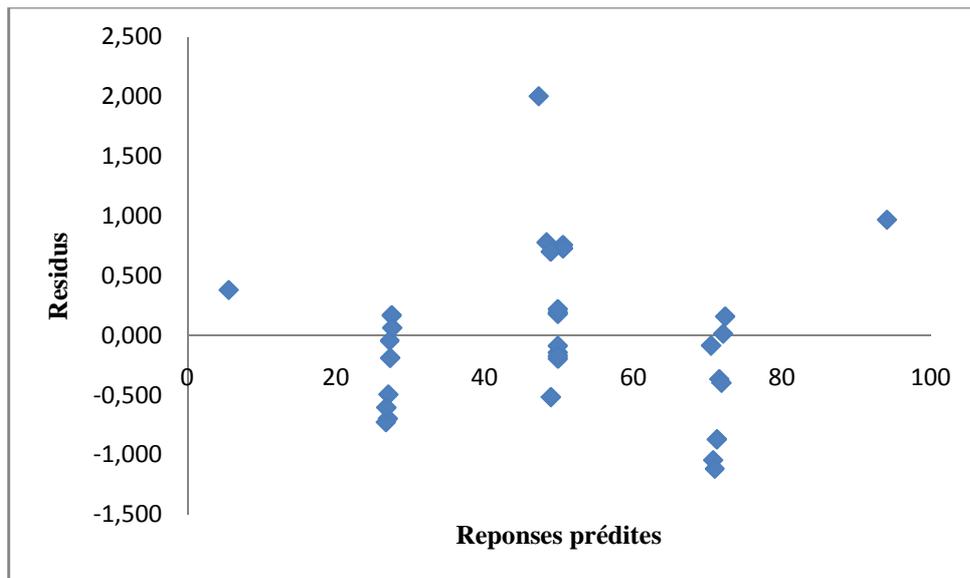
La valeur du coefficient de détermination est trouvée égale à :

$$R^2 = \frac{\sum_i^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,99890214.$$

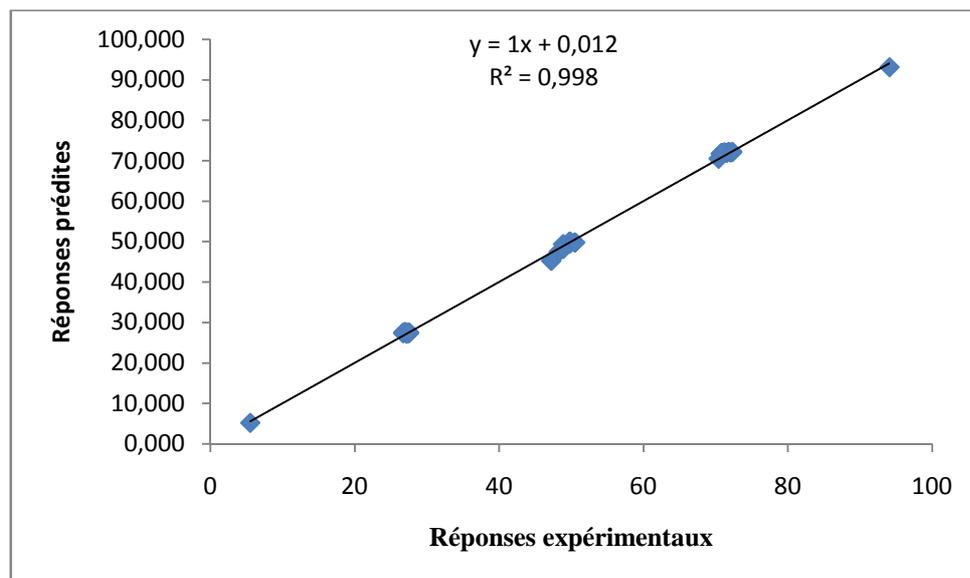
La valeur corrigée de  $R^2$  est  $\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} = 0,99843163$ .

**Tableau IV.11:** les résultats de calcul des résidus.

| N° | $Y_i$  | $\hat{Y}_i$ | Résidu $\varepsilon_i$ |
|----|--------|-------------|------------------------|
| 1  | 27,648 | 26,952      | -0,696                 |
| 2  | 27,233 | 27,190      | -0,043                 |
| 3  | 27,398 | 26,672      | -0,726                 |
| 4  | 27,301 | 27,470      | 0,169                  |
| 5  | 71,727 | 70,684      | -1,043                 |
| 6  | 71,886 | 71,522      | -0,364                 |
| 7  | 70,489 | 70,404      | -0,085                 |
| 8  | 72,199 | 71,802      | -0,397                 |
| 9  | 27,506 | 27,012      | -0,494                 |
| 10 | 27,438 | 27,250      | -0,188                 |
| 11 | 27,335 | 26,732      | -0,603                 |
| 12 | 27,466 | 27,530      | 0,064                  |
| 13 | 72,057 | 71,188      | -0,869                 |
| 14 | 72,011 | 72,026      | 0,015                  |
| 15 | 72,023 | 70,908      | -1,115                 |
| 16 | 72,148 | 72,306      | 0,158                  |
| 17 | 49,625 | 49,806      | 0,181                  |
| 18 | 49,614 | 49,806      | 0,192                  |
| 19 | 49,585 | 49,806      | 0,221                  |
| 20 | 49,949 | 49,806      | -0,143                 |
| 21 | 49,892 | 49,806      | -0,086                 |
| 22 | 50,000 | 49,806      | -0,194                 |
| 23 | 49,977 | 49,806      | -0,171                 |
| 24 | 45,222 | 47,224      | 2,002                  |
| 25 | 49,375 | 48,860      | -0,515                 |
| 26 | 49,744 | 50,502      | 0,758                  |
| 27 | 49,773 | 50,502      | 0,729                  |
| 28 | 5,170  | 5,552       | 0,382                  |
| 29 | 93,091 | 94,060      | 0,969                  |
| 30 | 47,500 | 48,280      | 0,780                  |
| 31 | 48,142 | 48,844      | 0,702                  |



**Figure IV.6** Diagramme des résidus pour le plan composite centré.



**Figure IV.7** : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celle données par l'expérience pour le plan composite.

L'adéquation des modèles est évaluée par les résidus (différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites). Les résidus sont considérés comme des éléments de variation expliquée par le modèle ajusté et la théorie prévoit une production selon une distribution normale (NIST / SEMATECH)[62].

Les résultats tracés dans la figure IV.7 révèlent que les résidus sont répartis sur une droite qui implique que les erreurs sont distribuées normalement.

Les résidus doivent également présenter des modèles sans interaction (Noordin et al., 2004) lorsqu'elles sont tracées par rapport aux valeurs prédites. Les tendances observées dans les figures IV.6 et IV.7, révèlent un comportement raisonnable des résidus [63].

Cela implique que les modèles proposés sont adéquats.

L'intervalle de la variation de la quantité de colorant adsorbé est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 49.806 + 0.409 * \left(\frac{t - 45}{20}\right) + 22.127 * \left(\frac{C_{in} - 100}{45}\right) + 0.141 * \left(\frac{\omega - 400}{150}\right) \\ & + 0.14 * \left(\frac{t - 45}{20}\right) * \left(\frac{pH - 7}{2}\right) + 0.15 * \left(\frac{t - 45}{20}\right) * \left(\frac{C_{in} - 100}{45}\right) \\ & + 0.111 * \left(\frac{C_{in} - 100}{45}\right) * \left(\frac{\omega - 400}{150}\right) - 0.441 * \left(\frac{t - 45}{20}\right)^2 + 0.17 * \left(\frac{pH - 7}{2}\right)^2 \\ & - 0.311 * \left(\frac{\omega - 400}{150}\right)^2 \end{aligned}$$

Le modèle d'adsorption prévoit un minimum de quantité de colorant adsorbé de 3,74 mg par gramme d'argile (pour  $C_{in} = 10$  mg/l, pH= 3, temps =5 min et w= 100 rpm) et une quantité maximale de 94,43 mg/g (pour  $C_{in} = 190$  mg/l, pH= 11, temps =85 min et w= 700 t/min).

A l'intérieur de la gamme des données étudiées, la bentonite a montré des capacités d'adsorption importante. Il est connu que les cations organiques monovalents (colorant basique) peuvent se lier à une surface d'argile minérale par trois possibilités:

- (1) Par une interaction électrostatique entre le cation organique et un site monovalent négatif sur les blocs de silicate, ce qui entraîne une complexe neutre,
- (2) un deuxième cation organique peut se lier à un complexe argile-colorant organique neutre par des interactions non coulombiennes, formant un seul complexe chargé positivement avec les deux cations organiques et un site chargé de la bentonite,
- (3) dans la bentonite, où les sites neutres présentes à la surface externe ; un complexe monovalent chargé peut se former par la liaison d'un cation organique et un site neutre de l'argile [64].

### Conclusion générale

Au cours de l'élaboration de notre étude, nous avons fait une application de la bentonite dans l'adsorption d'un colorant basique le Rouge Asucryl susceptible d'être présent dans les eaux résiduelles de teinturerie et qui sont par ailleurs des substances polluantes. Les interactions entre les différents paramètres physicochimiques régissant les lois d'adsorption sont modélisées par la méthode des plans d'expériences.

L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons x (DRX) montre que l'échantillon de bentonite utilisé est caractéristique d'une présence d'une forte teneur en argile montmorillonitique, une bonne cristallinité et un pourcentage élevé en Si. En effet. L'analyse spectrale par spectroscopie (IRTF), montre l'apparition d'un pic intense qui caractérise la présence de la montmorillonite.

Les résultats de l'étude de l'influence de divers paramètres comme la concentration initiale en colorant, le temps de contact, la température et le pH de la solution nous ont montré que :

- la quantité de colorant adsorbée par la TDV, augmente avec l'augmentation ; de la concentration initiale en colorant et du temps de contact.
- l'élimination du colorant textile est favorisée par un milieu basique ( $\text{pH} > 7$ ).
- la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur la quantité de colorant adsorbée à partir de 400 rpm.
- le paramètre de température est sans effet sur l'adsorption du colorant par la TDV.

La cinétique d'adsorption du Rouge Asucryl par la TDV montre que le matériau est un bon adsorbant du colorant en solution aqueuse. La modélisation du phénomène indique qu'elle est régie par l'équation de la cinétique de second ordre.

L'étude des isothermes d'adsorption et l'application des modèles de Freundlich, de Langmuir, de Temkin et de Dubinin-Radushkevich sur les résultats de quantités adsorbées obtenues, montre que le modèle qui décrit mieux les résultats d'adsorption du colorant par la TDV est le modèle de Langmuir avec un bon coefficient de régression.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences ; plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^k$ ) pour la modélisation de l'adsorption de colorant basique par la bentonite, nous a permis d'aboutir à une fonction mathématique (modèle) de premier degré pour le plan factoriel simple et un autre modèle de deuxième degré pour le plan factoriel composé et qui relie les quatre paramètres opératoires choisis ( le temps de contact, la concentration ,vitesse d'agitation et la variation de pH).

L'analyse du modèle a montré que le paramètre le plus influent est la concentration avec un effet de 22,201 pour le premier modèle ainsi qu'un effet de 22,127 pour le deuxième modèle.

La validation du modèle est réalisée par les applications de tests statistiques et graphiques.

## Références bibliographiques

- [1] Gao L., Zhai Y., Ma H., Wang B.(2009). Degradation of cationic dye methylene blue by ozonation assisted with kaolin. *Applied Clay Science*. **46**: 226-229.
- [2] Ravikumar K., Deebika B., Balu K., (2005). Decolorization of aqueous dye solutions by novel adsorbent: Application of designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *Journal of Hazardous Materials B*. **122**: 75-83.
- [3] Tabak A., Eren E., Afsin B., Caglar B.(2009). Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* **161**: 1087-1094.
- [4] Guiza S., Bagane M. (2012). Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle. *Revue de Génie Industriel*. **7** :3-11.
- [5] Belaid K.D., Kacha S. E. (2011). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*. **24** : 131-144.
- [6] Talidi A.,(2006). Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la Pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V, Agdal Rabat Maroc.
- [7] Koller E.(2005). Aide-mémoire Génie chimique. 2<sup>ème</sup> Ed : Dunod, Paris.
- [8] Barka N.(2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zhor Agadir Maroc.
- [9] Edeline F.(1998). L'épuration physico-chimique des eaux. 4<sup>ème</sup> Ed. Liège.
- [10] Khezami L., Capart R.(2005). Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. **B123**: 223-231.
- [11] Koswojo R., Pramudhita Ultomo R., Ju Y., Ayucitra A., Soetaredjo F., Sunarso J., Ismadji S. (2010). Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Science*. **48**:81-86.
- [12] Hasnain Isa M., Siew Lang L., Asaari F.A.H., Aziz H.A., Azam Ramli N., Paul J., Dhas A.(2007). Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and Pigments*. **74**: 446-453.

- [13] Kannan N., Sundaram M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigments*. **51**: 25-40.
- [14] Lian L., Gue L., Gue C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. **161**: 126-131.
- [15] Bouberka Z., Khenifi A., AitMahamed H. Haddou, B., Belkaid N., Bettahar N., Derriche Z. (2009). Adsorption of supranol yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant treated aluminium/ chromium-intercalated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. **162**: 378-385.
- [16] Grabowska E. L., Gryglewicz G. (2005). Adsorption of lignite derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *Colloid and Interface Science*. **284**: 416-423.
- [17] Cristian V., Taty-Costods, Fauduet H., Porte C., Delacoix A. (2003). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of pinussylvestris. *Journal of Hazardous Materials*. **105**: 121-142.
- [18] Hajjaji M., EL Arfaoui H. (2009). Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw acid-activated bentonite from Morocco. *Applied Clay Science*. **46**: 418-421.
- [19] Santos S. C. R., Boaventura R. A. R. (2008). Adsorption modeling of textile dyes by Sepiolite. *Applied Clay Science*. **46**: 137-145.
- [20] Vieira A. P., Santana S. A. A., Bezerra C. W. B., Silva H. A. S., Chaves J. A. P., Melo J. C. P., Filho E. C. S., Airoidi C. (2011). Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignaya speciosa*), *Chemical Engineering Journal*, **173**: 334-340
- [21] Perrin R., Scharfeen J. (1997). *Chimie industrielle*. 2<sup>ème</sup> Éd: Dunod. Paris. Pp 661-678.
- [22] Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. (2004). Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* **55**: 35-43.
- [23] Kacha S., Ouali M. S., Elmaleh S. (1997). Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Revue des Sciences de l'Eau*. **2** : 233-248.
- [24] Hammami S. (2008). Etude de dégradation des colorants de textile par des procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, Université Paris Est France.
- [25] Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argile naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg Tunis.

- [26] Chamayou H., Legros J.P.(1989). Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol, Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France.Pp : 68-70.
- [27] BenguellaB., Yacouta-NourA.(2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *Compte Rendus Chimie* **12**:762-771.
- [28] MeringJ., Gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Institut National de Recherche en Chimie Appliquée Paris.Pp : 115-123.
- [29] Van DammeH., F. Bergaya, L.(1987). Gatineau, Contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés, *Journal de Chimie Physique* **84** : 1075-1082.
- [30]RazakamanantsoaA. R., BarastG., Djeran-maigreI.(2012).Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer,*Applied Clay Science*. **60** : 103–114.
- [31]Boukerroui A.(2002). Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites : mise en évidence et applications. Thèsedoctorat, USTO d'Oran.
- [32] AlemdaroğluT., AkkuşG., OnalM., SarikayaY.(2003) Investigation of the Surface Acidity of a BentoniteModified by Acid Activation and Thermal Treatment, *Turkish Journal of Chemistry***27**:675-681.
- [33] Dali-Youcef Z., Bouabdasselem H., Bettahar N. (2006). Elimination des composés organiques par des argiles locales.*Comptes rendus C.R.Chimie*.**9**:1295-1300.
- [34] Didi M.A.,Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D.(2009). Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science*. **42** :331–335.
- [35] Khenifi A., Bouberka Z., Sekrane F., Kameche M., Derriche Z. (2007).Adsorption study of an industrial dye by an organic clay.*Adsorption*.**13**: 149–158.
- [36] Mana M., Ouali M. S., Menorval L.C. (2007). Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science* **307**: 9–16.
- [37] Khenifi A., Bouberka Z., Sekrane F., Kameche M., Derriche Z. (2007).Adsorption study of an industrial dye by an organic clay.*Adsorption* **13**:149–158.
- [38] Onal M., Sarikaya Y., GlutA., Bozdo I. (2003) Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from a Bentonite. *Turkish.Journal of Chemistry*.**27**:683–693.

- [39] Temuujin J., Jadambaa T.,Burmaa G.,Erdenechimeg, S.,Amarsanaa J., MacKenzie K.J.D.(2004).Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*.**30**: 251–255.
- [40] ReungoatJ. (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse doctorat. Université de Toulouse France.
- [41] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., RamamurthiD., SivanesanS. (2006). Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*.  
**128**: 138–144.
- [42] ÖzcanA.S., ErdemB., OzcanA. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite.*Journal of Colloid and Interface Science*.**280**:44–54.
- [43] WangS., LiH., XuL.(2006). Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*.**295**:71–78.
- [44] HuQ.H., Qiao S.Z., Haghseresht F., Wilson M.A., Lu G.Q.(2006).Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite.*Industrial Engineering Chemistry Research*.  
**45**:733–738.
- [45] Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L. (2003).The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Adsorption ScienceTechnologie*. **21** : 451–462.
- [46] DemonsantJ.(1996). Comprendre et mener des plans d'expériences, AFNOR, Paris  
Pp : 175.
- [47] GoupyJ.(1999). Plans d'expériences pour surface de réponses, Ed : Dunod. Paris. Pp : 407.
- [48] GoupyJ.(2005). Pratiquer les plans d'expériences. Ed : Dunod. Paris.Pp 551.
- [49] GoupyJ.(2006).Introduction aux plans des expériences.3<sup>ème</sup> Ed : Dunod. Paris. Pp: 324.
- [50] BounouriY. (2008). Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences , Mémoire de magister université de Bejaia.
- [51]SaportaG. (1978). Théorie et méthodes de la statistique, Ed :Technip.
- [52]TinsonW.(2010). Plan d'expérience : constructuins et analyses statistiques.Softcover XV  
532.
- [53] Sado G., Sado M.C. (1991). Les plans d'expériences de l'experimentation à l'assurance qualité, Ed Afnor Technique

- [54] Bouras O. (2003). Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse doctorat. Université de Limoges.
- [55] Erdal E. (2008). Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. **159**: 235–244.
- [56] Kateryna V. Stepova, Duncan J. Maquarrie, Ihor M. Krip, (2009) Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases, *Applied Clay Science*. **42**: 625–628
- [57] Kannan M., Sundaram M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigments*. **51**: 25-40
- [58] Lian. L., Guo L., Guo C., (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. **161**: 126–131.
- [59] SAI W. T., LAI C. W., HSIEN K. J. (2004). Adsorption kinetics of herbicide atrazine from aqueous solution onto activated bleaching earth. *Chemosphere*. **55**: 829–37.
- [60] Hameed B. H. (2009). Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. **161**: 753-759.
- [61] Dabrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*. **58**: 1049-1070.
- [62] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm>, date d'accès: 24 Juin 2013.
- [63] Noordin, M. Y., Venkatesh, V. C., Sharif, S., Elting, S., Abdullah, A., 2004. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. *Journal of Materials Processing Technology*. **145**: 46–58.
- [64] Bilgiç C. (2005). Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*. **281**: 33–38.

## ANNEXE A

| TEST    | DE               | STUDENT        |
|---------|------------------|----------------|
|         | <b>BILATERAL</b> |                |
|         |                  |                |
|         | Risque 5 %       | Confiance 95 % |
| v(DDL ) | t(crit)          | t(crit)        |
| 1       | 12,70            | 63,66          |
| 2       | 4,30             | 9,93           |
| 3       | 3,18             | 5,84           |
| 4       | 2,78             | 4,60           |
| 5       | 2,57             | 4,03           |
| 6       | 2,45             | 3,71           |
| 7       | 2,37             | 3,50           |
| 8       | 2,31             | 3,36           |
| 9       | 2,26             | 3,25           |
| 10      | 2,23             | 3,17           |
| 11      | 2,20             | 3,11           |
| 12      | 2,18             | 3,06           |
| 13      | 2,16             | 3,01           |
| 14      | 2,15             | 2,98           |
| 15      | 2,13             | 3,95           |
| 16      | 2,12             | 2,92           |
| 17      | 2,11             | 2,90           |
| 18      | 2,10             | 2,98           |
| 19      | 2,09             | 2,86           |
| 20      | 2,08             | 2,85           |

Annexe B

Table de Fischer[1-2]

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

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

$V_1$  degrés de liberté au numérateur

$V_2$  degrés de liberté au dénominateur

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