

République Algérienne Démocratique 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

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par

AISSOU Noria & ZIDANI Yacine

Thème

**Etude comparative du pouvoir coagulant-floculant de la zéolite
et du kieselguhr sur l'élimination du colorant alimentaire
Tartrazine (Sin102) dans les eaux par la méthodologie des plans
d'expériences.**

Soutenue le 28 /09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Lieu	Qualité
CHERCHOUR Nabila	MCA	Université de Bejaia	Présidente
AIT OUAKLI Nabila	Ingénieure-Doctorante	CRAPC-Bejaia	Examinatrice
BELKACEMI Hayet	Professeur	Université de Bejaia	Encadrante

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Rendons grâce à Dieu qui nous a donné la santé, la force et le courage de venir à bout de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui nous ont aidés à l'accomplissement de notre mémoire.

Nous présentons avant tout à remercier notre promotrice madame BELKACEMI Hayet, pour le temps qu'elle a consacré pour nous apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Nous tenons à remercier madame CHERCHOUR Nabila et madame AIT OUAKLI Nabila qui ont bien voulu juger ce modeste travail.

Nous voulons adresser nos remerciements en particulier à la technicienne, Mme ADRAR Kahina, qui nous a aidés avec ces précieux conseils.

On exprimons nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes chers parents pour tout leur soutien et sacrifices tout au long de mon parcours universitaire et que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués.

A mes chers frères ainsi qu'à mes collègues et mes amis proche pour leur appui et leur encouragement.

Merci à tous d'être là pour moi.

Yacine

Dédicace

A ma chère mère qui

M'a donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux lui offrir ne pourrait exprimer l'amour et la

Reconnaissance que je porte pour elle.

Je lui offre ce modeste travail pour la remercier pour ses sacrifices et

Pour l'affection dont elle m'a toujours entourée.

A mon cher père,

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te

Préserve et te procure santé et longue vie.

A mes très chères frères et sœurs Farid, Hassan, Lyes, Toufik, Yazid, Djilali, Dalila, Kenza

A mes neveux : Fares, Delina, Wassim, Nadine, Amelia et ma petite nièce leaticia.

A mes ami(e)s : Siham, Lamia, kafia, Zakou, islam, Omar, youba et toute l'équipe

A mon binôme

Noria

Liste des abréviations

BT : Boite anthracite

DBO : Demande Biochimique en oxygène

DCO : Demande Chimique en oxygène

DL₅₀ : Dose létale

DRX : Diffraction de rayons X

IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier

MES : Matières en suspensions

pH : Potentiel d'hydrogène

POA : Procédés d'oxydation avancés

TZR : Tartrazine

UV : Le rayonnement ultraviolet

Liste des Figures

Chapitre I :

Figure I.1: Structure de base des colorants Azoïques [8].....	4
Figure I.2: Structure des colorants indigoïdes [7].....	4
Figure I.3: Structure d'anthraquinoniques [9].....	5
Figure I.4: Structure de la phtalocyanine [10].....	5
Figure I.5: Structure du xanthine [11].....	6
Figure I.6: formule d'un colorant nitré [12].....	6
Figure I.7: Structure de colorant acide [14].....	7
Figure I.8: Structure du colorant basique [15].....	8
Figure I.9: schéma d'un colorant de cuve [16].....	8
Figure I.10: Structure du colorant direct [17].....	9
Figure I.11: Exemple de colorant à mordants [18].....	9
Figure I.12 : schéma décrivant le processus de coagulation-floculation [37].....	16
Figure I.13 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation [41].....	17
Figure I.14 : Représentation schématique de neutralisation des charges [42].....	18
Figure I.15 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation [43].....	18
Figure I.16 : Adsorption et pontage avec un polymère [45].....	19
Figure I.17: Photo montrant un appareil de Jar test [49].....	20
Figure I.18 : zéolite naturelle [55].....	21
Figure I.19 : Structure de la zéolite [57].....	22
Figure I.20 : Structure du frustule d'une diatomée [64].....	24
Figure I.21 : Plan de Doehlert [69].....	26
Figure I.22 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs [69].....	27

Chapitre II

Figure II .1 : Photo montrant au centre un échantillon de zéolite prélevé.....	28
Figure II .2 : Structure chimique de la tartrazine [70].....	29
Figure II.3 : spectres d'absorption du colorant dans le visible en fonction du pH.....	31
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage de tartrazine à pH=10.....	32
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de la tartrazine à pH=7.....	32
Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du colorant à pH=5.....	33
Figure II.7 : Courbe d'étalonnage du colorant à pH=4.....	34

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogrammes X de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.....	44
Figure III.2 : Spectres infrarouges de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.....	45
Figure III.3 : pH du point de charge nulle pour le kieselguhr et la zéolite.....	47
Figure III.4 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant par plan Box-Behnken pour le cas du kieselguhr.....	50
Figure III.5 : Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec le kieselguhr par plan Box-Behnken.....	51
Figure III.6 : Représentation des surfaces -réponses du plan Box Behnken des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination du colorant par le kieselguhr :.....	52
A) X1-X2 ; B) X1-X3. C) X1-X4 ; D) X2-X3 ; E) X2-X4 ; F) X3-X4	
Figure III.7 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant par plan Box-Behnken pour le cas de la zéolite.....	56
Figure III.8: Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec la zéolite par plan Box-Behnken.....	57
Figure III.9 : Représentation des surfaces -réponses du plan Box Behnken des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination du colorant par la zéolite :	58
A) X1-X2 ; B) X1-X3. C) X1-X4 ; D) X2-X3 ; E) X2-X4 ; F) X3-X4	
Figure III.10 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant optimisée par plan factoriel fractionnaire pour le cas du kieselguhr.....	60
Figure III.11 : Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec le kieselguhr optimisé par plan factoriel fractionnaire.....	61

Figure III.12 : Représentations des surfaces-réponses par le plan factoriel fractionnaire des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination optimisée du colorant par le kieselguhr : 1) A-B ; 2) A-C ; 3) B-C.....62

Figure III.13 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant optimisée par plan factoriel fractionnaire pour le cas de la zéolite.....64

Figure III. 1.4: Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec la zéolite optimisée par plan factoriel fractionnaire.....65

Figure III.15 : Représentations des surfaces-réponses par le plan factoriel fractionnaire des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination optimisée du colorant par la zéolite : 1) A-B ; 2) A-C ; 3) B-C.....66

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile. [16].....	7
Tableau I.2 : Plan de Box- Behnken pour 3 facteurs [73].....	27

Chapitre II

Tableau II. 1 : préparation des étalons et absorbances de la tartrazine à pH =10.....	31
Tableau II.2 : préparation des étalons et absorbances de la tartrazine à pH =7.....	32
Tableau II.3 : préparation des étalons et absorbances de la tartrazine à pH =5.....	33
Tableau II.4 : Préparation des étalons et absorbances de tartrazine à pH =4.....	33
Tableau II.5 : valeurs réelles et codées des 4 facteurs du plan Box-Behnken.....	34
Tableau II.6 : La matrice des essais de coagulation-floculation de la tartrazine par plan d'expérience de Box-Behnken.....	35
Tableau II.7 : variables réelles et codées pour le Kieselguhr.....	36
Tableau II.8 : variables réelles et codées pour la Zéolite.....	36
Tableau II.9 : La matrice des essais de coagulation-floculation de la tartrazine par plan d'expérience factoriel fractionnaire pour le Kieselguhr.....	36
Tableau II.10 : La matrice des essais de coagulation-floculation de la tartrazine par plan d'expérience factoriel fractionnaire pour la Zéolite.....	37

Chapitre III

Tableau III.1 : principales raies de diffraction de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.....	44
--	----

Tableau III.2: Principales bandes d'absorption IR de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.....	46
Tableau III.3 : valeurs du pH à l'équilibre en fonction du pH initial des suspensions de kieselguhr et de zéolite.....	47
Tableau III.4 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements des essais de l'élimination du colorant par le kieselguhr dans le plan Box-Behnken.....	48
Tableau III.5 : statistiques et valeurs des termes de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par le kieselguhr dans le plan Box-Behnken.....	49
Tableau III.6 : critères de validation statistique de l'équation du modèle par les valeurs de F et de p-value pour le kieselguhr par le plan Box-Behnken.....	49
Tableau III.7 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements des essais de l'élimination du colorant par la zéolite dans le plan Box-Behnken.....	54
Tableau III.8 : statistiques et valeurs des termes de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par la zéolite dans le plan Box-Behnken.....	55
Tableau III.9 : critères de validation statistique de l'équation du modèle par les valeurs de F et de p-value pour la zéolite par le plan Box-Behnken.....	55
Tableau III.10 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements de l'élimination du colorant par le kieselguhr optimisé par le plan factoriel fractionnaire.....	59
Tableau III.11 : statistiques, valeurs des termes et critères de validation de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par le kieselguhr dans le plan factoriel fractionnaire.....	60
Tableau III.12 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements de l'élimination du colorant par la zéolite optimisée par le plan factoriel fractionnaire.....	63
Tableau III.13 : statistiques, valeurs des termes et critères de validation de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par la zéolite dans le plan factoriel fractionnaire.....	63

Table des Matières

Liste de abréviations

Liste des figures

Listes des tableaux

Introduction générale : 1

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1 Généralités sur les colorants :	3
Introduction :	3
I.1.1 Historique :	3
I.1.2 Classification des colorants :	3
I.1.2.1 Classification selon la constitution chimique :	4
I.1.2.2 Classification tinctoriale :	6
I.1.2.3 Classification technique :	10
I.1.3 Utilisation des colorants :	10
I.1.4 Toxicité des colorants :	11
I.1.4.1 Toxicité sur la santé humaine :	11
I.1.4.2 Toxicité sur l'environnement :	11
I.2 Procédés de traitement des eaux :	12
I.2.1. Les procédés chimiques :	12
I.2.1.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :	12
I.2.1.2. Procédé d'oxydation avancée (POA) :	13
I.2.2. Le procédé biologique :	13
I.2.2.1 Les procédés d'épuration par voie biologique :	13
I.2.3. Procédés physico-chimiques :	14
I.2.3.1. Filtration sur membrane :	14
I.2.3.2. Adsorption sur charbon actif :	15
I.2.3.3. L'échange d'ions :	15
I.2.3.4. Coagulation-floculation :	15

I.2.4. Rôle de la coagulation-floculation :	16
I.2.5. Potentiel électrocinétique et potentiel Zêta :	16
I.2.6. Phénomène de coagulation :	17
I.2.6.1 Compression de la double couche :	17
I.2.6.2 Adsorption et neutralisation de la charge :	17
I.2.6.3 Emprisonnement des particules dans un précipité :	18
I.2.6.4 Adsorption et pontage :	18
I.2.6.5 Coagulants utilisés :	19
I.2.6.6 Choix du coagulant :	19
I.2.6.7 Dimensionnement d'une coagulation-floculation :	20
I.2.7 Phénomène de floculation :	20
I.2.7.1 Floculation péri cinétique :	20
I.2.7.2 Floculation ortho-cinétique :	20
I.3 La zéolite et le kieselguhr :	21
I.3.1 La zéolite :	21
I.3.1.1 Origine et historique :	21
I.3.1.2. Composition et Structure :	21
I.3.1.3. Types des zéolites :	22
I.3.2. Le kieselguhr :	23
I.3.2.1. Biologie des diatomées (Bacillariophycées) :	23
I.3.2.2. Structure cellulaire :	23
I.3.2.3. Domaines d'utilisation de la diatomite :	24
I.3.3. Principaux facteurs influant sur la zéolite et le kieselguhr :	24
I.4 La méthodologie des plans d'expérience :	24
I.4.1. Aperçu historique :	24
I.4.2. Présentation des plans d'expériences :	25
I.4.3. Les plans pour surfaces de réponses :	25
I.4.3.1. Les plans composites :	25
I.4.3.2. Les plans de Doehlert :	26
I.4.3.3. Les plans de Box-Behnken :	26

I.4.3.4. Tables de taguchi :	27
------------------------------------	----

Chapitre II : Méthodes et Matériels

Introduction :	28
II.1 Matières premières et matériels utilisés :	28
II.1.1 Matières premières :	28
II.1.1.1 Kieselguhr :	28
II.1.1.2 Zéolite :	28
II.1.1.3 Colorant (Tartrazine, E 102) :	29
II.1.2 Matériels et verrerie utilisés :	29
II.2 Analyse par spectroscopie UV-Visible :	30
II.2.1 Préparation des solutions du colorant (Tartrazine) :	30
II.2.1.1 Préparation de la solution mère de tartrazine à 100mg/L :	30
II.2.1.2 Préparation de la solution fille de tartrazine à 10mg/L :	30
II.2.1.3 Spectres UV-Visible de Tartrazine à différents pH :	30
II.2.1.4 Courbes d'étalonnage de la Tartrazine à différents pH :	31
II.3 Plans d'expériences appliqués aux deux coagulants (kieselguhr, zéolite) :	34
II.3.1 Plan de Box-Behnken :	34
II.3.2 Plan Fractionnaire Factoriel :	36
II.3.3 Protocole expérimentale de la coagulation-floculation :	37
II.4 Détermination du pH de charge nulle de la zéolite et du kieselguhr :	38
II.4.1 Préparation de la solution de NaCl à 0.01M :	38
II.4.2 Préparation de la solution NaOH(0,1N) :	38
II.4.3 Préparation de la solution HCl (0,1N) :	38
II.4.4 Mise en œuvre expérimentale :	39
II.5 Techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimiques :	39
II.5.1 Diffraction de rayon X (DRX) :	39
II.5.1.1 Principe :	39
II.5.1.2 Appareillage :	40

II.5.1.3 Champs d'applications :	40
II.5.1.4 Les atouts et les limites de la diffraction à rayon X :	41
II.5.2 Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) :	42
II.5.2.1 Principe de la spectrométrie Infrarouge :	42

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Caractérisation physicochimique :	44
III.1.1 DRX :	44
III.1.2 IR-TF :	45
III.2 pH de charge nulle :	47
III.3 Plans d'expérience :	48
III.3.1 Plan Box- Behnken :	48
III.3.1.1 Kieselguhr :	48
III.3.1.2 Zéolite :	54
III.3.2 Plan factoriel fractionnaire :	59
III.3.2.1 Kieselguhr :	59
III.3.2.2 Zéolite :	63
III.4 Synthèse de comparaison des deux coagulants sur l'élimination du colorant E102 (Tartrazine) :	67
Conclusion générale :	68

Références Bibliographiques

Annexes

Résumé

Introduction générale :

Introduction générale :

La dégradation de notre environnement a des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et sur les êtres vivants. En tant qu'humains, nous sommes à la fois responsables et victimes de cette dégradation. En effet la pollution est un apport direct ou indirect, chronique ou ponctuel, d'énergie ou de substances toxiques sous forme solide, liquide ou gazeux. Cet apport entraîne la dégradation de la qualité de l'environnement et de l'eau. L'organisation mondiale de la santé donne des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine, etc.) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. Parmi les principaux polluants, on cite les colorants, une fois ils sont dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à rendre plus stables et biodégradables. D'où, ils peuvent constituer des facteurs de risques pour la santé et l'environnement. Il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants, en mettant en place des moyens plus efficaces et mieux adaptés au traitement des eaux.

Depuis plusieurs années, l'homme a essayé d'inclure des colorants dans de nombreuses industries telles que : le textile, la papeterie, le cosmétique et l'alimentaire. Les colorants synthétiques sont les plus utilisés, dus à leur facilité de synthèse et à leur rapidité de production. Par ailleurs la plus grande partie de ces colorants sont nocives pour la santé humaine et provoquent beaucoup de problèmes au sein de l'environnement, d'où l'intérêt de traiter ces eaux usées issues de ses industries [1].

Pour l'élimination des colorants dans ces eaux il y'a de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisés on peut les énumérer comme suit : L'adsorption, l'échange ionique et la coagulation/floculation.

Parmi ces procédés de traitement, la coagulation/floculation qui reste une technique prometteuse due à sa simplicité d'utilisation et aussi très intéressante parmi les procédés physico-chimiques classiques.

Dans cette optique, notre étude consiste à mettre un procédé de coagulation-floculation en réalisant une série d'essais au Jar Test, et en utilisant deux coagulants : le premier est la zéolite et le deuxième est le kieselguhr. Notre travail a pour but d'étudier une méthode pratique et économique pour l'élimination du colorant Jaune de Tartrazine (TRZ) dans l'eau par le procédé de coagulation-floculation dépendamment de la méthodologie des plans d'expériences.

Ce manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre comporte une revue bibliographique complète sur les colorants, les eaux et la pollution, les procédés de traitement des eaux, sur la zéolite et le kieselguhr en tant que matières premières et sur la méthodologie des plans d'expérience.

Le deuxième chapitre, Matériels et méthodes, est un aperçu détaillé sur l'ensemble des protocoles expérimentaux et des techniques utilisées.

Dans le troisième chapitre, on rassemble l'ensemble des résultats et leurs discussions.

Enfin on terminera ce travail par une conclusion et des perspectives.

Chapitre I : Revue Bibliographique

I.1 Généralités sur les colorants

Introduction

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions. Sous ces dernières, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore.

Un colorant est une substance ayant la propriété d'adsorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 et 750 nm) [2].

I.1.1 Historique :

Dans notre vie les colorants occupent une grande partie des substances chimiques, d'origine naturelle ils sont reconnus depuis la préhistoire, ils sont extraits des animaux, végétaux et même des minéraux. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856, et la fuchsine par Verguin en 1858 [3]. Ces colorants ont été utilisés dans le quotidien de l'homme pour la peinture et la teinture du papier et des vêtements. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé les colorants naturels [4]. Depuis l'apparition de la vie humaine sur terre, les colorants ont été utilisés dans presque toute la sphère de notre vie, telle que la peinture et la teinture du papier, de la peau, des textiles et des aliments...etc. Les colorants utilisés étaient d'origine naturelle jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle. Ces substances sont tous des composés aromatiques d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques, la pourpre. ... Dans leur ensemble, ils sont obtenus à partir de sources végétales. [5]

Les majeures matières colorantes employées à ce jour sont des dérivés des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

I.1.2 Classification des colorants :

Les colorants peuvent se présenter sous différentes structures considérables, et ils sont classés sous différentes catégories : classification selon leur constitution chimique, tinctoriale et technique [6].

I.1.2.1 Classification selon la constitution chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

➤ Les colorants azoïques :

C'est de loin le colorant universel le plus répandu dans les lieux d'application, du fait de sa disponibilité, puisqu'il représente plus de 50% des colorants produits dans le monde. Ils se caractérisent par la présence dans la molécule d'un groupement azoïque reliant deux cycles benzéniques (figure I.1).

Ce type de colorants est dispersé et non ionique dans l'eau. Or, des recherches ont montré que lors de la teinture, 10 à 15% de la quantité initiale est évacuée sans traitement préalable dans les eaux usées [7].

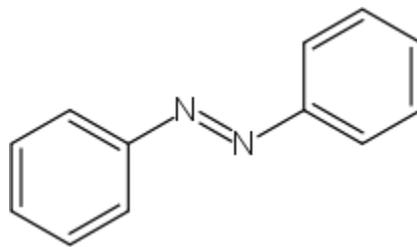


Figure I.1: Structure de base des colorants Azoïques [7].

➤ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [8]

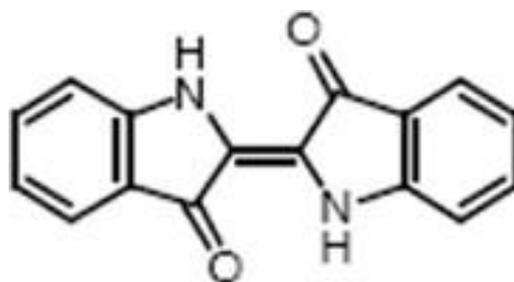


Figure I.2: Structure des colorants indigoïdes [8].

➤ **Les colorants anthraquinoniques :**

Les colorants anthraquinoniques d'un point de vue commercial, sont les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale est dérivée de l'anthracène (figure I.3) dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [9].

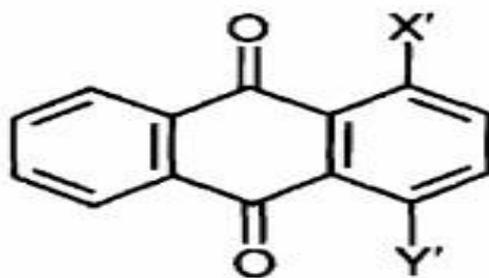


Figure I.3: Structure d'anthraquinoniques [9].

➤ **Les colorants phtalocyanines**

Une structure complexe possédant un atome métallique central (figure I.4). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...etc) [10].

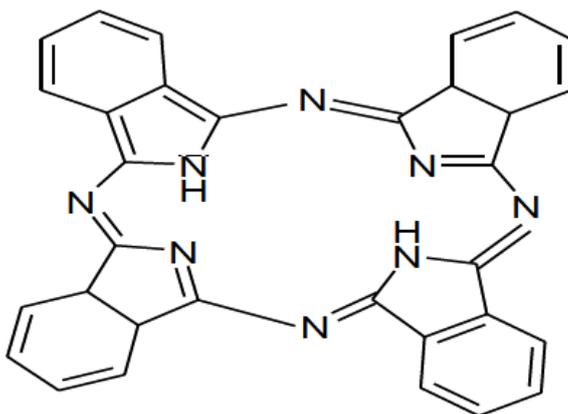


Figure I.4: Structure de la phtalocyanine [10].

➤ **Les colorants xanthines**

C'est colorants dont leur composition constitue les dérivés de la fluorescéine halogénée (figure I.5), ils sont caractérisés par une intense fluorescence et utilisés comme de bons marqueurs

d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [11].

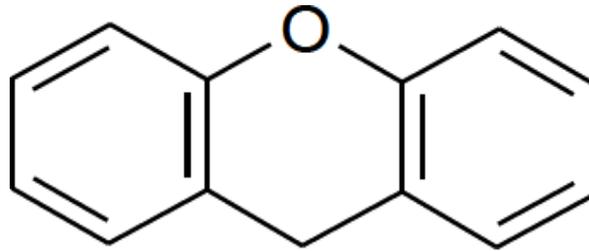


Figure I.5: Structure du xanthine [11].

➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Actuellement, ils sont beaucoup plus utilisés, grâce à leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (figure I.6) caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle) [12].

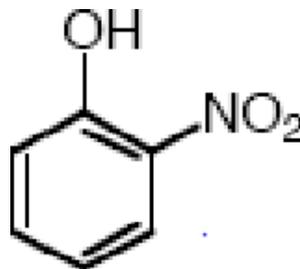


Figure I.6: formule d'un colorant nitré [12].

I.1.2.2 Classification tinctoriale :

Cette classification est basée sur la nature de la liaison qui peut être de type ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. Elle qualifie la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de sa fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales qui se différencient par leurs groupements auxochromes [13]. Dans le **tableau I-1**, on représente les colorants distinctifs utilisés dans l'industrie textile.

Classe de colorant	Description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersés	non hydrosolubles
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insolubles dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexes chimiquement

Tableau I.1: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile. [13]

➤ **Colorants acides ou anioniques :**

Ils sont appelés ainsi à cause de leur aptitude à teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates (**figure I.7**) [14].

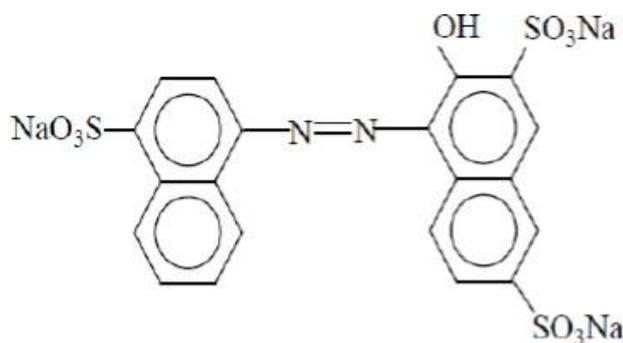


Figure I.7: Structure de colorant acide [14].

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des colorants porteurs d'ions positifs, reconnus pour leurs nuances brillantes.

Ils sont sous forme de sels d'amines organiques (figure I.8), ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se créent entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Aussi connus par leur affinité directe pour la laine et la soie, ils peuvent être utilisés sur le coton. 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 [15].

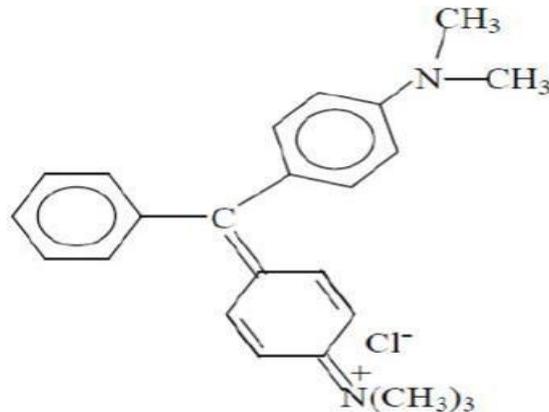


Figure I.8: Structure du colorant basique [15].

➤ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline, puis appliqués sur la fibre (figure I.9). La réoxydation in situ du colorant met fin à la teinture, sous une forme insoluble initiale. Les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [16].

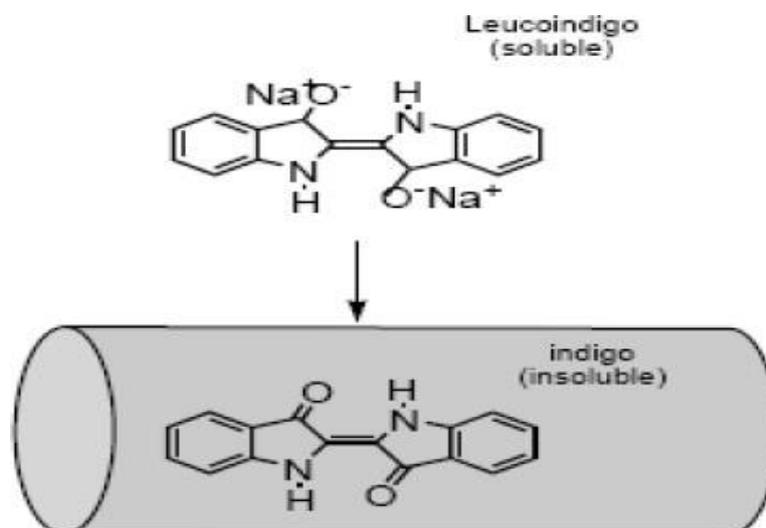


Figure I.9: schéma d'un colorant de cuve [16].

➤ Les colorants directs

Ces colorants se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (figure I.10). La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium) sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [27].

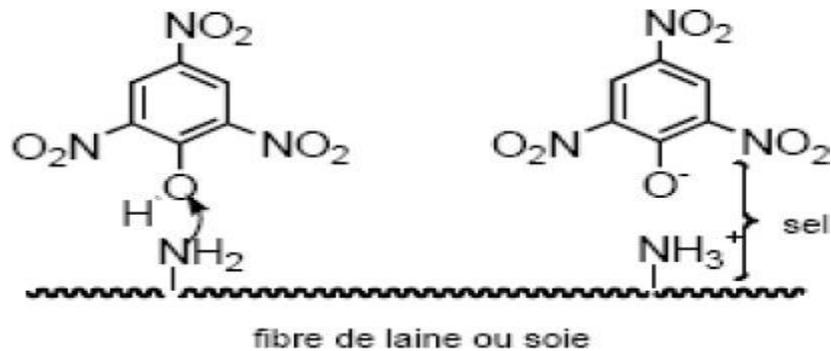


Figure I.10: Structure du colorant direct [17].

➤ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel (figure I.11) capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [18]. On distingue deux types :

- Colorants à complexe métallifère type 1.
- Colorants à complexe métallifère type 2.

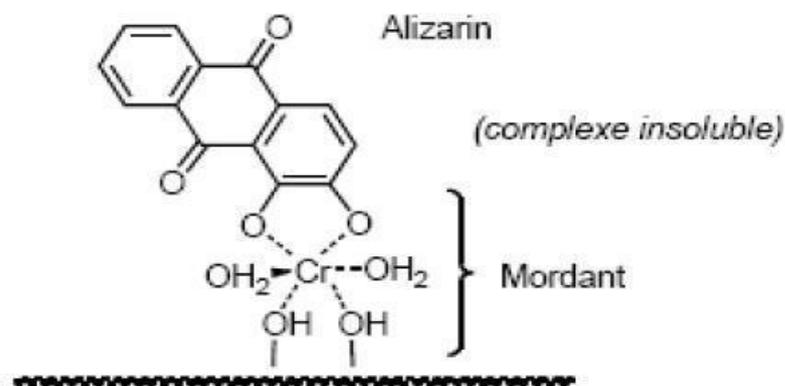


Figure I.11: Exemple de colorant à mordants [18].

➤ **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde. Ils sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester, sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétique [19].

I.1.2.3 Classification technique :

Ce sont des colorants utilisés dans l'industrie textile, suivant leur synthèse on peut les classer selon deux catégories :

➤ **Colorants naturels :**

Les termes de colorants naturels et teintures naturelles se référant à des colorants ou des à des dérivés de plantes, invertébrés, ou minéraux. La plupart des colorants naturels sont des colorants végétaux provenant de plantes (racines, baies, écorces, feuilles et bois) et d'autre source organique telle que les champignons et les lichens [20].

➤ **Colorants synthétiques :**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Il possède des groupements qui leur confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation [21].

I.1.3 Utilisation des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- matière plastique et élastomères : 100%
- cuirs fourrures : 3%
- l'industrie pharmaceutique
- l'industrie du bâtiment
- l'industrie cosmétique
- l'industrie agroalimentaire

I.1.4 Toxicité des colorants :

De nombreuses stations d'épurations des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets causent une toxicité à la fois sur la santé humaine et environnementale [22].

I.1.4.1 Toxicité sur la santé humaine :

Les rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- Action du vent
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques
- La chaîne alimentaire
- Génotoxiques
- Mutagènes
- L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque :
 - Cancers de la thyroïde
 - Des tumeurs des glandes surrénales
 - Des actions sur le système nerveux central
 - Augmentent la perméabilité intestinale.

I.1.4.2 Toxicité sur l'environnement :

Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans le milieu naturel. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. Dans ces conditions la dose létale (DL_{50}) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL_{50} signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [23].

Les données bibliographiques ont mentionné que: les algues peuvent être inhibées (à 35%) ou stimulées (à 65%) par les rejets d'effluents des industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A [23].

-Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.

-La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.

-Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.

-Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l.

-Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, les andolans.

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

I.2 Procédés de traitement des eaux :

Il existe de nombreux procédés physiques, chimiques et biologiques pour traiter et éliminer des colorants dans les effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [24].

I.2.1. Les procédés chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. On distingue deux procédés chimiques :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique
- Les procédés d'oxydation avancée.

I.2.1.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur [25].

- **Oxygène O_2** : Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- **L'ozone (O_3)** : est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène.

- **Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)** : Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisé avec ou sans catalyseur.

-

I.2.1.2. Procédé d'oxydation avancée (POA) :

Les POAs regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [26].

-Procédé d'oxydation avancée chimique : Réaction de Fenton

Il est possible d'utiliser le réactif de fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées. Il n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux, et constitue ainsi un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [27].

- Procédés d'oxydation avancée électrochimique :

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [28].

-Procédés d'oxydation avancée photochimique :

La photo dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [29].

I.2.2.Le procédé biologique

I.2.2.1 Les procédés d'épuration par voie biologique :

Le traitement biologique est une méthode qui est basé sur la biotransformation microbienne des colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO₂) et à la formation de molécules d'eau(H₂O), comme produits de traitement, soit à

une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la D.B.O (Demande biologique en oxygène) et la D.C.O (Demande chimique en oxygène). Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation : aérobie et anaérobie [30].

-Traitement aérobie

C'est un traitement biologique usant de micro-organismes, en présence de l'oxygène, des réacteurs dits à lits bactériens utilisés à cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie des eaux est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Notons cependant que des colorants tels que azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [31].

-Traitement anaérobie :

En l'absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé est d'une grande efficacité dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux, permet de produire des quantités importantes de méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage et l'éclairage. Des études ont montrés que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants, mais de la formation des composés intermédiaires plus toxiques [32].

I.2.3.Procédés physico-chimiques :

I.2.3.1. Filtration sur membrane

C'est une filtration où on utilise une membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. En ce qui concerne le traitement des bains de

teinture, la nono filtration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux, tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une membrane écran [33].

I.2.3.2. Adsorption sur charbon actif :

L'adsorption est un procédé des polluants organiques ou minéraux présents dans les effluents aussi bien liquide que gazeux. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas les fixer. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés pour l'élimination des colorants, à cause de sa capacité d'adsorption plus élevée. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que transférer la pollution de l'état fluide à l'état solide [34]. De plus, ces techniques, non destructive, nécessitent des opérations postérieures et onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

I.2.3.3. L'échange d'ions :

Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants.

I.2.3.4. Coagulation-floculation :

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer » [35]. La coagulation /floculation est souvent utilisée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile, pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant, qui va former des floccs avec les polluants organiques (figure I.12). Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [36].

Ce sont des processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques, en espèces plus visibles et séparables. Cette méthode ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants, pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais ils sont totalement inefficaces vis à vis de la réutilisation ou la régénération de quantités de boue importantes [37].

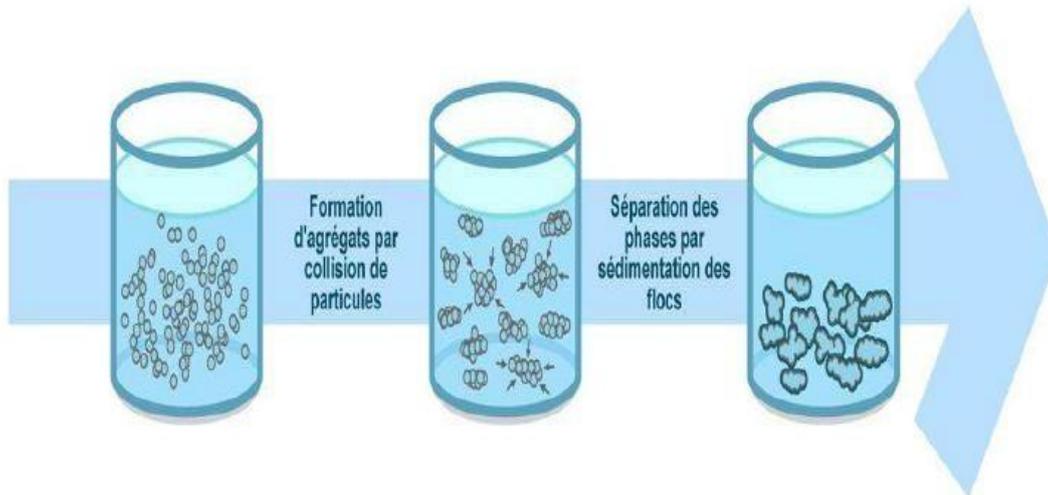


Figure I.12 : schéma décrivant le processus de coagulation-floculation [37].

I.2.4. Rôle de la coagulation-floculation :

Les procédés de coagulation-floculation facilitent l'élimination des MES et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes, dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation et filtration. La coagulation consiste à la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. On utilise, pour ce faire, des réactifs chimiques nommés coagulants le plus souvent chargés positivement [38].

La floculation permet l'élimination par agglomération de ces particules déchargées en microflocs, puis en flocons volumineux facilement décantables. Cette étape peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif dit « flocculant ».

En traitement des eaux, la coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules en suspension par les procédés de décantation et de filtration. Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en larges et denses agrégats. Ils se déroulent en deux étapes principales à savoir la déstabilisation des particules et la cohésion des particules déstabilisées pour former des agrégats volumineux. La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physicochimiques. La séparation par décantation et filtration met en jeu des phénomènes essentiellement physiques [39].

I.2.5. Potentiel électrocinétique et potentiel Zêta:

Le potentiel électrostatique diminue à mesure où l'on s'éloigne de la particule. Le potentiel zêta se situe à la limite extérieure de la couche liée. C'est ce potentiel qui persiste lorsque la particule se déplace. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules ayant un potentiel zêta

négatif se déplacent en direction de l'électrode positive. Le potentiel Zeta est important car il définit le comportement électrocinétique des particules positives. D'où leur stabilité dans la solution, par l'annulation du potentiel zêta qui constitue l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leurs agglomérations [40].

I.2.6. Phénomène de coagulation :

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les unes des autres et par conséquent à les stabiliser dans la solution. Le but principal de coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération. On peut obtenir cette déstabilisation par :

- a) compression de la double couche
- b) adsorption et neutralisation de la charge
- c) emprisonnement des particules dans un précipité
- d) adsorption et pontage.

I.2.6.1 Compression de la double couche :

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leur couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion (figure I.13). Pour vaincre cette force on ajoute un électrolyte qui crée au sein de l'eau une couche ionique plus élevée, qui va contribuer à faire diminuer l'épaisseur de la double couche électrique [41].

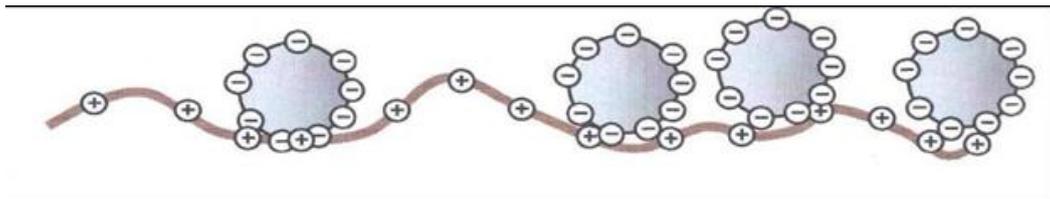


Figure I.13 : Compression de la double couche [41].

I.2.6.2 Adsorption et neutralisation de la charge :

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par compensation de l'excédent de charge sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, peut résulter en une adsorption trop importante de cations, et inverser ainsi la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi mieux éliminées [42].

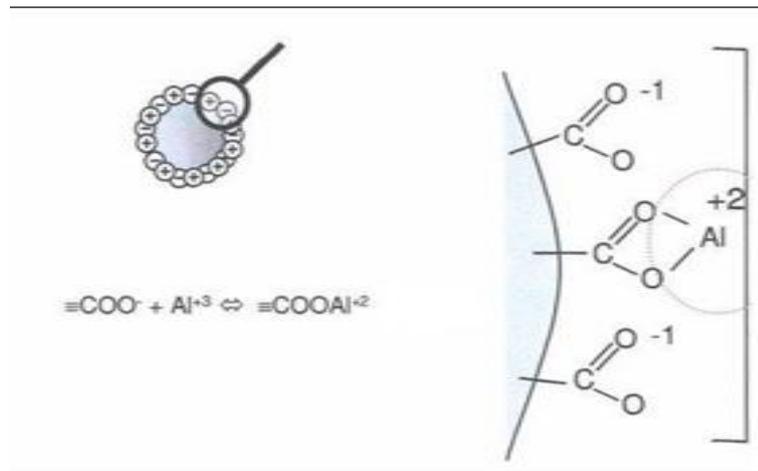


Figure I.14 : Représentation schématique de neutralisation des charges [42].

I.2.6.3 Emprisonnement des particules dans un précipité :

Pour la déstabilisation des particules colloïdales, on peut en outre les emprisonner lorsqu'on ajoute en quantité suffisante des coagulants, on obtient un précipité appelé floc (figure I.15). Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, le floc constitué de molécule, possède habituellement une charge positive.

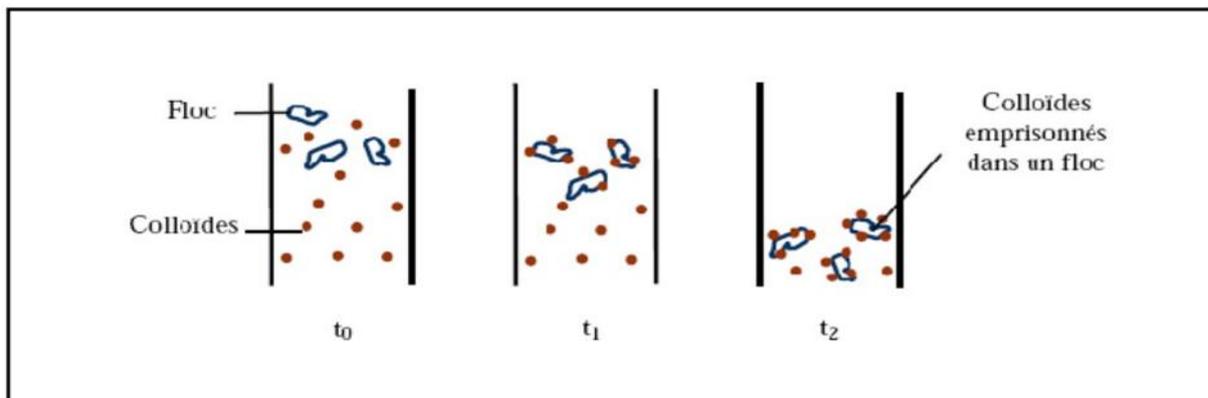


Figure I.15 : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation [43].

La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation d'un précipité. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation de flocs; ce phénomène peut entraîner une relation inverse entre la turbidité et la quantité de coagulant nécessaire [44]. Ce qui représente un avantage pour la clarification de l'eau traitée.

I.2.6.4 Adsorption et pontage :

Dans quelques cas, on a obtenu le traitement le plus économique en utilisant un polymère anionique, lorsque les particules étaient chargées négativement. Ce phénomène est expliqué à

l'aide de la théorie électrique. Dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par « pontage » des polymères. On dit alors que les molécules polymères forment des « ponts » entre les particules colloïdales (Figure I.16) [45].

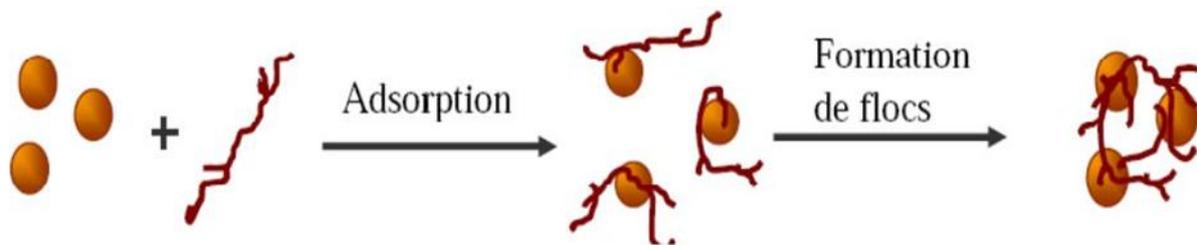


Figure I.16 : Adsorption et pontage avec un polymère [45].

I.2.6.5 Coagulants utilisés :

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont : le sulfate d'alumine hydraté, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium, NaAlO_2 , le chlorure d'aluminium, AlCl_3 , le chlorure ferrique, FeCl_3 , le sulfate ferrique, $\text{Fe}(\text{SO}_4)$, le sulfate ferreux, FeSO_4 , le sulfate de cuivre, CuSO_4 , et les poly électrolytes [46].

Mais en général, les réactifs utilisés pour la purification des eaux sont les sels d'aluminium et de fer. On a longtemps pensé que ces sels libéraient des cations trivalents, Al^{3+} et Fe^{3+} , qui neutralisent la force de répulsion entre les particules colloïdales [47].

I.2.6.6 Choix du coagulant :

Les critères de choix d'un coagulant sont nombreux. Son efficacité à réduire la couleur, la turbidité et les quantités de matières organiques présentes dans l'eau, la température de l'eau, les caractéristiques des eaux brutes, le coût des réactifs et de l'opération. On ne peut, néanmoins, négliger les effets secondaires, comme les pertes coagulants Fe^{3+} et Al^{3+} au cours du traitement. Le traitement d'eau chargée en matières organiques exige du sulfate ferrique, tandis que les coagulants à base de sel d'aluminium permettent d'obtenir une eau traitée de très faible turbidité. La vérification de la dose de coagulant à mettre en œuvre passe par la méthode (figure I.17) des essais au JAR-TEST [48].

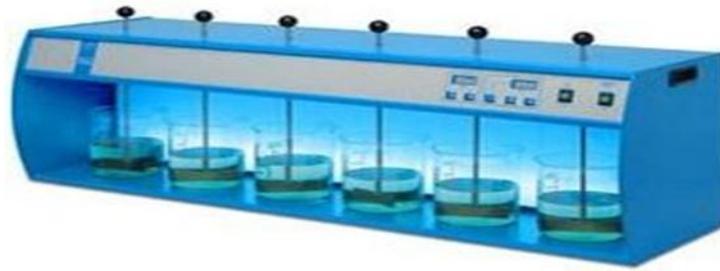


Figure I.17: Photo montrant un appareil de Jar test [49].

I.2.6.7 Dimensionnement d'une coagulation-floculation

Le dimensionnement de ce type d'installation prend en compte la quantité de réactif ainsi que la vitesse d'agitation des solutions dans les bacs destinés à recevoir les volumes d'eau à traiter. Un essai au laboratoire permet, par un dosage et une vitesse d'agitation différente sur plusieurs béchers, de déterminer quels sont les paramètres, la quantité de réactifs, la vitesse d'agitation et le temps, qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide, les floc les plus gros et les mieux décantés [49].

I.2.7 Phénomène de floculation :

La floculation est l'agrégation des particules déjà déstabilisées par collision les unes contre les autres. Ce qui conduit à la croissance en taille du floc et à la diminution en nombre des particules en solution. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité de contact des particules, lesquelles sont provoquées par un mécanisme cinétique par différence de vitesse entre ces particules [50].

I.2.7.1 Floculation péri cinétique :

Durant ce type de floculation, le mouvement des particules est fonction de la température de l'eau. Au cours du processus de floculation, le mouvement Brownien a de moins en moins d'effet sur le mouvement des particules dont la taille augmente progressivement [51].

I.2.7.2 Floculation ortho-cinétique :

Ce type de floculation est fonction de l'énergie dissipée dans le fluide. L'agitation facilite l'agrégation, en augmentant la probabilité des collisions entre les particules [52].

I.3 La zéolite et le kieselguhr

I.3.1 La zéolite :

I.3.1.1 Origine et historique :

Le mot zéolite vient du Grec zéo (qui signifie littéralement « je bous ») et lithos (pierre) ; cette dénomination est à mettre au compte du minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt, qui l'emploie dès 1756. Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux naturelle ou synthétique, elles ont une structure microporeuse de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dont les tétraédres sont liés à leurs coins pour former des canaux et cages [53].

En 1860, st. Clair Deville établit la première synthèse hydrothermale de la zéolite. Au milieu des années 1930, on commença à trouver des ouvrages qui décrivent les procédures d'échanges d'ions, les propriétés d'adsorption, de tamisage moléculaire, et les propriétés structurales des zéolites minérales naturelles et synthétiques. Pendant cette période et jusqu'aux années quarante, Barrer commença un travail innovant sur l'adsorption et la synthèse de zéolite. Il établit en 1945 la première classification fondée sur la taille moléculaire des zéolites connues à l'époque et présenta en 1948 la première synthèse de zéolite y compris la synthèse d'une mordenite analogue de la naturelle [54].



Figure I.18 : zéolite naturelle [55].

I.3.1.2. Composition et Structure :

Une caractéristique fondamentale de toutes les zéolites se manifeste par leurs structures poreuses, et par leurs grandes surfaces internes. Elles sont donc très convenables pour les utiliser dans le domaine d'adsorption, par exemple, la déshydratation des gaz et pour des utilisations plus particulières, ces matériaux ont été synthétiquement fabriqués [56].

La charge négative sur le réseau est neutralisée par la charge positive des cations généralement des ions de métaux alcalins-terreux (M^+) situés à l'intérieur des pores du matériau. La composition des zéolites peut être représentée par la formule générale :

$M_x / n [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] zH_2O$ où n est la valence du cation M , $x + y$ le nombre totale de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- et z est le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire [57].

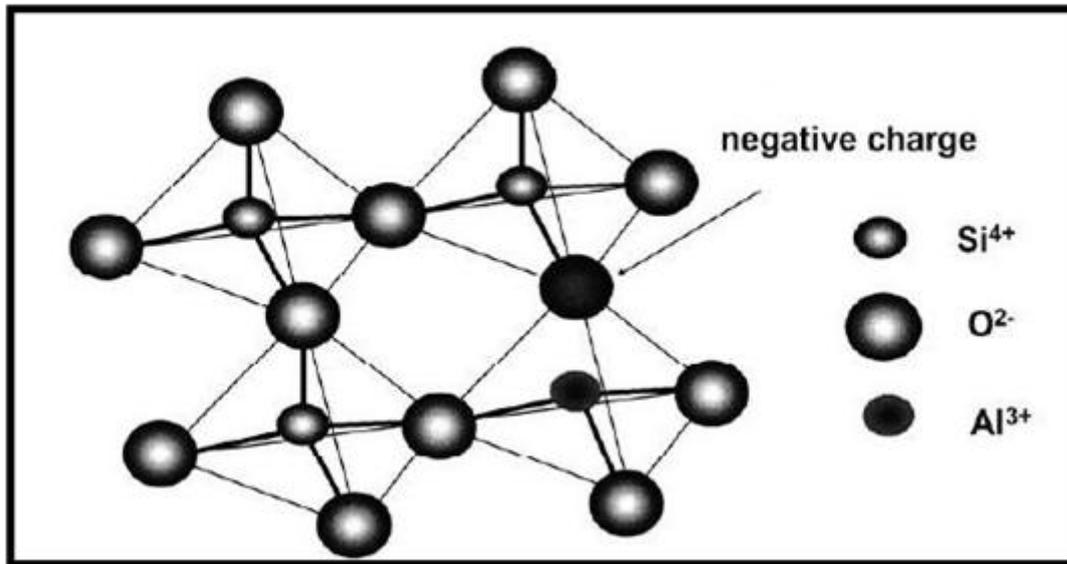


Figure I.19 : Structure de la zéolite [57].

I.3.1.3 .Types des zéolites :

Plus de 150 zéolites synthétiques et 40 zéolites d'origine naturelle sont connues.

*Zéolites naturelles

Il y'a plus de 40 zéolites recensées dans le monde. Les zéolites naturelles ont été utilisées assez largement dans de nombreux domaines de la construction de pierre, ciment, pozzolane, charge pour papier...etc. Elles sont également intensivement étudiées pour leur applicabilité dans la suppression des polluants, tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un cout faible. Les zéolites naturelles sont plus applicables lorsqu'il n'y a pas de besoins énormes et moins d'exigences de qualité mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolites synthétisées [58].

*Zéolithes artificiel ou synthétisées :

Les zéolites synthétiques sont principalement obtenues par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel, à des pH basiques ou proches de la neutralité respectivement en présence

de l'ion OH^- ou F comme minéralisateur à des températures comprises entre 60 et 200°C. Ce mélange réactionnel appelé « gel » contient : une source de silice, une source d'alumine (dans le cas des zéolites aluminosiliciques), l'agent minéralisateur (OH^- ou F) et des cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Dans la majorité des cas, la synthèse des zéolites nécessite aussi la présence de structurants organiques [59].

I.3.2. Le kieselguhr :

La diatomite ou terre de diatomée aussi appelée kieselguhr, c'est une roche sédimentaire siliceuse, poreuse et friable formée entièrement ou presque de « squelettes » de diatomées. Les diatomées. Elles sont très anciennes puisque les premières diatomées fossiles datent du Crétacé (120 millions d'années) [60]. Les diatomées sont des cellules eucaryotes enchâssées dans une paroi de silice hydratée (le frustule) qui se compose de deux unités imbriquées : l'épivalve et l'hypovalve. Ces deux valves sont reliées par des ceintures connectives, constituées de fines bandes siliceuses. Les recherches ont clairement montré qu'une application de silicium pouvait contribuer de manière significative à la réduction des dommages causés par les parasites et les maladies [61].

I.3.2.1. Biologie des diatomées (Bacillariophycées) :

Les diatomées sont membres de l'embranchement des algues brunes (chromophytes). Ces micro-algues unicellulaires, dont la taille varie de quelques μm à plus de 500 μm pour les plus grandes, constituent la majeure partie du phytoplancton lacustre et marin. Les diatomées sont omniprésentes, depuis le début du Jurassique, elles colonisent divers types de substrats dans des conditions et des milieux très différents, des eaux pures aux plus polluées [62].

I.3.2.2. Structure cellulaire :

Les diatomées sont caractérisées par la présence d'une paroi très différenciée autour de la cellule, cette paroi externe est formée de deux valves emboîtées reliées entre elles par des ceintures connectives (l'épicingulum et l'hypocingulum). Les diatomées produisent des substances extracellulaires polymériques qui peuvent s'organiser en tubes, pédoncules, fibrilles ou former une enveloppe adhésive autour du frustule. Ces substances sont considérées comme étant en grande partie responsables du succès biologique des diatomées, jouant un rôle dans leur mobilité, leur adhésion au substrat, dans la formation des colonies et contre la dessiccation [63].

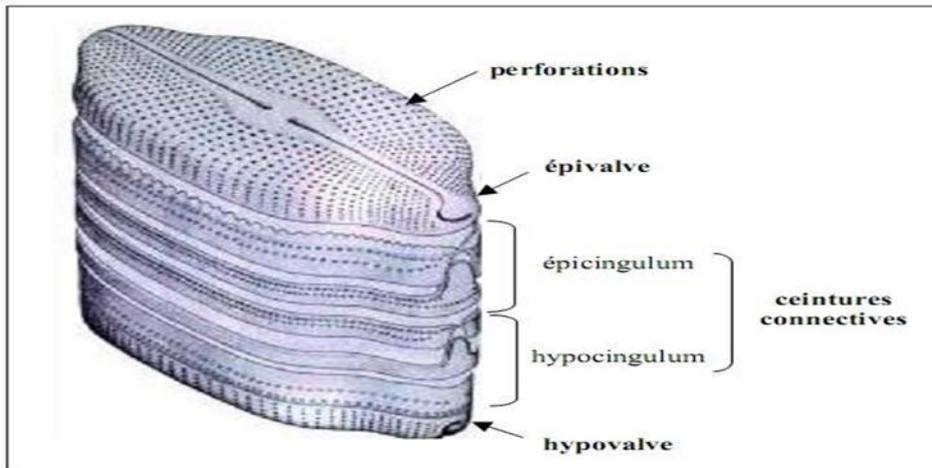


Figure I.20 : Structure du frustule d'une diatomée [64].

I.3.2.3. Domaines d'utilisation de la diatomite :

Selon meradi, le kieselguhr est utilisé dans les domaines suivants :

- Pour la filtration des huiles végétales et minérale, les de fruits et les eaux industrielles.
- Pour la fabrication de peintures, pesticides et comme charge dans de nombreux autres produits.
- Pour l'industrie d'isolation (très faible conductibilité thermique).
- Pour filtrer diverses boissons alcoolisées, le sucre, l'huile, des produits chimiques organiques /inorganiques et de l'eau [65].

I.3.3. Principaux facteurs influant sur la zéolite et le kieselguhr :

Certains paramètres comme la température, l'ajout de germes, l'agitation, l'influence du pH, les agents structurants, le vieillissement, la nature des réactifs et la composition du mélange [66].

I.4 La méthodologie des plans d'expérience :

I.4.1. Aperçu historique :

Les plans d'expériences ne sont pas une découverte récente. La construction industrielle du Japon a permis aux méthodes statistiques développées entre le 18^e et le 20^e Siècle, de jouer un rôle essentiel dans l'étude et l'optimisation de produits ou procédés. Les brillants succès des Japonaise ont incité les entreprises européennes et américaines à considérer l'application des statistiques dans leurs activités de production. Ces outils polyvalents permettent des interventions rapides et structurées sur les processus. On peut désormais améliorer produits et procédés sans connaître toutes les lois physiques et chimiques du phénomène étudié.

Depuis quelques années, on s'est aperçu que la qualité d'un produit dépendait principalement de la conception de ce produit ou plus précisément de la connaissance parfaite de cette conception, plutôt que produit fini lui-même. En effet, connaître sur le bout des doigts

l'élaboration d'un produit permet de prévoir son évolution au cours du temps en fonction des paramètres influents, qu'ils soient internes ou externes [67].

I.4.2. Présentation des plans d'expériences :

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est Fisher, qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du docteur Taguchi. Il a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieux industriels au Japon dans les années 1960. Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités [67].

I.4.3. Les plans pour surfaces de réponses :

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Pour deux facteurs, on a :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e$$

Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum.

La théorie développée au cours de la première partie de ce travail s'applique à ces plans. A la fin des essais, on a un système d'équations dont les coefficients sont obtenus grâce à la relation :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}$$

Il existe plusieurs types de plans du second degré dont les principaux sont décrits ci-dessous [68].

I.4.3.1. Les plans composites :

Il est constitué de trois parties :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux.
- Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude.
- Des points axiaux. Ces points expérimentaux situés sur les axes de chacun des facteurs.

I.4.3.2. Les plans de Doehlert :

La caractéristique principale des plans de Doehlert est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental [69].

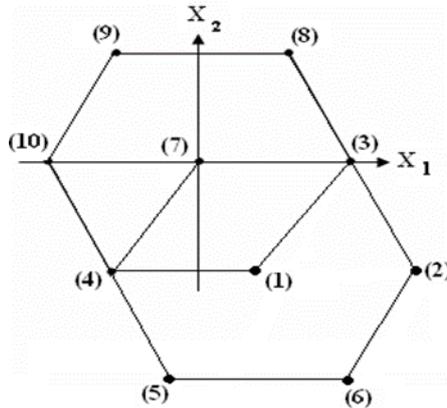


Figure I.21 : Plan de Doehlert [69].

La figure (I.20) est un exemple de la disposition des points pour un plan à deux facteur (essais 1 à 7). Ils forment un hexagone régulier. Ce type de plans existe pour un nombre quelconque de facteurs.

I.4.3.3. Les plans de Box-Behnken :

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs [69].

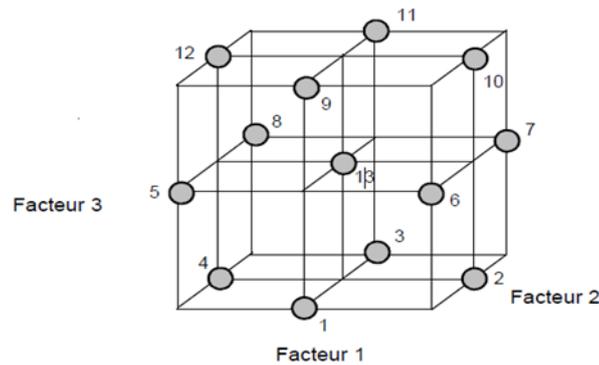


Figure I.22 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs [69].

La matrice du Tableau ci-dessus indique douze essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points centre.

Tableau I.2 : Plan de Box- Behnken pour 3 facteurs [69].

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	0	- 1	- 1
2	+ 1	0	- 1
3	0	+ 1	- 1
4	- 1	0	- 1
5	- 1	- 1	0
6	+ 1	- 1	0
7	+ 1	+ 1	0
8	- 1	+ 1	0
9	0	- 1	+ 1
10	+ 1	0	+ 1
11	0	+ 1	+ 1
12	- 1	0	+ 1
13	0	0	0

I.4.3.4. Tables de taguchi :

Les tables de taguchi sont des plans de Plackett et Burman dans lesquels on a remplacé +1 par 1 et -1 par 2. Les noms des plans ont également été traduits. Le plan 2^3 est la table L8 et le plan 2^4 est table L16. Le plan à 12 essais est appelé table L12. A l'origine, ces plans étaient utilisés avec un modèle sans interaction. Aujourd'hui, certaines personnes leur appliquent les résultats et les principes de la théorie classique. Ces plans sont très prisés dans le domaine de la qualité [70].

Chapitre II : Méthodes et Matériels

Introduction :

L'objectif de cette partie est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés lors de notre étude, appliqués à deux matières premières naturelles choisies d'origine algérienne, le kieselguhr et la zéolite. Ces derniers sont pris en tant que coagulant et flocculant à la fois, pour l'élimination d'un colorant alimentaire, la tartrazine par le procédé de coagulation-floculation. On exposera la méthodologie des plans d'expérience mise au point, qui s'appuie sur deux types de plans d'expérience, le plan de surface Box-Behnken et le plan factoriel fractionnaire pour optimiser le taux d'élimination du colorant, qui représente la réponse sous l'influence de plusieurs facteurs principaux ; la concentration du colorant, la masse du coagulant (kieselguhr ou zéolite), le pH, le temps global (coagulation-floculation). Le suivi quantitatif du procès est réalisé par spectrophotométrie UV-visible.

La caractérisation physico-chimique des matières premières et du colorant est faite par deux techniques : la diffraction de rayon X (DRX) et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

II.1 Matières premières et matériels utilisés :

II.1.1 Matières premières :

II.1.1.1 Kieselguhr

L'échantillon de kieselguhr a été fourni par la société d'exploitation minière de Beni Mansour (W. Bejaia, Algérie), extrait de la mine de TAHALI de Sidi bel Abbes (Algérie).

II.1.1.2 Zéolite

L'échantillon de zéolite brute (Fig.II.1) a été prélevé du minerai de Tinebdar (Sidi Aich, W. Bejaia, Algérie).



Figure XIII .1: Photo montrant au centre un échantillon de zéolite prélevé.

II.1.1.3 Colorant (Tartrazine, E 102)

Le colorant alimentaire E102 (Tartrazine) a été fourni par la société PREVOLAB (El Kseur, W. Bejaia).

La tartrazine est un colorant alimentaire de synthèse de la famille des colorants mono azoïques, il se présente sous forme de poudre de couleur jaune ou orange hydrosoluble ou directement en solution, il est utilisé comme colorant dans plusieurs produits industriels comme les chips, la moutarde et les gâteaux. Ce dernier est un sel tri sodique de l'acide (sulfo-4-phénylazo-1)-4-(sulfo-4-phényl)-1 hydroxy-5 pyrazolecarboxilique-3 (Fig.II.2), connue sous le nom FD&C N°5 OU E102 en Europe [70]. Sa formule moléculaire chimique : $C_{16}H_9Na_3O_9S_2$,

Sa masse molaire : 534.36 g /mol.

Solubilité : 350°C

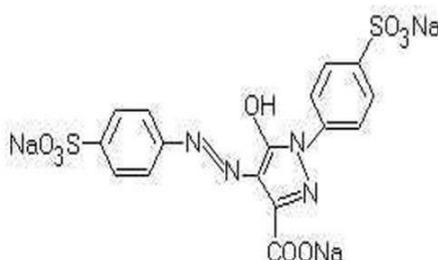


Figure XIII .2:: Structure chimique de la tartrazine [70].

Le tartrazine est soupçonné de provoquer l'hyperactivité et l'asthme chez les enfants, certains pays scandinaves interdisent de l'utiliser dans la consommation alimentaire, mais E102 reste autorisé dans quelques pays [71].

II.1.2 Matériels et verrerie utilisés :

- Spectrophotomètre UV-visible
- Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier
- Diffractomètre de poudre
- pH-mètre avec cellule pH-métrique, solutions tampons de pH= 4 ; 7 ; 10.
- Jar test
- balance à 3 chiffres de ± 1 mg d'erreur
- Agitateur magnétique avec chauffage
- Etuve
- Burette graduée de 25 ml
- pipettes graduées et jaugées de 2, 5 et 10 ml

- Tube à essai de 25 ml.
- fioles jaugées de 50, 100, 250, 1000 et 3000 ml
- Erlenmeyers de 100, 250 et 500 ml.
- Béchers de 50, 100, 250, 400 et 1000 ml
- Eprouvettes graduées de 10, 25, 50, 100 et 250 ml.
- Entonnoirs
- barreaux magnétiques
- mortier avec pilon en porcelaine.
- spatules
- verres de montre
- UV cuvettes en plastique de l=1cm.
- Papier filtre
- Paraffine

Les réactifs essentiellement utilisés pour préparer des solutions à différents pH sont cités ainsi que leurs caractéristiques dans le tableau qui suit :

Réactif (Biochem)	Formule chimique	Pureté	densité
Acide chlorhydrique	HCl	37%	1,16
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	---

II.2 Analyse par spectroscopie UV-Visible :

II.2.1 Préparation des solutions du colorant (Tartrazine) :

II.2.1.1 Préparation de la solution mère de tartrazine à 100mg/L :

On prépare 50 ml d'une solution mère de Sin 102 (Tartrazine) à 100mg/L, par pesée d'une masse $m = 5\text{mg}$ de E102 pur. La prise d'essai est transférée dans une fiole de 50 ml, on dissout la prise d'essai au-dessous d'un entonnoir placé dans la fiole, on complète au trait de jauge avec l'eau distillée.

II.2.1.2 Préparation de la solution fille de tartrazine à 10mg/L :

On dilue la solution mère, en prélevant 5ml de la solution mère à 100mg/L dans une fiole de 50 ml. On complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour faire une solution de 10mg/L.

II.2.1.3 Spectres UV-Visible de Tartrazine à différents Ph :

On trace d'abord le spectre de l'étalon le plus concentré de tartrazine par balayage de la longueur d'onde entre 400 et 700 nm dans le domaine du visible (Figure II.3), pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du colorant, qui est de $\lambda_{\text{max}} = 422\text{nm}$, 426 nm,

400nm et de 428nm respectivement à pH = 10, 7, 5 et 4. On remarque que la bande d'absorption subit un léger déplacement bathochrome en passant du pH 10 au pH 7, et un déplacement hypsochrome en diminuant le pH à 5, puis un effet bathochrome plus important lorsque le pH est égal à 4. D'après l'allure des spectres, on constate que le colorant absorbe beaucoup plus à pH 5, suivi du pH 4 puis les intensités des bandes sont très proches pour les pH de 7 et 10.

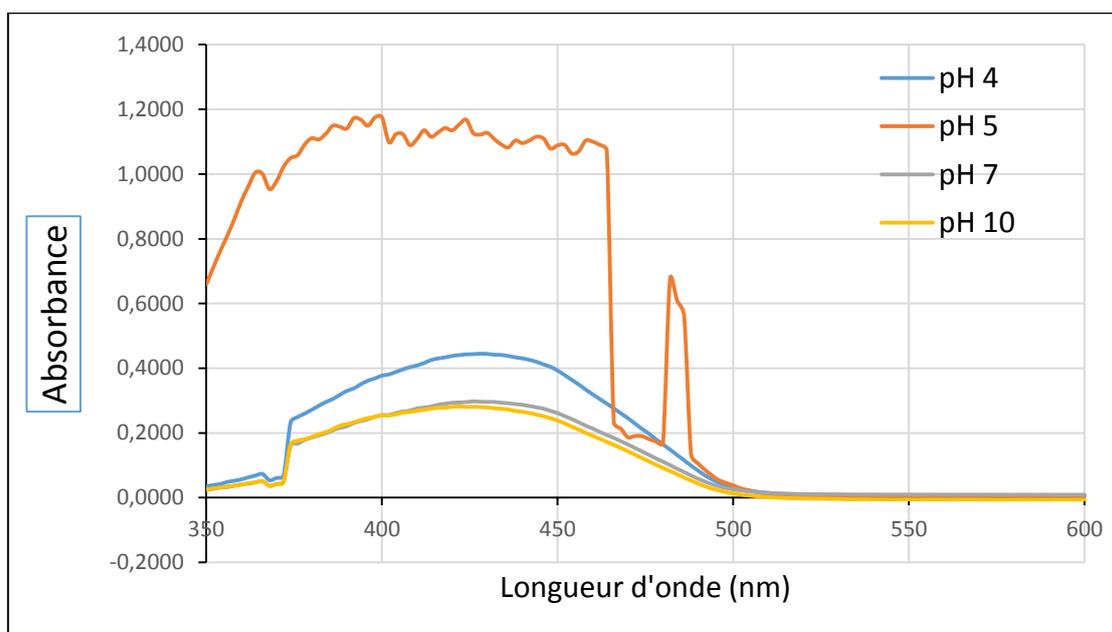


Figure II.3 : spectres d'absorption du colorant dans le visible en fonction du pH.

II.2.1.4 Courbes d'étalonnage de la Tartrazine à différents pH

a. pH=10 :

L'étalonnage à un pH=10 est réalisé selon les ajouts du tableau II.1, et les absorbances des solutions obtenues sont consignées dans le même tableau :

Tableau. II. 1 préparation des étalons et absorbances de la tartrazine à pH =10

	Blanc	1	2	3	4	5	6
Vp (ml)	0	0,5	1	2	4	8	10
Ve (ml)	10	9,5	9	8	6	2	0
C (mg/L)	0	0,5	1	2	4	8	10
Abs	0	0,0051	0,0127	0,0455	0,1	0,2024	0,2686

On trace par la suite la courbe d'étalonnage $A=f(C)$ à pH 10, en fixant la longueur d'onde à 422 nm (Fig.II.4).

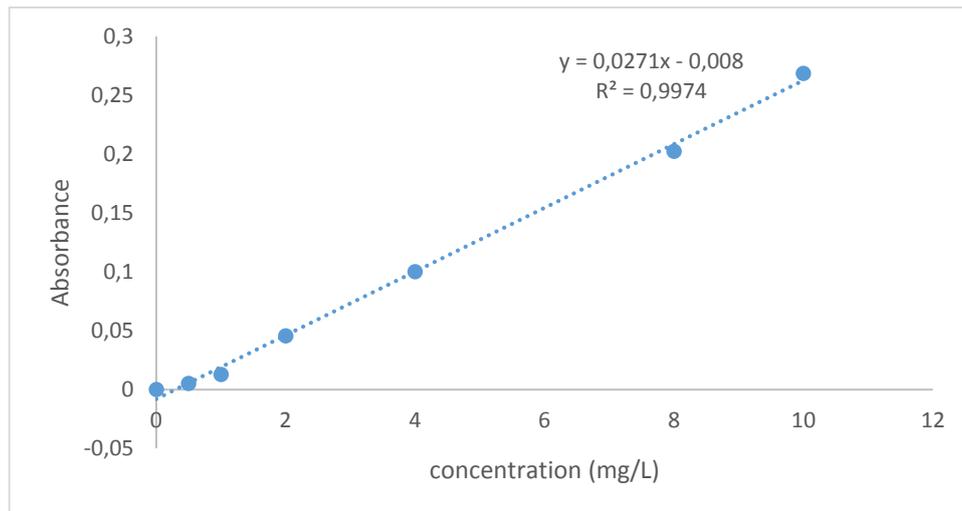


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage de tartrazine à pH=10

b. pH=7 :

La préparation des étalons à un pH=7 est réalisée selon les ajouts du tableau II.2, et les valeurs des absorbances sont comme suit :

Tableau II.2 : préparation des étalons et absorbances de la tartrazine à pH =7

	Blanc	1	2	3	4	5	6
Vp (ml)	0	0,5	1	2	4	8	10
Ve (ml)	10	9,5	9	8	6	2	0
C (mg/L)	0	0,5	1	2	4	8	10
Abs	0	0,0114	0,0244	0,0547	0,1121	0,2311	0,2848

On fixe la nouvelle longueur d'onde à 426 nm et on mesure les absorbances des étalons pour tracer la courbe d'étalonnage de la tartrazine à pH =7 (Fig.II.5).

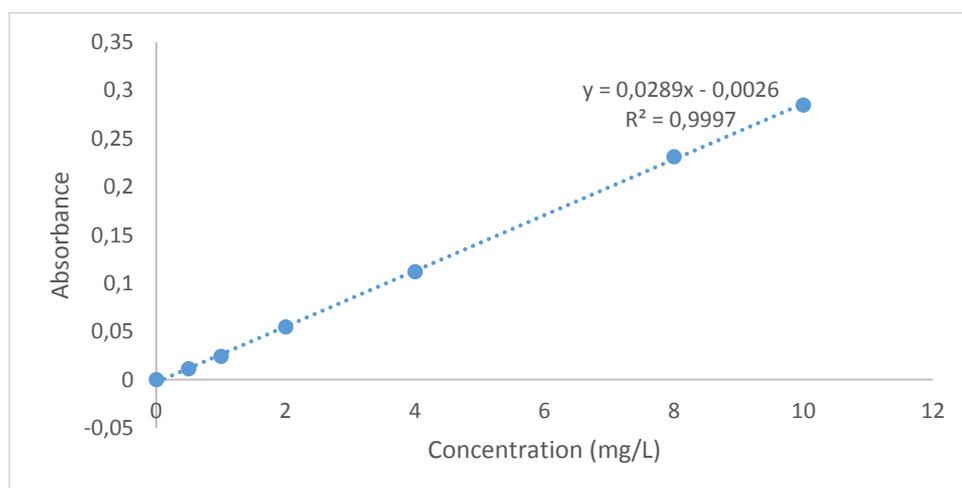


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de la tartrazine à pH=7

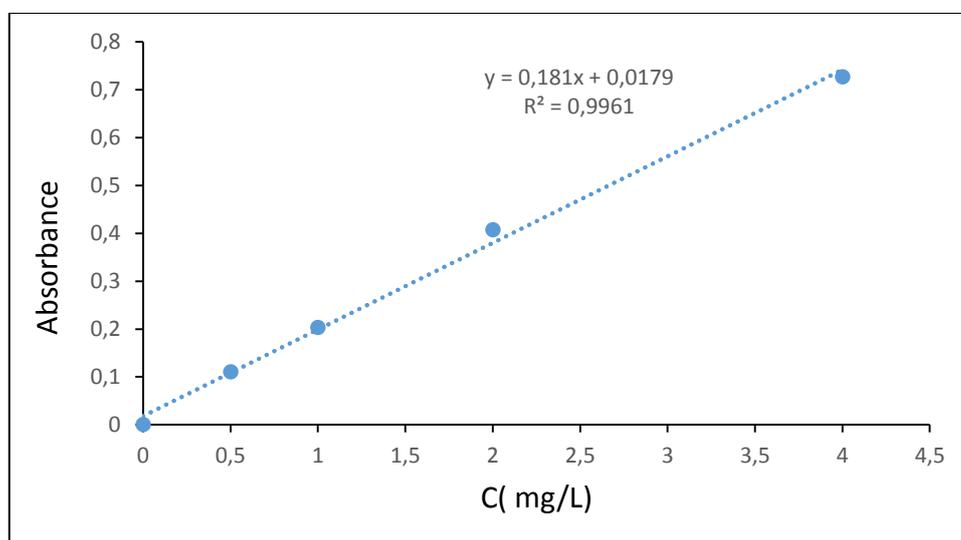
c. pH=5 :

Les mêmes étapes ont été suivies pour réaliser la préparation des solutions étalons du colorant à pH=5. Les valeurs des absorbances à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$ d'absorption du colorant à pH=5 sont représentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : préparation des étalons et absorbances de la tartrazine à pH =5.

Etalons	Blanc	1	2	3	4
Vp (ml)	0	0,5	1	2	4
Ve (ml)	10	9,5	9	8	6
C (mg/L)	0	0,5	1	2	4
Abs	0	0,11	0,2028	0,4070	0,7270

Ce qui nous a permis de tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$ à pH 5 de la Figure II.6.

**Figure II.6 :** Courbe d'étalonnage du colorant à pH=5.**d. pH=4 :**

Les étalons du colorants à pH=4 ont été préparés selon le même protocole, et les absorbances des solutions ont été mesurées à la nouvelle longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$. Les valeurs sont consignées dans le tableau II.4.

La courbe d'étalonnage du colorant au pH=4 est représentée dans la figure II.7.

Tableau II.4 : Préparation des étalons et absorbances de tartrazine à pH =4

	Blanc	1	2	3	4	5	6
Vp (ml)	0	0,5	1	2	4	8	10
Ve (ml)	10	9,5	9	8	6	2	0
C (mg/L)	0	0,5	1	2	4	8	10
Abs	0	0,027	0,0479	0,0920	0,1778	0,3567	0,4471

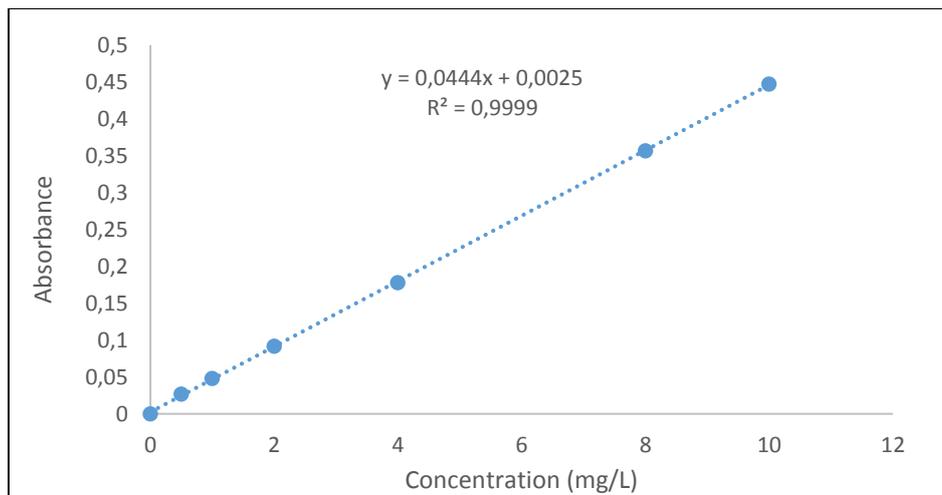


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage du colorant à pH=4.

II.3 Plans d'expériences appliqués aux deux coagulants (kieselguhr, zéolite) :

II.3.1 Plan de Box-Behnken :

Dans ce plan on aura 4 facteurs et 27 essais.

Les 4 facteurs sont :

- ❖ La concentration du colorant (Ct)
- ❖ La masse en mg du coagulant ajouté (m)
- ❖ Le pH de la solution.
- ❖ Le temps global de la coagulation-floculation

Les variables codées sont X1= Ct ; X2= m ; X3= pH ; X4= t.

Le volume total des solutions de traitement est fixé à $V_{sol}=400\text{ml}$.

27 essais à faire à trois niveaux : -1 ; 0 ; +1.

Les valeurs réelles et codées des 4 facteurs sont rassemblés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : valeurs réelles et codées des 4 facteurs du plan Box-Behnken

Facteurs	X1=Ct	X2=m	X3=pH	X4=t
+1	25 mg/L	180 mg	10	45 min
0	15 mg/L	100 mg	7	30 min
-1	5 mg/L	20 mg	4	15 min

Dans le tableau II.6, nous avons présenté les 27 essais de la matrice du plan d'expérience Box-Behnken pour la coagulation –floculation, proposé par le programme MINITAB.

Tableau II.6 : La matrice des essais de coagulation-floculation de la tartrazine par plan d'expérience de Box-Behnken.

Essais	Variables réelles				Variables codées			
	X1=Ct	X2=m	X3=Ph	X4=t	X1	X2	X3	X4
1	15 mg/L	20	10	30	0	-1	1	0
2	5 mg/L	20	7	30	-1	-1	0	0
3	5 mg/L	180	7	30	-1	1	0	0
4	15 mg/L	100	7	30	0	0	0	0
5	25 mg/L	20	7	30	1	-1	0	0
6	15 mg/L	100	10	15	0	0	1	-1
7	15 mg/L	100	7	30	0	0	0	0
8	5 mg/L	100	4	30	-1	0	-1	0
9	25 mg/L	100	7	15	1	0	0	-1
10	5 mg/L	100	7	45	-1	0	0	1
11	25 mg/L	100	10	30	1	0	1	0
12	15 mg/L	100	4	45	0	0	-1	1
13	15 mg/L	180	7	15	0	1	0	-1
14	15 mg/L	20	7	45	0	-1	0	1
15	15 mg/L	100	10	45	0	0	1	1
16	15 mg/L	180	7	45	0	1	0	1
17	15 mg/L	20	4	30	0	-1	-1	0
18	25 mg/L	100	7	45	1	0	0	1
19	15 mg/L	100	7	30	0	0	0	0
20	25 mg/L	100	4	30	1	0	-1	0
21	15 mg/L	100	4	15	0	0	-1	-1
22	15 mg/L	180	4	30	0	1	-1	0
23	15 mg/L	180	10	30	0	1	1	0
24	15 mg/L	20	7	15	0	-1	0	-1
25	5 mg/L	100	7	15	-1	0	0	-1
26	25 mg/L	180	7	30	1	1	0	0
27	5 mg/L	100	10	30	-1	0	1	0

II.3.2 Plan Fractionnaire Factoriel :

Le plan Fractionnaire factoriel est utilisé dans le but d'optimiser les réponses données par le premier plan de Box-Behnken, en ciblant les principaux facteurs qui ont le plus d'influence sur le rendement d'élimination du colorant, et en limitant le domaine de variations des facteurs autour des valeurs optimales obtenues lors des précédents essais. Ainsi, on pourra diminuer le plus possible le nombre de facteurs et d'essais. Dans ce deuxième plan à 2 niveaux on aura seulement 3 facteurs et 8 essais, qui sont :

- ❖ La concentration du colorant (Ct)
- ❖ La masse du coagulant ajouté (m)
- ❖ Le pH
- ❖ Le temps est fixé (t=30 min)

Dans les tableaux II.7 et II.8 nous avons représenté les variables réelles et codées des facteurs respectivement pour le kieselguhr et pour la zéolite.

Tableau II.7 : variables réelles et codées pour le Kieselguhr.

Facteurs	X1=Ct	X2=m	X3=pH
+1	30 mg/L	20 mg	5
-1	15 mg/L	10 mg	4

Tableau II.8 : variables réelles et codées pour la Zéolite.

Facteurs	X1=Ct	X2=m	X3=pH
+1	30 mg/L	360 mg	7
-1	15 mg/L	180 mg	5

Les matrices des essais du plan factoriel fractionnaire à 3 facteurs et à 2 niveaux sont consignées dans les tableaux II.9 et II.10 respectivement pour le kieselguhr et la zéolite.

Tableau II.9 : La matrice des essais de coagulation-floculation de la tartrazine par plan d'expérience factoriel fractionnaire pour le Kieselguhr.

Essais	X1=Ct	X2=m	X3=pH	X1	X2	X3
1	15 mg/L	10 mg	5	-1	-1	1
2	30 mg/L	10 mg	4	1	-1	-1
3	15 mg/L	20 mg	4	-1	1	-1
4	30mg/L	20 mg	5	1	1	1

Tableau II.10 : La matrice des essais de coagulation-floculation de la tartrazine par plan d'expérience factoriel fractionnaire pour la Zéolite.

Essais	X1=Ct	X2=m	X3=pH	X1	X2	X3
1	15 mg/L	180 mg	7	-1	-1	1
2	30 mg/L	180 mg	5	1	-1	-1
3	15 mg/L	360 mg	5	-1	1	-1
4	30 mg/L	360 mg	7	1	1	1

II.3.3 Protocole expérimentale de la coagulation-floculation :

Le but de cette étude est d'obtenir les données optimales des facteurs principaux dans l'élimination du colorant dans l'eau. Pour cela, nous avons utilisé le JAR test, équipé de 6 agitateurs à pales et de 6 béciers permettant de lancer 6 expériences simultanées en réglant la vitesse d'agitation.

✓ *Phase de préparation des solutions d'essais :*

- D'abord on doit préparer 2,4 L de solution à pH bien défini (4, 5, 7 et 10) pour effectuer une série de 6 essais à la fois.
- L'ajustement du pH se fera par l'ajout de quelques gouttes de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N. Le contrôle du pH ajusté est réalisé au moyen d'un pH-mètre étalonné.
- Une solution mère de colorant à 1g/L est préparée au préalable dans une fiole de 100ml.
- Il faut déterminer le volume de cette solution du colorant à ajouter sachant que le volume total de la solution à traiter est de 400ml, on déduit donc le volume à prélever de la solution mère de tartrazine à 1g/L pour chaque concentration initiale Ct du colorant :
 - Pour Ct=5 mg/L, on doit prélever $V_p=2\text{ml}$
 - Pour Ct=15 mg/L, on prélèvera $V_p= 6\text{ml}$
 - Pour Ct=25 mg/L, il sera prélevé $V_p=10\text{ml}$
- Les prises d'essai sont transférées dans les différents béciers de 1L et on complète les différents volumes à 400ml avec l'eau distillée.

✓ *Lancement des essais de coagulation-floculation :*

Après la phase préparatoire, nous lançons la phase de coagulation à une vitesse de 90tr/min qui durera 1/3 du temps global pour la phase de coagulation. Après ce temps, nous abaissons la

vitesse d'agitation à 45tr/min qui durera 2/3 du temps global correspondant à l'étape de floculation

- A la fin de la floculation nous retirons les 6 bacs pour les laisser se décanter pendant 30 min, puis on filtre les solutions au-dessus d'un papier filtre disposé dans un entonnoir et placé dans un erlen de 500ml.

Les filtrats seront dosés par UV-visible pour déterminer les concentrations résiduelles du colorant.

II.4 Détermination du pH de charge nulle de la zéolite et du kieselguhr :

Le protocole expérimental est réalisé conformément aux travaux citées en référence [72].

II.4.1 Préparation de la solution de NaCl à 0.01M:

On doit préparer un volume de 50 ml de la solution de NaCl 0,01M, en appliquant les équations suivantes : Pour NaCl à 99,9%

$$C=n/v \text{ d'où } n=C*v$$

$$n = 0,01.50.10^{-3} \text{ et on aura } n = 50.10^{-5}$$

$$\text{et } n = m/M \text{ donc } m = n.M = 50.(10^{-5}).58,44$$

$$\text{D'où : } m = 0,02922\text{g}$$

Cette masse $m=0,02922\text{g}$ de NaCl sera dissoute dans une fiole de 50ml.

II.4.2 Préparation de la solution NaOH(0,1N) :

Cette solution va nous permettre d'ajuster le pH à une valeur de 8 et de 9 [72].

$$m = 0,1.40.0,05.(100/98)$$

$$m = 0,20\text{g}$$

Une prise d'essai de 0,20g de NaOH est dissoute dans une fiole de 50ml.

II.4.3 Préparation de la solution HCl (0,1N) :

Cette solution va nous aider à ajuster le pH à des valeurs inférieures à 7, pour avoir des pH: 3, 4, 5 et 6.

Pour les caractéristiques du réactif initial : Pourcentage massique de HCl : 36,5-38% ; Masse volumique : $1,19/\text{cm}^3$; $M= 36,46 \text{ g/mol}$, on doit effectuer les calculs suivants :

$$m = 0,1. 36,46. 0,1 = 0,3646\text{g de HCl pur}$$

37,25 g de HCl pur pour 100g de solution concentrée.

0,3646 g de HCl pur pour la masse m_c de la solution à préparer à 0.1N de HCl.

$$m_c = (0,3646.100) /37,25 \text{ d'où } m_c = 0,9788\text{g}$$

$$\text{Masse volumique} = m_c/V_c$$

$$\text{Donc } V_c = m_c/\text{masse volumique} = 0,9788/1,19$$

$V_c = 0,823$ ml

On doit prélever un volume de 0,823 de HCl et le transvaser dans une fiole de 100ml. On complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. [73]

II.4.4 Mise en œuvre expérimentale :

Le pH de charge nulle est défini comme étant le pH pour lequel la charge globale de cette molécule est nulle, autrement dit le pH pour laquelle la molécule est électriquement neutre.

Pour cela, on a choisi la méthode décrite par Ferro-Garcia et al. et Sontheimer et al. Citée par Barka [16].

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0,1N) ou de soude (0,1N) à 50 ml une solution de NaCl (0,01M).

Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y ajoute 0,2g du kieselguhr ou de zéolite.

L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures et on notera après le pH final.

On trace par la suite la courbe pH_{final} en fonction du pH_{initial} . Le point d'intersection de cette courbe avec la courbe de référence sans ajout de kieselguhr ou de zéolite, nous donne le point correspondant par projection sur l'axe des y, le pH de charge nulle pour chacune des deux matières testées.

II.5 Techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimiques :

II.5.1 Diffraction de rayon X (DRX):

Les rayons X sont cités en association avec les grands noms de chercheurs de la physique, tels que Max Von Laue, Bragg et aussi Röntgen. Ce dernier, est celui qui a découvert ce rayonnement électromagnétique en 1895, et beaucoup d'autres noms ont suivis les travaux de ces grands physiciens [74].

La diffraction de rayon X est une technique qui sert à identifier les phases cristallines, elle peut nous fournir des informations sur les dimensions de la maille unitaire et aussi à connaître la nature cristallographique et la composition du minerai et du matériau analysé.

II.5.1.1 Principe :

Max Von Laue, en 1912, a découvert que les substances cristallines agissent comme des réseaux de diffraction tridimensionnels, qui réfléchissent en diffractant une série de longueurs d'onde de rayon X, en fonction des espacements des plans dans un réseau cristallin [75]. La diffraction des rayons X est désormais une technique courante pour l'étude des structures cristallines et de l'espacement atomique.

La diffraction de rayon X est fondée sur l'interférence constructive de rayons X monochromatiques diffractés par un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un

tube cathodique, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour être concentrés, et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayon X incident

d : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indices de Miller

θ : L'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans

n : Un entier représentant l'ordre ou la position du plan dans la même famille des plans réticulaires.

II.5.1.2 Appareillage :

Les diffractomètres de rayon X se composent de trois éléments de base : un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X.

Les rayons X sont générés dans un tube cathodique en chauffant un filament pour produire des électrons. En accélérant ces derniers vers une cible, par l'application d'une tension, le matériau cible est bombardé avec des électrons, d'énergie suffisante pour déloger les électrons de la couche interne du matériau cible, et produire des spectres de rayons X caractéristiques du cristal. Ces spectres se composent de plusieurs éléments, les plus courants étant $K\alpha$ et $K\beta$. $K\alpha$ se compose, en partie de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. $K\alpha_1$ a une longueur d'onde légèrement plus courte et une intensité deux fois plus élevée que $K\alpha_2$. Les longueurs d'onde spécifiques sont caractéristiques du matériau cible (Cu, Fe, Mo, Cr). Un filtrage, par des feuilles ou des monochromes à cristaux, est nécessaire pour produire des rayons X monochromatiques nécessaires à la diffraction. $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont suffisamment proches en longueur d'onde pour qu'une moyenne pondérée des deux soit utilisée. Le cuivre est le matériau cible le plus courant pour la diffraction des monocristaux, avec un rayonnement $1,5418\text{\AA}$. Ces rayons X sont colmatés et dirigés sur l'échantillon. Lorsque l'échantillon et le détecteur tournent, l'intensité des rayons X réfléchis est enregistrée. Lorsque la géométrie des rayons X incidents qui frappent l'échantillon satisfait à l'équation de Bragg, une interférence constructive se produit et un pic d'intensité apparaît. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X et le convertit en un taux de comptage qui est ensuite transmis à un dispositif tel qu'une imprimante ou un écran d'ordinateur.

II.5.1.3 Champs d'applications :

La diffraction des rayons X est très largement utilisée pour l'identification de matériaux cristallins inconnus (par exemple, des minéraux, des composés inorganiques). La détermination

de solides inconnus est essentielle pour les études en géologie, en science environnementale, en science des matériaux, en ingénierie et en biologie.

D'autres applications incluent :

- La caractérisation des matériaux cristallins.
- L'identification de minéraux à grains fins tels que les argiles et les argiles à couches mixtes qui sont difficiles à déterminer par voie optique.
- La détermination des dimensions des cellules unitaires.
- La mesure de la pureté des échantillons.

Avec des techniques spécialisées, la XRD peut être utilisée pour :

- Déterminer les structures cristallines en utilisant l'affinement de Rietveld.
- Déterminer les quantités modales de minéraux (analyse quantitative).
- Effectuer des mesures texturales, telles que l'orientation des grains, dans un échantillon polycristallin.
- Caractériser des échantillons de films minces en :
 - Déterminant le décalage de réseau entre le film et le substrat et en déduisant les contraintes et les déformations.
 - Déterminer la densité des dislocations et la qualité du film par des mesures de la courbe de basculement.
 - Mesurer les super-réseaux dans les structures épitaxiales multicouches.
 - Déterminer l'épaisseur, la rugosité et la densité du film par des mesures de réflectivité des rayons X en incidence rasante.

II.5.1.4 Les atouts et les limites de la diffraction à rayon X :

-Les atouts :

- Technique puissante et rapide (< 20 min) pour l'identification d'un minéral inconnu.
- Dans la plupart des cas, elle permet une détermination minérale sans ambiguïté.
- Une préparation minimale de l'échantillon est nécessaire.
- Les unités de XRD sont largement disponibles.
- L'interprétation des données est relativement simple.

-Les limites :

- Les matériaux homogènes et monophasés sont les meilleurs pour l'identification d'un inconnu.
- Il faut avoir accès à un fichier de référence standard de composés inorganiques (espacements D, HKL).
- Nécessite des dixièmes de gramme de matériau qui doit être broyé en poudre.
- Pour les matériaux mélangés, la limite de détection est de ~ 2% de l'échantillon.
- Pour la détermination des cellules unitaires, l'indexation des modèles pour les systèmes cristallins non isométriques est compliquée.
- Une superposition des pics peut se produire et s'aggrave pour les "réflexions" à angle élevé.

II.5.2 Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) :

Dans cette étude, la spectrométrie Infrarouge est utilisée comme un outil d'analyse comme on l'a fait aussi avec la diffraction à rayon X.

La spectrométrie Infrarouge (IR-TF) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans les molécules.

II.5.2.1 Principe de la spectrométrie Infrarouge :

Pour les études infrarouges ou IR, on utilise le nombre d'onde qui définit le domaine de « fréquence » de la façon la plus souvent utilisée et que nous conserverons pour la suite de son étude de : 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} . L'observation des domaines de plus basses énergies est envisageable, notamment la plage 600 à 200 cm^{-1} , mais elle présente une complexité technique plus grande et elle n'est intéressante que pour les atomes lourds et donc souvent non utile en chimie organique et plus prisée en chimie inorganique.

Dans le domaine IR on distingue trois zones :

- Proche infrarouge : de 1 à 2,5 microns.
- Moyen infrarouge : de 2,5 à 25 microns.
- Lointain infrarouge : au-delà de 25 microns.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Caractérisation physicochimique :

III.1.1 DRX :

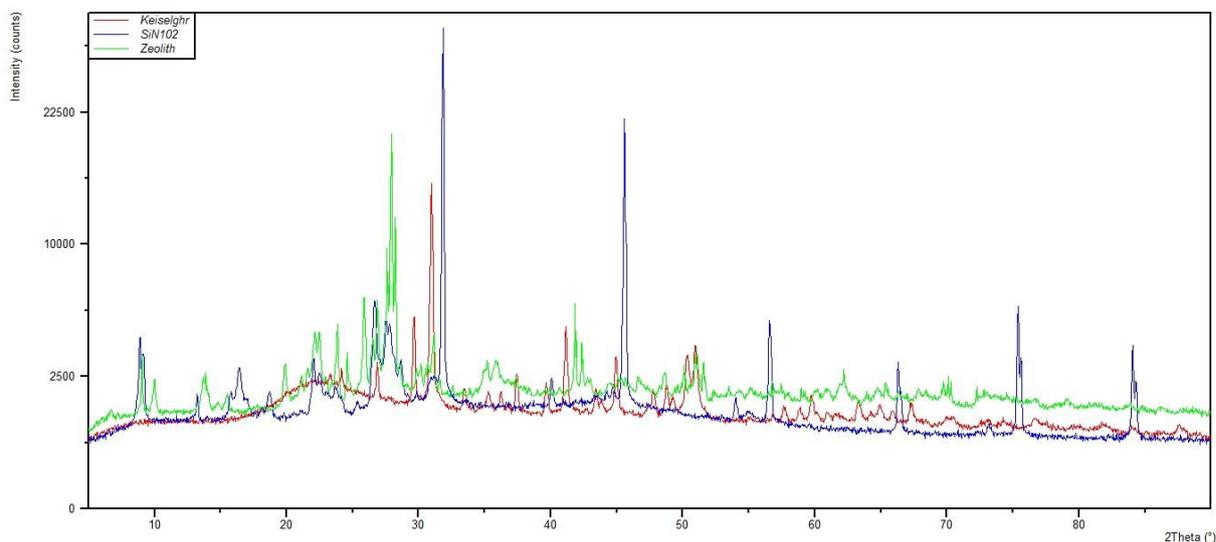


Figure III.1: Diffractogrammes X de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.

Les raies de diffraction X les plus caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.1, celles-ci permettent de vérifier les structures des différentes substances analysées (figure III.1).

Tableau III.1 : principales raies de diffraction de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.

Zéolite		Kieselguhr		Tartrazine	
2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl	2θ (deg)	hkl
9,60	200	20-25	Phase	10,7	040
14	102	(signal large	diatomite	13,6	041
15	301	bombée)	amorphe	14,4	150
21	421			16,2	240
23	301	27 ; 30	Quartz α	16,5	$\bar{1}$ 51
24	303			18,7	$\bar{1}$ 32
27	104			19,8	170
				27,3	$\bar{2}$ 23
				31,7	461
				45,4	115
				56,4	115
				66,2	$\bar{2}$ 87
				75,2	$\bar{2}$ 14 7
				84	$\bar{3}$ 21 6

- D'après les positions des raies de diffraction de la zéolite étudiée, elles sont similaires à celles de la mordénite (figure III.1, Tableau III.1) conformément aux travaux de Soualah et al [76] et de Mahdi et al [77]. Ce qui montre que notre échantillon extrait du gisement est constitué principalement de mordénite, qui correspond à une structure cristalline de type orthorhombique.
- Les pics de diffraction de l'échantillon de kieselguhr sont très proches de ceux du kieselguhr pur de référence, constitué d'une structure de diatomite amorphe et de silice de quartz α conformément à la structure du kieselguhr de TAHALI [72].
- Le colorant utilisé est de structure cristalline très pure et ordonnée de type monoclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$), caractérisée par des signaux très intenses et fins, qui se répètent selon une certaine périodicité. Ce qui signifie qu'il existe une symétrie dans la maille cristalline qui correspond à une structure centrosymétrique (possède un centre de symétrie) [77].

III.1.2 IR-TF :

Les spectres IR de la figure III.2 renferment plusieurs bandes d'absorption IR (Tableau III.2) caractéristiques de chaque échantillon, qui permettent d'identifier des liaisons et des groupements propres à chacune des trois substances.

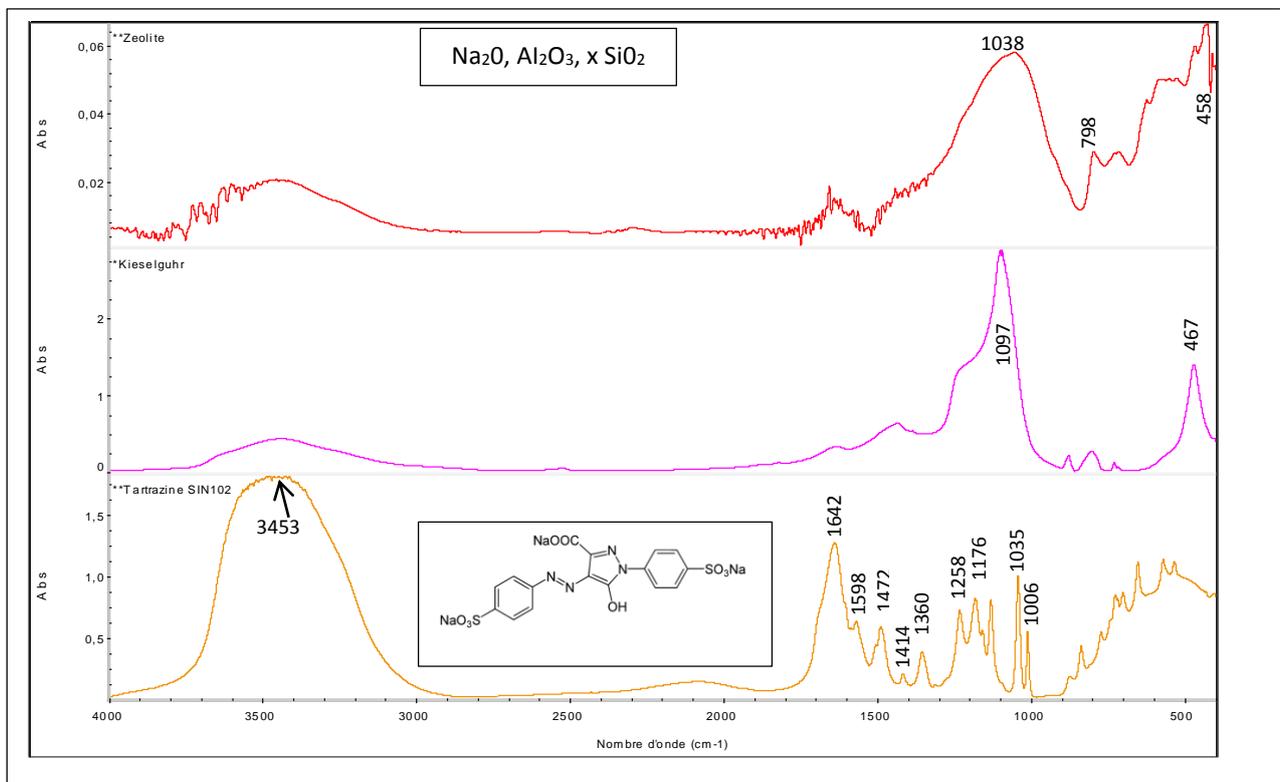


Figure III.2 : Spectres infrarouges de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.

-Le spectre infrarouge de la zéolite met en évidence les bandes d'absorption IR de vibration du groupement OH de l'eau de surface et du groupement silanol Si-OH à $3500-3400\text{ cm}^{-1}$, des vibrations des Si-O-Si à 1038 cm^{-1} , de Si-O des structures secondaires externes et internes des tétraédres SiO_4^- de la mordénite, respectivement à 576 cm^{-1} et à 464 cm^{-1} .

-Le spectre infrarouge du kieselguhr montre une bande très intense à 1097 cm^{-1} très caractéristique de la vibration Si-O-Si de la silice diatomée. Une bande très large à 3426 cm^{-1} correspondant à l'allongement de OH du groupement silanol Si-OH [75].

. -On observe sur le spectre de la tartrazine des bandes d'absorption IR très caractéristiques des groupements fonctionnels de sa structure, à 3453 (OH), 1642 ((-N=N-), 1598 (C=O), 1555 (COONa), 1472 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2^-$), 1414 (azo) de vibration de valence plus ou intenses [77].

Tableau III.2: Principales bandes d'absorption IR de la zéolite, du kieselguhr et de la tartrazine.

Zéolite (mordénite)		Kieselguhr		Tartrazine		
Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	
3500-3400	OH (v)	3426	OH (v)	3453	-OH (v)	
1038 (F)	Si-O-Al (v)	1648	OH (δ)	1642	-N=N- (v)	
798	Liaisons Si-O des Unités structurales primaires (v)	1097	Si-OH (v)	1598	O=C< (v), $\text{R}_x\text{-COOH}$ (v), C_6H_5^- (v), $-\text{C}_6\text{H}_4^-$ (v), -N=N- (v)	
		802	Si-O-Al et Si-O-Si (δ)			
576	Liaisons Si-O des unités structurales secondaires à six tétraédres de la mordénite (v)	467	Si-O (v)	1555	$-\text{CO}_2^-$ (v), $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ (v), -N=N- (v)	
454 (F)				liaison interne Si-O dans le tétraèdre SiO_4^- (v)	1472	C_6H_5^- (v), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-}$ (v), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2^-$ (v)
					1414	CH, aromatic (δ) azo trans (δ)
					1360	=N-N (pyrrole) (δ)
					1258	COH (v)
					1212	C_6H_5^- (δ)
					1176	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2^-$ (δ), $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ (δ)
	1140	C-O (v)				
	1035	> S=O (δ)				
	1006	C_6H_5^- (δ), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2^-$ (δ)				

F : forte ; v : vibration ; δ : déformation

III.2 pH de charge nulle :

Nous avons représenté sur la figure III. 3, l'évolution du pH final après équilibre en fonction du pH initial de la suspension de zéolite ou de kieselguhr. Le point d'intersection entre la courbe du pH final de la suspension et la courbe sans ajout de kieselguhr ou de zéolite est le pH de charge nulle de notre matériau. Il est entre 7,5 et 8 pour la zéolite correspondant à environ 7,8 et entre 8 et 9 pour le kieselguhr correspondant plus exactement à 8,6.

Tableau III.3 : valeurs du pH à l'équilibre en fonction du pH initial des suspensions de kieselguhr et de zéolite.

pH Initial	pH à l'équilibre	
	Kieselguhr	Zéolite
3	8,18	7,51
4	8,17	7,70
5	8,50	7,84
6	8,99	8,00
7	8,88	7,97
8	8,79	7,86
9	8,64	7,83

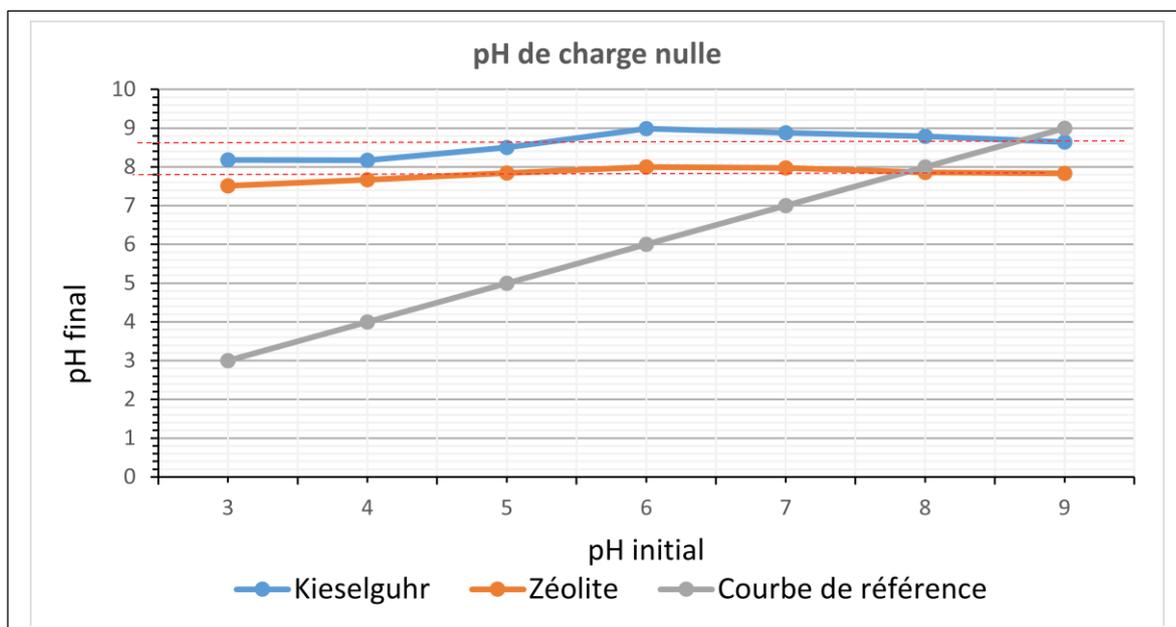


Figure III.3 : pH du point de charge nulle pour le kieselguhr et la zéolite.

Cela signifie que si le pH est inférieur à ces valeurs, le coagulant se charge positivement à la surface, et lorsque le pH est supérieur à ces valeurs le coagulant devient négatif à la surface. D'où cela la coagulation est meilleure à un pH faiblement basique ou même acide. Pour un pH de 9 il se charge négativement donc il n'y a pas une bonne coagulation floculation

III.3 Plans d'expérience :

III.3.1 Plan Box- Behnken:

III.3.1.1 Kieselguhr :

- *Ajustement de la réponse*

Tableau III.4 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements des essais de l'élimination du colorant par le kieselguhr dans le plan Box-Behnken

Essais	Y(%)	Valeur ajustée (%)	ErT ajust	IC à 95 %	Résiduelle
1	0,00	7,91	6,52	(-6,29; 22,10)	-7,91
2	0,00	5,85	6,52	(-8,35; 20,05)	-5,85
3	0,00	6,00	6,52	(-8,19; 20,20)	-6,00
4	13,25	10,56	4,93	(-0,18; 21,29)	2,69
5	17,87	19,29	6,52	(5,09; 33,49)	-1,42
6	0,00	5,01	6,52	(-9,19; 19,20)	-5,01
7	8,28	10,56	4,93	(-0,18; 21,29)	-2,28
8	45,38	34,45	6,52	(20,25; 48,65)	10,93
9	16,30	18,74	6,52	(4,55; 32,94)	-2,44
10	0,00	4,05	6,52	(-10,15; 18,25)	-4,05
11	5,58	2,59	6,52	(-11,61; 16,79)	2,99
12	38,65	41,07	6,52	(26,87; 55,27)	-2,42
13	20,82	14,80	6,52	(0,61; 29,00)	6,02
14	21,30	13,40	6,52	(-0,80; 27,59)	7,90
15	0,00	1,17	6,52	(-13,03; 15,36)	-1,17
16	17,45	17,32	6,52	(3,12; 31,52)	0,13
17	38,61	45,12	6,52	(30,93; 59,32)	-6,51
18	9,90	10,30	6,52	(-3,90; 24,50)	-0,40
19	10,14	10,56	4,93	(-0,18; 21,29)	-0,42
20	42,54	39,69	6,52	(25,49; 53,89)	2,85
21	41,46	47,72	6,52	(33,52; 61,92)	-6,26
22	46,79	45,38	6,52	(31,18; 59,58)	1,41
23	0,00	-0,02	6,52	(-14,22; 14,18)	0,02
24	40,19	26,40	6,52	(12,20; 40,60)	13,79
25	0,00	6,09	6,52	(-8,10; 20,29)	-6,09
26	9,89	11,46	6,52	(-2,73; 25,66)	-1,57
27	0,00	-11,07	6,52	(-25,27; 3,13)	11,07

- *Statistiques du modèle*

Tableau III.5 : statistiques et valeurs des termes de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par le kieselguhr dans le plan Box-Behnken.

Terme	Coef	Coef ErT	IC à 95 %	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante	10,56	4,93	(-0,18; 21,29)	2,14	0,053	
X1	4,73	2,46	(-0,64; 10,09)	1,92	0,079	1,00
X2	-1,92	2,46	(-7,28; 3,45)	-0,78	0,451	1,00
X3	-20,65	2,46	(-26,02; -15,29)	-8,39	0,000	1,00
X4	-2,62	2,46	(-7,99; 2,74)	-1,06	0,308	1,00
X1*X1	-4,04	3,69	(-12,09; 4,01)	-1,09	0,295	1,25
X2*X2	4,14	3,69	(-3,91; 12,19)	1,12	0,284	1,25
X3*X3	9,90	3,69	(1,85; 17,95)	2,68	0,020	1,25
X4*X4	3,28	3,69	(-4,77; 11,33)	0,89	0,392	1,25
X1*X2	-2,00	4,27	(-11,29; 7,30)	-0,47	0,648	1,00
X1*X3	2,10	4,27	(-7,19; 11,40)	0,49	0,631	1,00
X1*X4	-1,60	4,27	(-10,89; 7,69)	-0,38	0,714	1,00
X2*X3	-2,04	4,27	(-11,34; 7,25)	-0,48	0,640	1,00
X2*X4	3,88	4,27	(-5,41; 13,17)	0,91	0,381	1,00
X3*X4	0,70	4,27	(-8,59; 10,00)	0,16	0,872	1,00

- *Critères de validation de l'équation du modèle*

Tableau III.6 : critères de validation statistique de l'équation du modèle par les valeurs de F et de p-value pour le kieselguhr par le plan Box-Behnken

Critères	Valeur de F	Valeur de p
Modèle	6,42	0,001
Linéaires	18,94	0,000
X1	3,68	0,079
X2	0,61	0,451
X3	70,33	0,000
X4	1,13	0,308
Carré	3,10	0,057
X1*X1	1,20	0,295
X2*X2	1,26	0,284
X3*X3	7,18	0,020
X4*X4	0,79	0,392
Interaction à 2 facteurs	0,28	0,935
X1*X2	0,22	0,648
X1*X3	0,24	0,631
X1*X4	0,14	0,714
X2*X3	0,23	0,640
X2*X4	0,83	0,381
X3*X4	0,03	0,872
Inadéquation de l'ajustement	13,65	0,070

S	R carré	R carré (ajust)	SomCar-ErrPrév	R carré (prév)
8,53156	88,22%	74,47%	4986,81	32,73%

L'Equation de régression du modèle de la réponse Y (rendement d'élimination du colorant par (Coagulation-floculation) par le plan Box-Behnken pour le cas du kieselguhr est :

$$Y(\%) = 10,56 + 4,73 X_1 - 1,92 X_2 - 20,65 X_3 - 2,62 X_4 - 4,04 X_1 * X_1 + 4,14 X_2 * X_2 + 9,90 X_3 * X_3 + 3,28 X_4 * X_4 - 2,00 X_1 * X_2 + 2,10 X_1 * X_3 - 1,60 X_1 * X_4 - 2,04 X_2 * X_3 + 3,88 X_2 * X_4 + 0,70 X_3 * X_4$$

❖ Diagramme de Pareto :

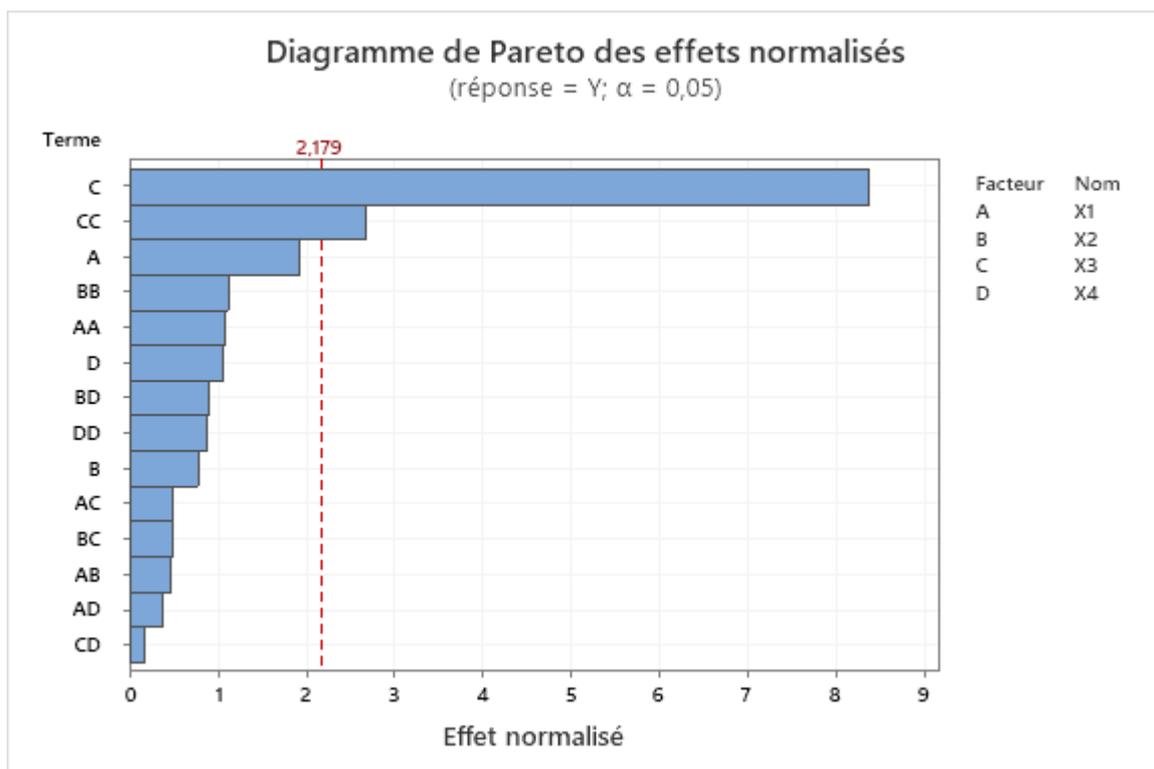


Figure III.4 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant par plan Box-Behnken pour le cas du kieselguhr.

On utilise le diagramme de Pareto pour déterminer la valeur et l'importance des effets, les barres qui coupent la ligne de référence sont statistiquement significatives. Dans notre diagramme les termes de C qui correspond à X3 et CC qui correspond à X3*X3 sont les seules barres qui ont coupés la ligne

de référence, donc C et C*C sont les termes significatif, X3 est le facteur du Ph. On conclut que le ph est un facteur très important.

❖ *Diagramme des effets des facteurs :*

En examinant la figure III.5, on déduit que X1 qui représente la concentration totale de la solution donne le résultat optimal au niveau de 0 qui est égale à Ct=15mg/L. Pour X2 qui est la masse du kieselguhr ajouté, son point optimal est au niveau de -1 égale à m=20mg. Pour X3 qui est la valeur du pH, la coagulation-floculation donne des bons résultats quand le pH = 4.

Pour le dernier facteur X4, qui représente le temps global de la coagulation-floculation, celui-ci correspond à une durée de t=15min qui est le point optimal.

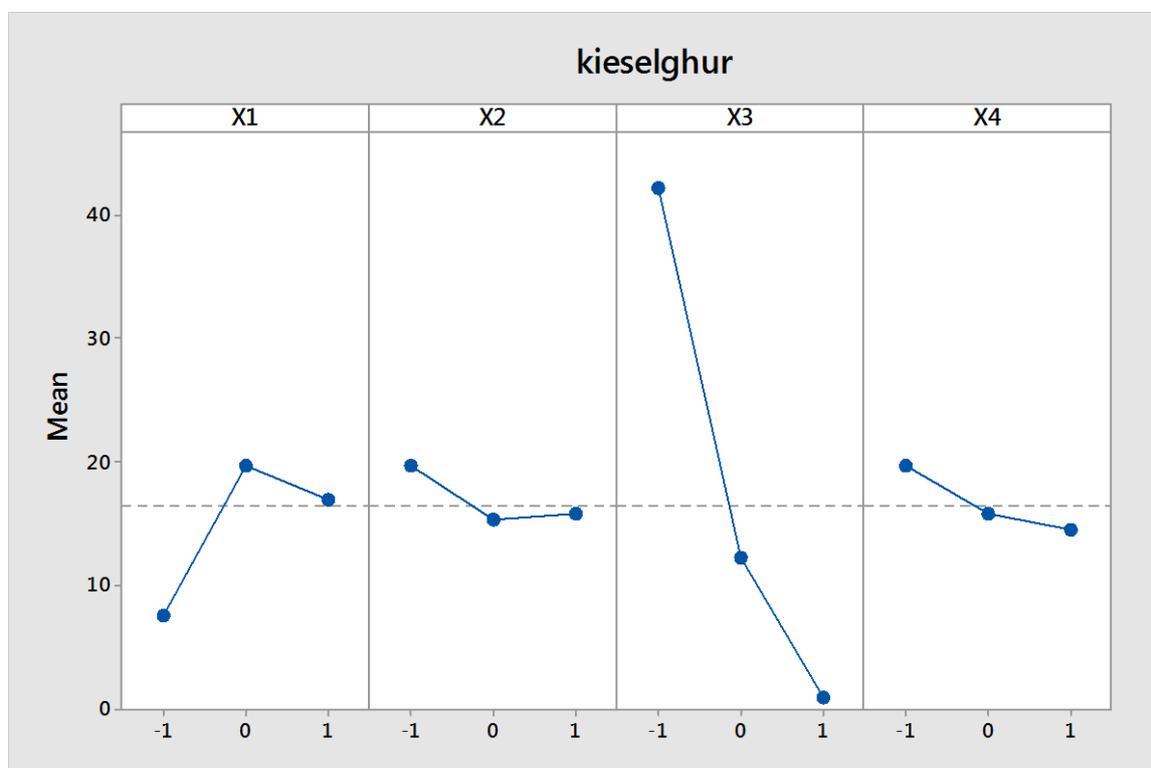


Figure III.5 : Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec le kieselguhr par plan Box-Behnken.

D'où l'essai optimisé pour le kieselguhr correspond aux valeurs suivantes :

X1 = 15mg/L

X2 = 20mg

X3 = 4

X4 = 15min

❖ *Surface contour- réponse :*

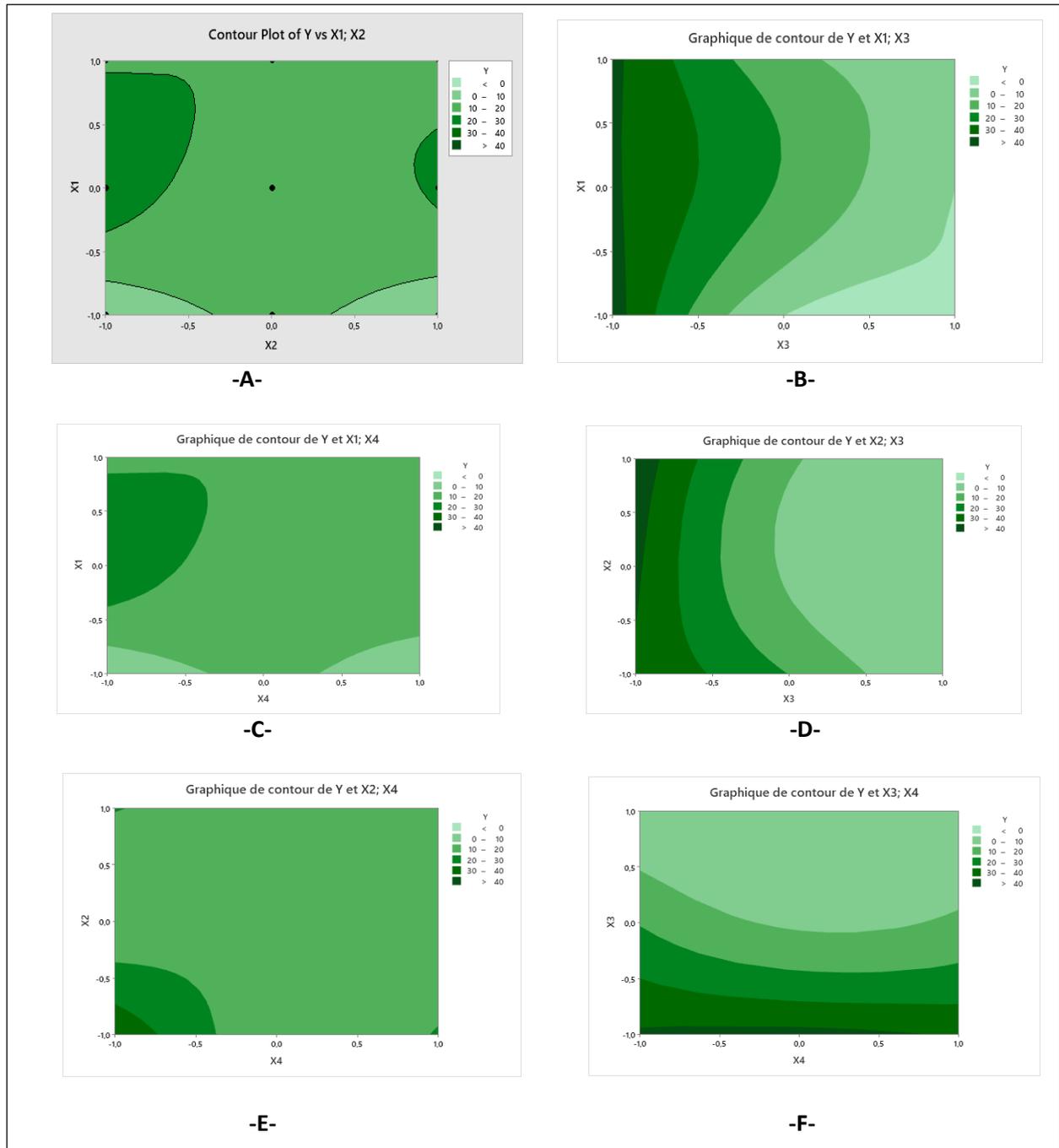


Figure III.6 : Représentation des surfaces -réponses du plan Box Behnken des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination du colorant par le kieselguhr : **A)** X1-X2 ; **B)** X1-X3. **C)** X1-X4; **D)** X2-X3; **E)** X2-X4; **F)** X3-X4 .

- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X1 qui est la concentration de la solution totale et le facteur X2 qui correspond à la masse du kieselguhr ajouté avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand que la couleur verte foncé le représente dans le haut des deux extrémités et on voit un rendement quasi inexistant 0-10% dans le bas des extrémités (la couleur vert clair).
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X1 qui est la concentration de la solution totale et le facteur X3 qui correspond au pH avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand que la couleur verte foncé représente dans toute l'extrémité gauche et le rendement diminue quand on passe de droite à gauche et on voit un rendement inexistant dans le bas de l'extrémité droite (la couleur vert clair).
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X1 qui est la concentration de la solution totale et le facteur X4 qui correspond au temps global de la coagulation-floculation avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand en haut de l'extrémité gauche formant une superficie, et on peut écrire aussi qu'on voit un rendement quasi-inexistant sur le bas des deux extrémités gauche et droite.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X2 qui est la masse du kieselguhr ajoutée et le facteur X3 qui correspond au pH avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand de 40% qu'on voit du milieu jusqu'au haut de l'extrémité gauche alors que le rendement très faible est représenté dans le graph allant du milieu jusqu'à l'extrémité droite.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X2 qui est la masse du kieselguhr ajouté et le facteur X4 qui correspond au temps global de coagulation-floculation avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand dans le bas de l'extrémité gauche qui forme un triangle et aussi on voit un petit triangle dans le bas de l'extrémité droite alors que pour ce qui est un rendement faible il couvre une grande superficie du graphisme.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X3 qui est le pH et le facteur X4 qui correspond au temps global de la coagulation-floculation avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand dans le bas du graphe à l'axe des abscisses (le facteur X4) et le rendement diminue qu'on passe du bas en haut.

III.3.1.2 Zéolite :

- *Ajustement de la réponse*

Tableau III.7 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements des essais de l'élimination du colorant par la zéolite dans le plan Box-Behnken

Essais	Y(%)	Valeur ajustée (%)	Résiduelle	Val. résid. norm.
1	0,0	-10,3	10,3	0,60
2	0,0	9,2	-9,2	-0,54
3	0,0	16,9	-16,9	-0,99
4	0,0	20,5	-20,5	-0,95
5	0,0	11,0	-11,0	-0,64
6	0,0	-3,7	3,7	0,22
7	0,0	20,5	-20,5	-0,95
8	13,2	5,3	7,9	0,46
9	0,0	15,7	-15,7	-0,92
10	68,4	46,0	22,4	1,31
11	0,0	-13,3	13,3	0,77
12	17,1	48,8	-31,6	-1,85
13	67,6	45,3	22,3	1,30
14	68,6	69,7	-1,1	-0,06
15	0,0	31,5	-31,5	-1,84
16	62,1	40,4	21,7	1,27
17	29,2	17,5	11,6	0,68
18	67,3	47,2	20,0	1,17
19	61,6	20,5	41,0	1,90
20	25,2	13,1	12,1	0,71
21	23,3	19,7	3,5	0,21
22	14,3	17,8	-3,5	-0,21
23	0,0	4,9	-4,9	-0,28
24	0,0	0,6	-0,6	-0,03
25	0,0	13,3	-13,3	-0,78
26	0,0	18,7	-18,7	-1,09
27	0,0	-9,1	9,1	0,53

- *Statistiques du modèle*

Tableau III.8 : statistiques et valeurs des termes de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par la zéolite dans le plan Box-Behnken.

Terme	Coeff	CoefErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante	20,5	15,3	1,34	0,205	
X1	0,90	7,65	0,12	0,908	1,00
X2	3,85	7,65	0,50	0,624	1,00
X3	-10,20	7,65	-1,33	0,207	1,00
X4	16,06	7,65	2,10	0,058	1,00
X1*X1	-7,5	11,5	-0,65	0,526	1,25
X2*X2	0,9	11,5	0,08	0,936	1,25
X3*X3	-14,0	11,5	-1,22	0,247	1,25
X4*X4	17,5	11,5	1,53	0,153	1,25
X1*X2	-0,0	13,2	-0,00	1,000	1,00
X1*X3	-3,0	13,2	-0,23	0,825	1,00
X1*X4	-0,3	13,2	-0,02	0,983	1,00
X2*X3	3,7	13,2	0,28	0,784	1,00
X2*X4	-18,5	13,2	-1,40	0,188	1,00
X3*X4	1,5	13,2	0,12	0,910	1,00

- *Critères de validation de l'équation du modèle*

Tableau III.9 : critères de validation statistique de l'équation du modèle par les valeurs de F et de p-value pour la zéolite par le plan Box-Behnken

Critères	Valeur F	Valeur de p
Modèle	1,06	0,462
Linéaires	1,61	0,235
X1	0,01	0,908
X2	0,25	0,624
X3	1,78	0,207
X4	4,41	0,058
Carré	1,59	0,240
X1*X1	0,43	0,526
X2*X2	0,01	0,936
X3*X3	1,48	0,247
X4*X4	2,33	0,153
Interaction à 2 facteurs	0,35	0,897
X1*X2	0,00	1,000
X1*X3	0,05	0,825
X1*X4	0,00	0,983
X2*X3	0,08	0,784
X2*X4	1,95	0,188
X3*X4	0,01	0,910
Inadéquation de l'ajustement	0,47	0,832
S	R carré	R carré (ajust)
26,4988	55,40%	3,36%
		R carré (prév)
		0,00%

L'Equation de régression du modèle de la réponse Y (rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation) par le plan Box-Behnken pour le cas de la zéolite est :

$$Y (\%) = 20,5 + 0,90 X_1 + 3,85 X_2 - 10,20 X_3 + 16,06 X_4 - 7,5 X_1 * X_1 + 0,9 X_2 * X_2 - 14,0 X_3 * X_3 + 17,5 X_4 * X_4 - 0,0 X_1 * X_2 - 3,0 X_1 * X_3 - 0,3 X_1 * X_4 + 3,7 X_2 * X_3 - 18,5 X_2 * X_4 + 1,5 X_3 * X_4.$$

❖ *Diagramme de Pareto :*

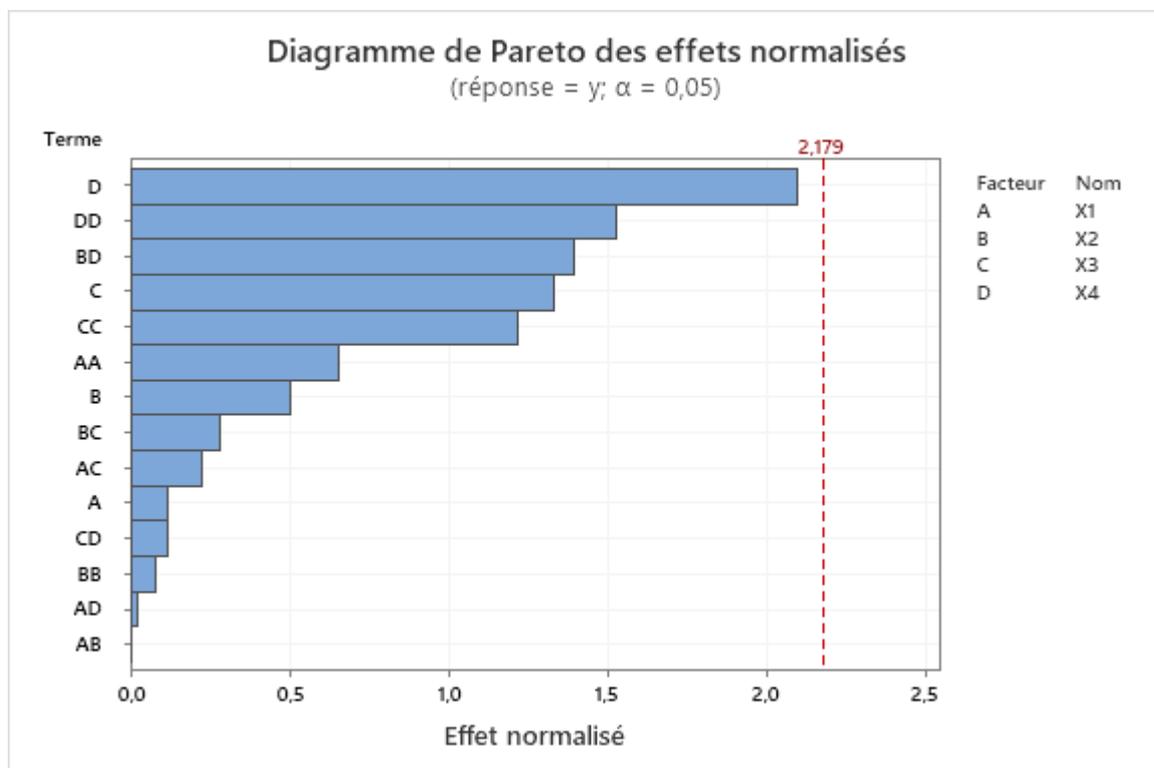


Figure III.7 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant par plan Box-Behnken pour le cas de la zéolite.

Dans notre diagramme de Pareto, aucune barre n'a franchi la ligne de référence, on a le D qui est le temps global de coagulation-floculation qui est près de cette ligne de référence, on déduit que le Facteur D est un facteur principal et très important.

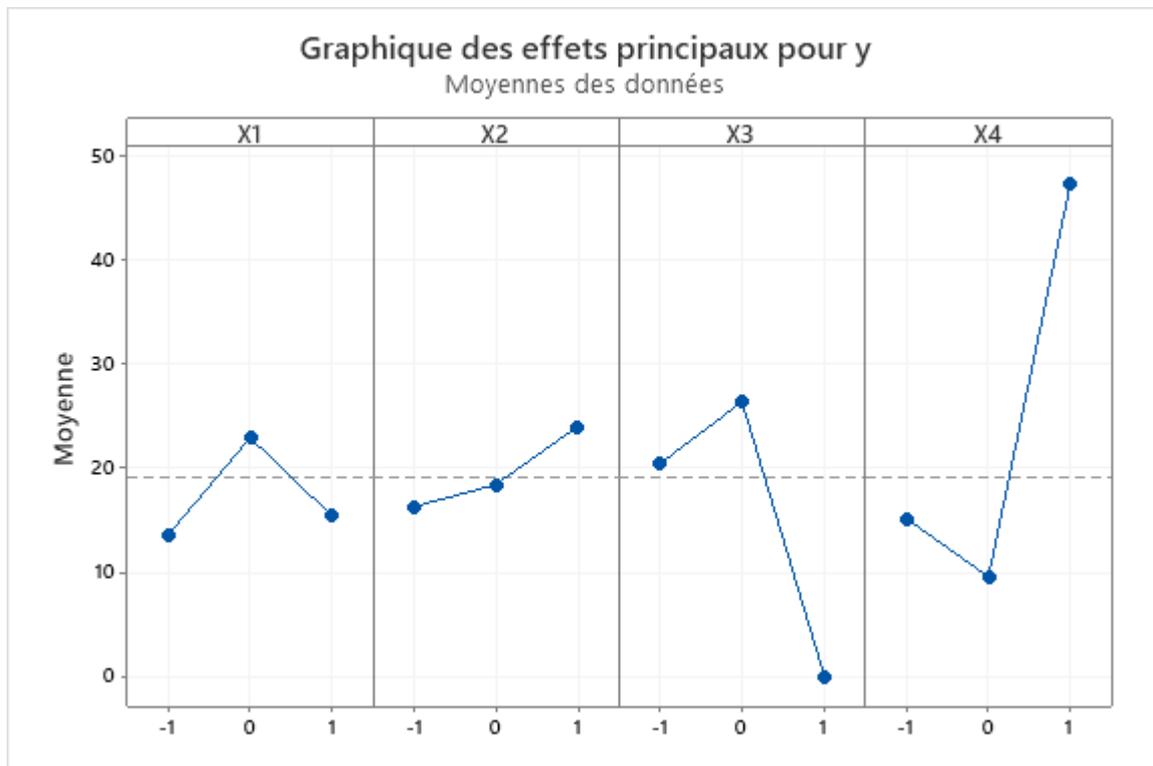
❖ *Diagramme des effets des facteurs :*

Figure III.8: Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec la zéolite par plan Box-Behnken.

En observant bien le diagramme, on déduit que X1 son point optimal est au niveau de 0 c'est-à-dire $C_t=15\text{mg/L}$

Pour X2 le point optimal est au niveau de 1 qui correspond à la masse de la zéolite ajoutée de $m=180\text{mg}$

Pour X3, Le Ph est de 7 au niveau de 0

Pour le dernier X4, le temps global de coagulation-floculation est au niveau de 1 qui est égal à $t=45\text{min}$

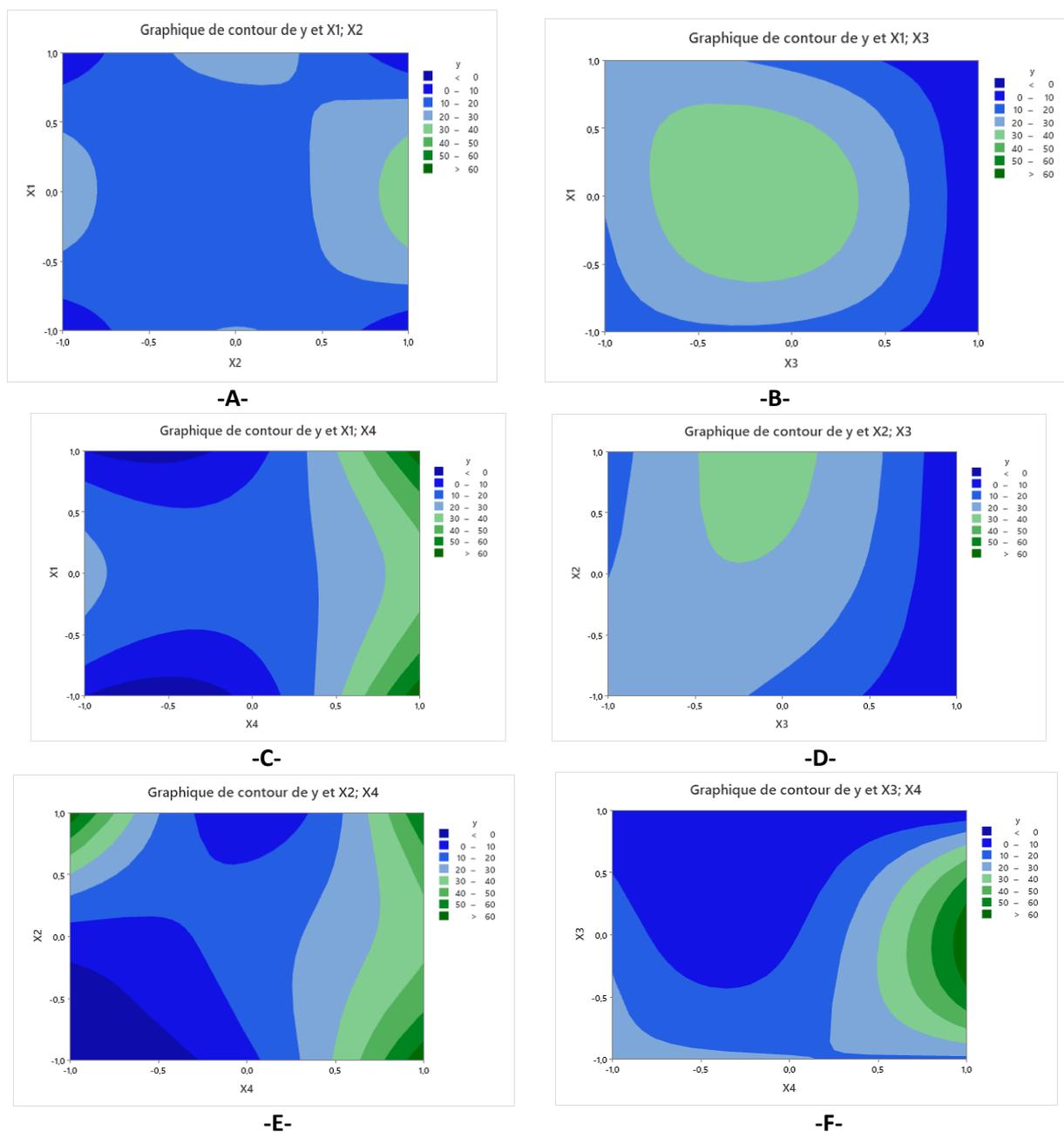
❖ *Surface contour- réponse :*

Figure III.9 : Représentation des surfaces -réponses du plan Box Behnken des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination du colorant par la zéolite :

A) X1-X2; B) X1-X3. C) X1-X4; D) X2-X3; E) X2-X4; F) X3-X4

- La surface contour nous montre la relation entre le facteur X1 qui est la concentration de la solution totale et le facteur X2 qui correspond à la masse de la zéolite ajoutée avec le rendement

Y. On observe un rendement plus grand que la couleur vert clair dans le milieu de l'extrémité droite, et on voit un rendement plus petit dans les 4 angles du graph.

- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X1 qui est la concentration de la solution totale et le facteur X3 qui correspond au pH avec le rendement Y. On observe un rendement 30%-40% formant une superficie comme un cercle au milieu du graphique.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X1 qui est la concentration de la solution totale et le facteur X4 qui correspond au temps global de la coagulation-floculation avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand dans le haut et le bas de l'extrémité droite formant deux petits triangles.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X2 qui est la masse du kieselguhr ajoutée et le facteur X3 qui correspond au pH avec le rendement Y. On observe un rendement 30%-40% qu'on voit du milieu jusqu'au haut.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X2 qui est la masse du kieselguhr ajouté et le facteur X4 qui correspond au temps global de coagulation-floculation avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand dans le haut de l'extrémité gauche et dans le bas et le haut de l'extrémité droite formant trois petits triangles.
- La surface-réponse nous montre la relation entre le facteur X3 qui est le pH et le facteur X4 qui correspond au temps global de la coagulation-floculation avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand dans le milieu de l'extrémité droite.

III.3.2 Plan factoriel fractionnaire :

III.3.2.1 Kieselguhr :

- *Ajustement de la réponse*

Tableau III.10 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements de l'élimination du colorant par le kieselguhr optimisé par le plan factoriel fractionnaire.

Essai	Y(%)	Valeur ajustée	Résiduelle
1	91,59	91,59	0,00
2	42,67	42,67	-0,00
3	42,93	42,93	0,00
4	95,00	95,00	0,00

- *Statistiques et critères de validation du modèle*

Tableau III.11 : statistiques, valeurs des termes et critères de validation de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par le kieselguhr dans le plan factoriel fractionnaire.

Terme	Effet	Coeff	CoefErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante		68,05				
A	1,5750	0,7875	indéterminé	indéterminé	indéterminé	1,00
B	1,8350	0,9175				1,00
C	50,49	25,25				1,00
R carré						
100,00%						

L'Equation de régression du modèle de la réponse Y (rendement d'élimination du colorant par (coagulation-floculation) optimisée par le plan factoriel fractionnaire pour le cas du kieselguhr est :

$$Y (\%) = 68,05 + 0,7875 A + 0,9175 B + 25,25 C$$

- **Diagramme Pareto :**

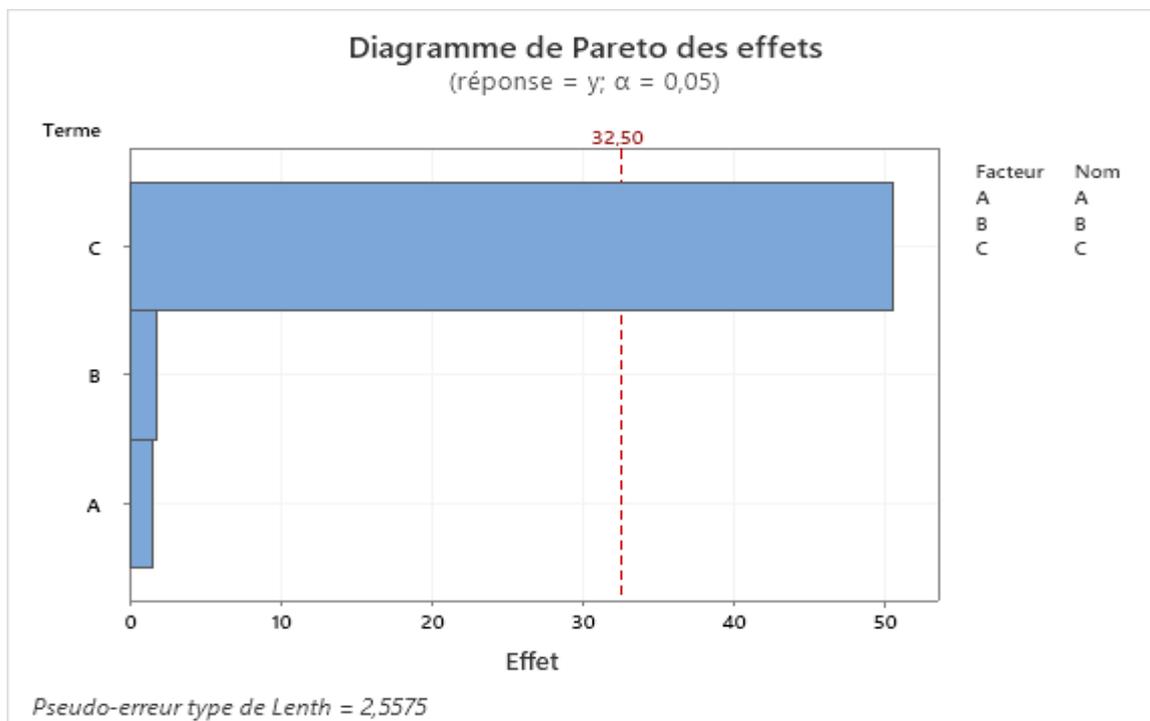


Figure III.10 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant optimisée par plan factoriel fractionnaire pour le cas du kieselguhr.

Pour le diagramme de Pareto des effets normalisés, on observe que la barre C a franchi la ligne de référence, de cette observation on conclut que le pH joue un rôle très important et un facteur principal par rapport aux deux autres rapports.

- **Diagramme des effets des facteurs :**

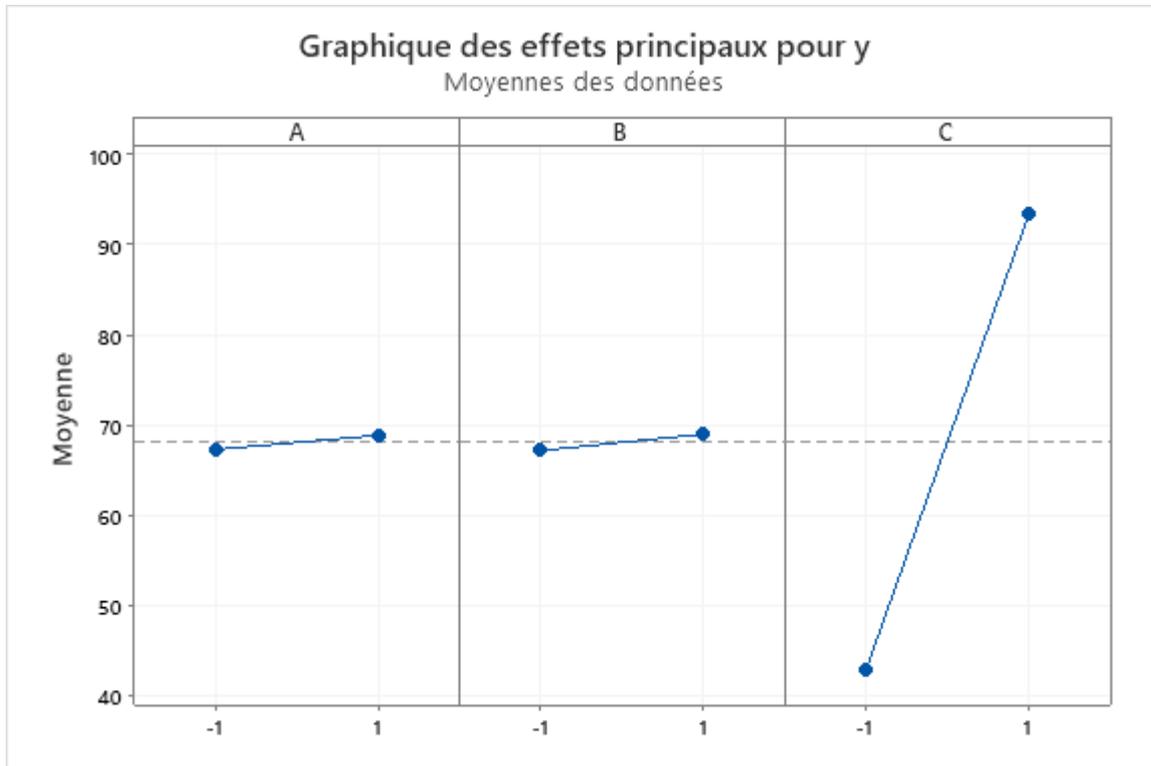


Figure III.11 Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec le kieselguhr optimisée par plan factoriel fractionnaire.

Le A qui représente la concentration totale de la solution, sa valeur optimale est eu niveau de 1 qui est égale à $C_t=30\text{mg/L}$

Le B qui représente la masse du kieselguhr ajouté, on a eu une valeur optimale de $m=20\text{mg}$ au niveau de 1

A la fin on a celui du Ph, Le terme C on voit une grande différence entre le niveau -1 et le niveau 1 qui est la valeur optimale de $\text{Ph}=5$

Pour le kieselguhr après deux plans, celui de box behnken et celui de plan fractionnaire factoriel on a eu la valeur optimale qui permet d'éliminer le colorant a un pourcentage de 95% et ces valeurs sont :

$C_t=30\text{mg/L}$

$m= 360\text{mg}$

$\text{pH}=5$

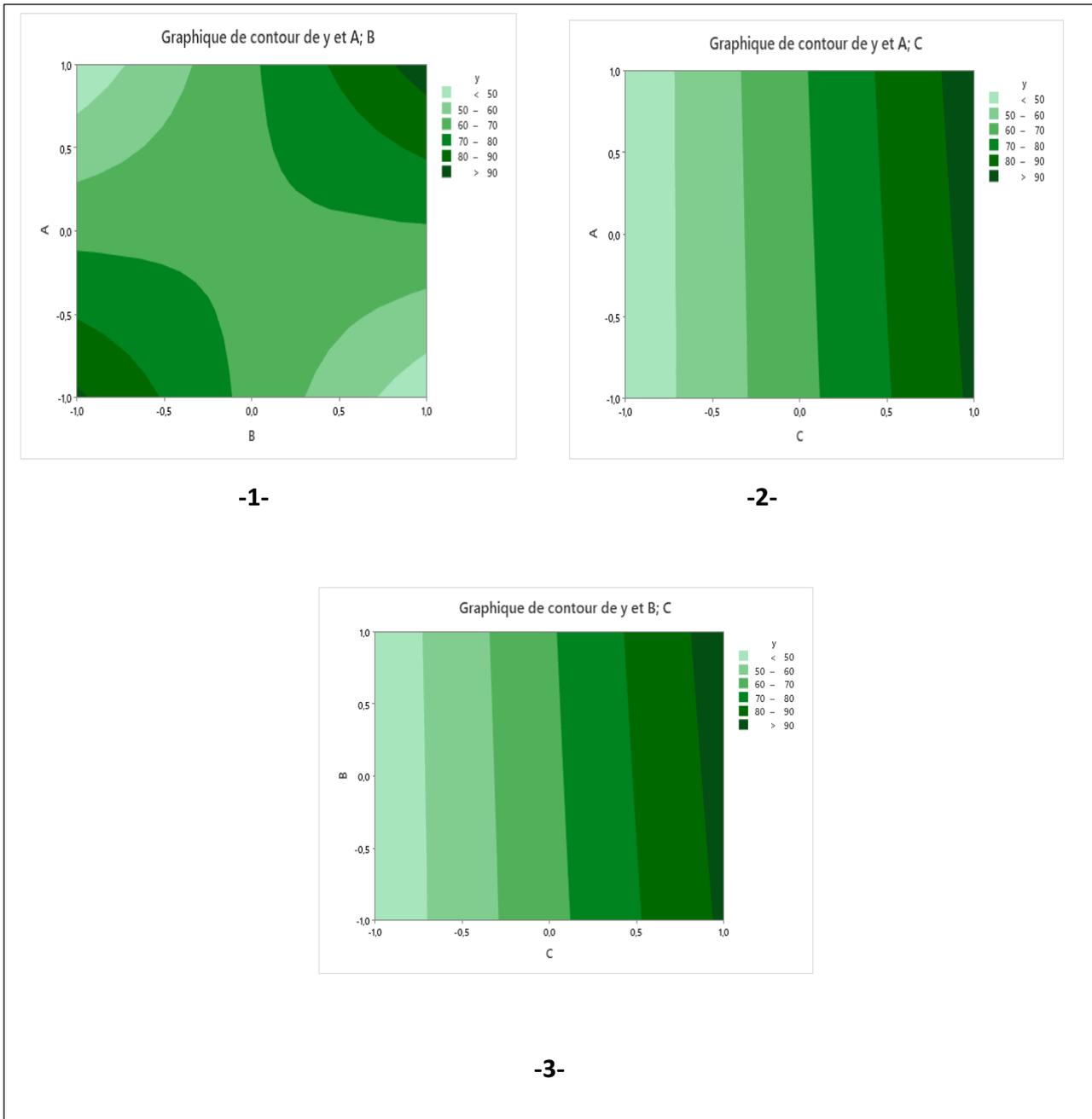
❖ *Surface contour- réponse :*

Figure III.12 : Représentations des surfaces-réponses par le plan factoriel fractionnaire des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination optimisée du colorant par le kieselguhr : **1)** A-B ; **2)** A-C ; **3)** B-C.

- Le surface contour -1- nous montre la relation entre le facteur A qui est la concentration de la solution totale et le facteur B qui correspond à la masse du kieselguhr ajouté avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand que la couleur verte foncé le

représente dans le haut de l'extrémité droite et aussi dans le bas de l'extrémité gauche et on voit un rendement inférieur à 50% dans le bas de l'extrémité droite et dans le haut de l'extrémité gauche.

- Le surface contour-2- nous montre la relation entre le facteur A qui est la concentration de la solution totale et le facteur C qui correspond au pH ajouté avec le rendement Y. Le surface contour-3- nous montre la relation entre le facteur A qui est la concentration de la solution totale et le facteur C qui correspond au pH avec le rendement Y. On observe deux graph -2- et -3- sont identiques, on peut dire que le plus grand rendement se trouve dans l'extrémité droite formant un triangle et le rendement diminue quand on passe de la partie droite vers la partie gauche.

III.3.2.2 Zéolite :

- *Ajustement de la réponse*

Tableau III.12 : Ajustements de la réponse et intervalles de confiance des rendements de l'élimination du colorant par la zéolite optimisée par le plan factoriel fractionnaire.

Essai	Y(%)	Valeur ajustée (%)	Résiduelle
1	32,19	32,19	0,00
2	92,69	92,69	0,00
3	94,75	94,75	0,00
4	11,70	11,70	-0,00

- *Statistiques et critères de validation du modèle*

Tableau III.13 : statistiques, valeurs des termes et critères de validation de l'équation du modèle de la réponse Y du rendement de l'élimination du colorant par la zéolite dans le plan factoriel fractionnaire.

Terme	Effet	Coeff	CoefErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante		57,83	indéterminé	indéterminé	indéterminé	
A	-11,275	-5,637				1,00
B	-9,215	-4,607				1,00
C	-71,77	-35,89				1,00
R carré						
100,00%						

L'Equation de régression du modèle de la réponse Y (rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation) optimisée par le plan factoriel fractionnaire pour le cas de la zéolite est :

$$Y (\%) = 57,83 - 5,637 A - 4,607 B - 35,89 C$$

- *Diagramme de Pareto :*

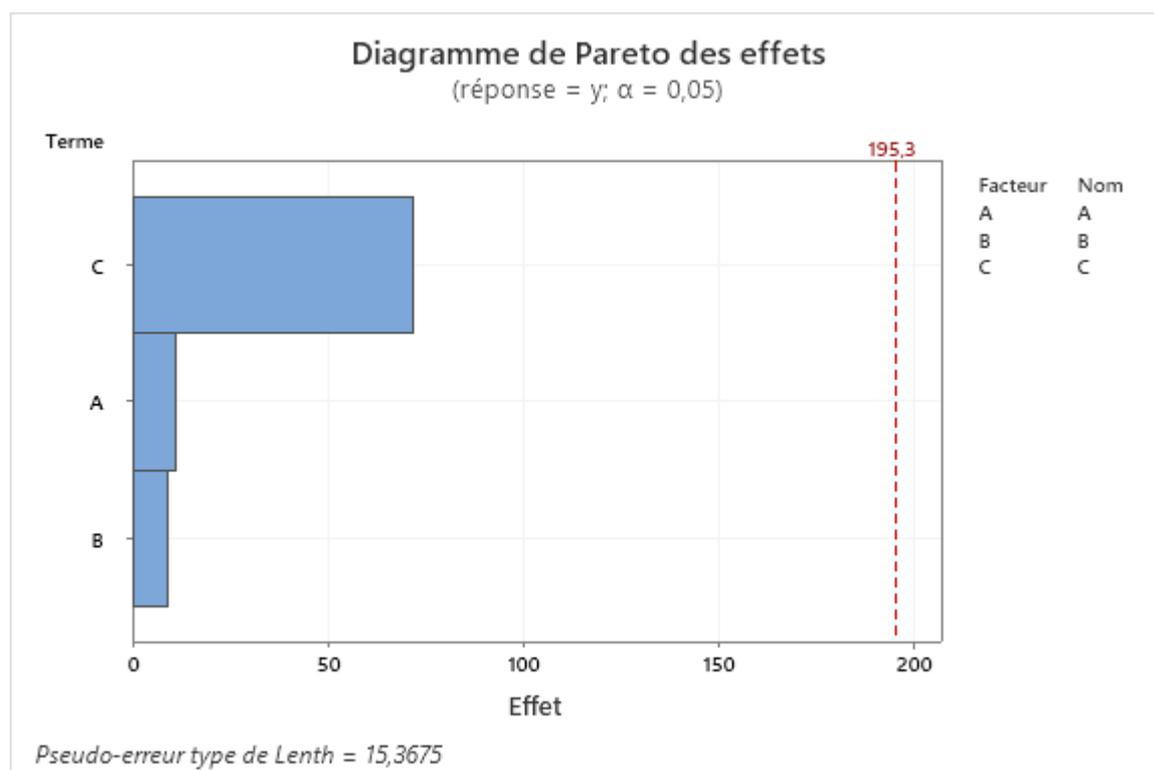


Figure III.13 : diagramme de Pareto des effets normalisés du modèle d'élimination du colorant optimisée par plan factoriel fractionnaire pour le cas de la zéolite.

On observant bien le diagramme, on s'aperçoit qu'aucune barre n'a franchi la ligne de référence, donc on peut dire que y'a pas vraiment de facteur principal de ces facteurs, mais celui qui de l'influence parmi ces trois facteurs c'est le pH.

- *Diagramme des effets des facteurs :*

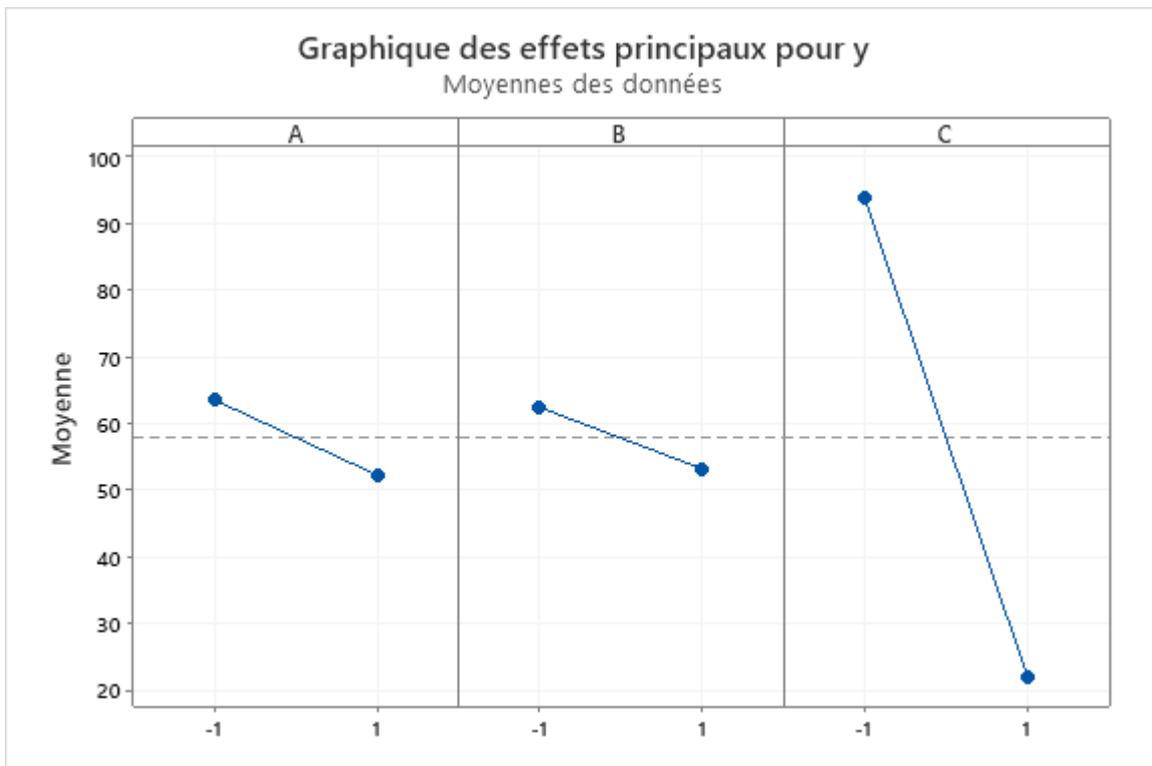


Figure III.14: Diagramme des effets des facteurs sur la réponse du rendement d'élimination du colorant par coagulation-floculation avec la zéolite optimisée par plan factoriel fractionnaire.

Pour le terme A qui représente la concentration totale de solution, on obtient une valeur optimale est au niveau de -1 qui est égale à $C_t=15\text{mg/L}$.

Pour le deuxième terme B, qui correspond a la masse du zéolite ajouté on voit que la valeur optimale est de $m=180\text{mg}$ au niveau de -1.

A la fin le terme C qui désigne le Ph, on remarque à nouveau que le c'est le même Ph qu'on a eu avec le kieselguhr qui est égale a $\text{Ph}=5$.

Pour la zéolite après deux plans, celui de box Behnken et celui de plan fractionnaire factoriel on a eu la valeur optimale qui permet d'éliminer le colorant a un pourcentage de 95% et ces valeurs sont :

$C_t= 15\text{mg/L}$

$m= 180\text{mg}$

$\text{pH}= 5$

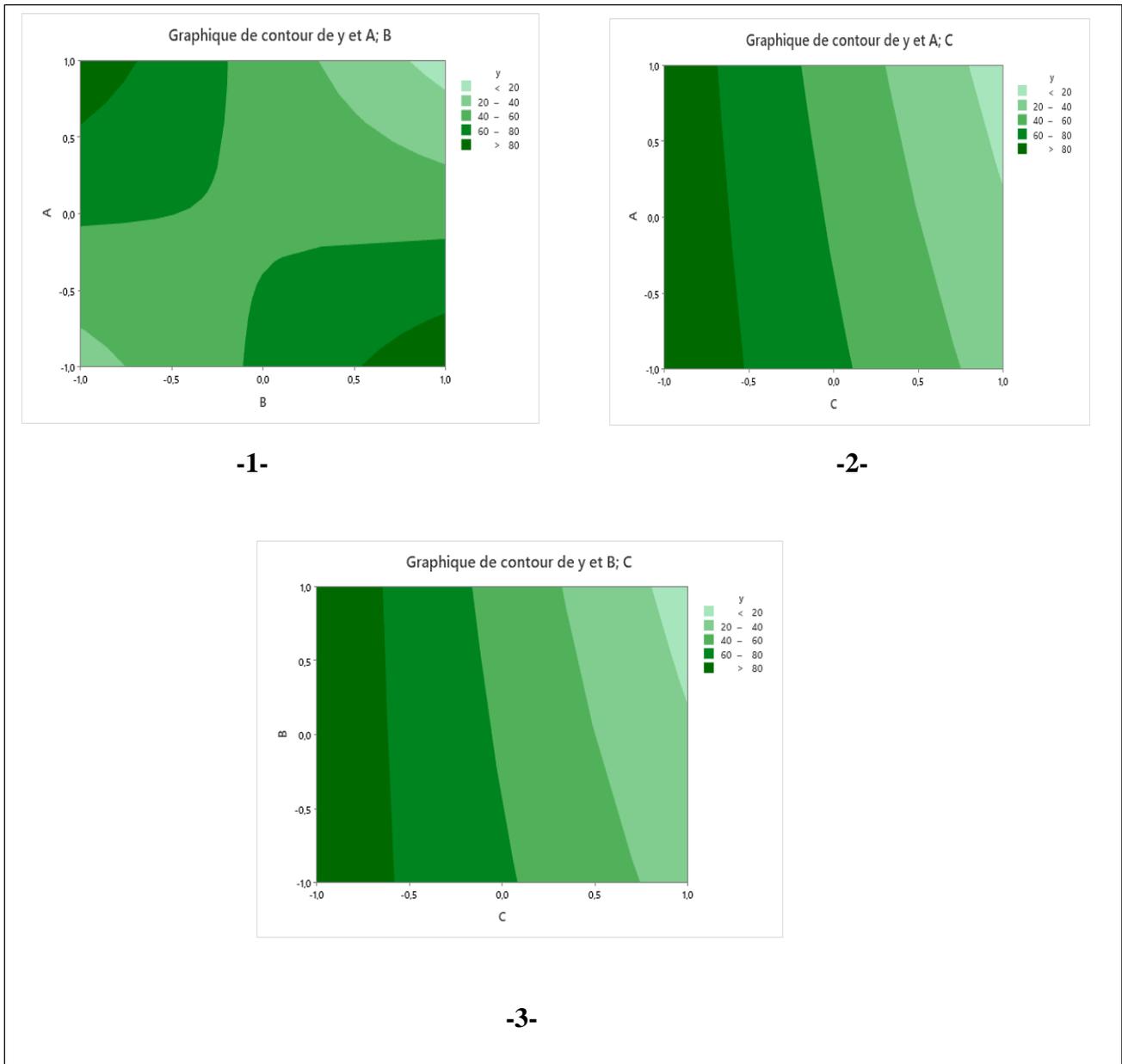
❖ *Surface contour- réponse :*

Figure III.15 : Représentations des surfaces-réponses par le plan factoriel fractionnaire des effets de deux facteurs à la fois sur le rendement de l'élimination optimisée du colorant par la zéolite : 1) A-B ; 2) A-C ; 3) B-C.

- Le surface contour nous montre la relation entre le facteur A qui est la concentration de la solution totale et le facteur B qui correspond à la masse de la zéolite ajouté avec le rendement Y. On observe un rendement plus grand (la couleur verte foncé) dans le haut de l'extrémité

gauche et aussi dans le bas de l'extrémité droite et on voit un rendement inférieur à 20% dans le bas de l'extrémité gauche et dans le haut de l'extrémité droite.

- Le surface contour-2- nous montre la relation entre le facteur A qui est la concentration de la solution totale et le facteur C qui correspond au pH ajouté avec le rendement Y. Le surface contour-3- nous montre la relation entre le facteur A qui est la concentration de la solution totale et le facteur C qui correspond au pH avec le rendement Y. On observe deux graph -2- et -3- sont identiques, on peut dire que le plus grand rendement se trouve dans l'extrémité gauche formant un rectangle et le rendement diminue quand on passe de la partie gauche vers la partie droite.

III.4 Synthèse de comparaison des deux coagulants sur l'élimination du colorant Sin 102 (Tartrazine) :

En comparant le kieselguhr et la zéolite sur leur pouvoir d'éliminer le colorant Sin 102 et les résultats qu'on a obtenus c'est-à-dire les taux de rendements on a fait deux plans d'expériences pour obtenir des rendements qui sont prenables.

On commence avec le plan de box Behnken, on a obtenu un rendement plus grand en utilisant le coagulant zéolite avec un résultat $R=68,6\%$, alors que le kieselguhr élimine que 46,79% avec le même plan, donc ici la zéolite est plus performante que le kieselguhr.

Dans le plan Fractionnaire Factoriel, on observe que le kieselguhr a un taux d'élimination plus grand que celui de la zéolite, le kieselguhr donne un taux de 95% alors que la zéolite donne un taux de 94,75%.

En comparant les deux coagulants, on peut y déduire que l'utilisation du kieselguhr est plus envisageable à cause de la commercialisation et le résultat du plan d'expérience optimisé, on a un cout inferieur a celui de la zéolite, tous ces paramètres confirment notre choix du coagulant.

Conclusion Générale

Le travail qu'on a présenté dans ce mémoire sur l'étude comparative du pouvoir coagulant-floculant du kieselguhr et de la zéolite sur l'élimination du colorant Tartrazine (E102) dans les eaux, en optant pour une méthodologie par plans d'expériences, nous a permis d'optimiser les taux d'élimination et d'interpréter les facteurs principaux qui influent sur le procès.

Dans notre étude, on a choisi 4 facteurs dans le plan box Behnken pour chaque coagulant. Le plan Box Behnken nous donne un rendement de 68,59% pour la zéolite et 46,79% pour le kieselguhr.

D'après notre étude, le pH joue un rôle très important il fait partie des facteurs principaux qui orientent le plus la réponse, et permet d'obtenir un taux d'élimination très important (68%).

Le traitement statistique du modèle a permis de valider l'équation du rendement d'élimination en fonction des 4 facteurs avec un coefficient de corrélation de R^2 d'environ 89%.

Après avoir obtenu ces résultats, nous avons diminuer les facteurs a trois et on a choisi des données pour chaque facteur pour obtenir un rendement plus important, de la vient l'idée de faire un deuxième plan d'expérience qui est le plan fractionnaire factoriel.

Dans le plan fractionnaire factoriel, les deux coagulants kieselguhr et zéolite ont données des rendements de plus de 90%, le kieselguhr donne 95% et avec la zéolite on aboutit à 94,75%.

D'après l'utilisation des deux coagulants, le kieselguhr et la zéolite, il est préférable d'utiliser le kieselguhr car son coût est inférieur par rapport à la zéolite, aussi la commercialisation du kieselguhr dans le monde et l'exploitation très importante de ce dernier. On ajoute un facteur essentiel qui est la masse ajoutée du coagulant on observe que le kieselguhr donne un rendement qui est à peu près de celui de la zéolite avec une masse de 20mg alors que la zéolite on aura besoin d'une masse 180mg.

Ces résultats montrent que ces deux coagulants naturels présentent une alternative sûre pour le traitement des eaux chargées en colorants comme la tartrazine. Ils permettent de limiter l'utilisation d'agents chimiques plus toxiques en industrie, dans le procédé de traitement classique par coagulation-floculation sans risques pour l'environnement.

Références bibliographiques :

[1]: Pagga U. Brow D. The degradation of dyestuffs part II :behaviour of duestuffs inaerobic biodegradation testes,chemosphere,15,4,479-491,(1986).

[2] : Marjorie C. Chimie organique moderne, Editions Inter, Paris, (1977).

[3] : Van Der Bruggen B. Lejon L.Vandecasteele C. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Techn. 37, 3733-3738 (2003).

[4] : Robert A. Charvat and Associates, Inc Cleveland, Ohio: coloring of plastics, 2004.

[5] : Wuithier P. Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, (1972).

[6] : Kushwaha A K. Gupta C. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of daucus carota. Journal of Saudi Chemical Society, (2011).

[7] : DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).

[8]: Sahnoun S. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif. (2011).

[9] : Lillie R D. Les taches biologiques de Conn Williams & Wilkins, Baltimore, MD., USA Catalogue chimique Aldrich, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, États-Unis.(1992).

[10] : Stolte. M. Vieth M. Acta Endosc. 31 (2) 125–130, (2001).

[11] : Tavlieva M P. Genieva S D. Georgieva V G. Vlaev L T. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409 112–122. (2013)

[12] : Naidja L. « élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption», mémoire magister en chimie analytique, physique et environnement, Université Mentouri de Constantine (2010).

- [13] : Stolte M. Vieth. M. Acta Endosc. 31 (2) 125–130, (2001).
- [14] : Kumar R. Barakat M A. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal 226 -377-383. (2013).
- [15] : Hazourli S. Ziati M. Hazourli A. Cherifi M. Valorisation d'un résidu naturel ligno cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes. Revue des Energies Renouvelables ICRESO-07 Tlemcen 187-192. (2007).
- [16] : Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, (2008).
- [17] : Hedyatullah M. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, (1976).
- [18] : Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, (2011).
- [19] : Rai H S. Bhattacharyya M S. Singh J. Bansal T K. Vats P. Banerjee U C. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238.
- [20] : Simont G. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [21] : Zidani L. Thèse magister. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA), Université Batna, 2009.
- [22] : Lachheb M. Etude d'adsorption de violet de gentiane sur la sciure de bois, mémoire de master, Université A.M.Oulhadj-bouira, département de génie de procédés, 24p, (2018)

[23] : Bouafia S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101. (2010).

[24] : Saidi FZ. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire Magister : Université Abou Bakr Belkaid. Tlemcen, 2013.

[25] : Chergui-bouafia S. Alloune R. « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications », Revue des Energies Renouvelables ICRES-07, (2007), 163-170.

[26] : Muzattiz B. Gregorio J. « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010).

[27] : Zaviska F. Drogui P. Mercier G. Blais JF. « Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pollutants ». Journal of Water Science, V 22, no 4, 461-573 (2009).

[28] : Komtchou S. Dirany A. Drogui P. Lafrance P. « Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides ». Revu des sciences de l'eau/journal of water science, V 29, no 3, (2016), 241-242.

[29] : Guivarch E. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004).

[30] : Haddou M. « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (Février 2010).

- [31] : Gaffour H. « Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée ». Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (17 décembre 2016).
- [32] : Simon J C. Dauby B. Nonet S. «Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)».Revue scientifique des ISILF, V 22, (2008), 3-5.
- [33] : McKay G. Ramprasad G. Mowli P. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. Water Res. 21, 375-377(1987).
- [34] : Taylor J S. Jacobs E P. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 9.1-9.70(1996).
- [35] : Van Der Bruggen B. Lejon L. Vandecasteele C. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ. Sci. Techn. 37, 3733-3738 (2003).
- [36] : Yves M. Coagulants et flocculants, Texte de la 2792 conférences de l'Université de tous les savoirs,5 octobre 2000.
- [37] : Elias A. Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination des métaux de transition. Mémoire Master. Université du Québec, Montréal. 182p (2006).
- [38] : Moise D D. Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux, Doctorat de l'université Paul Sabatier, Génie des procédés et de l'environnement, 2007.
- [39] : Kabdsali I. Gurel M. Tunay O. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental Technology, 21 1147-1155 (2000).

- [40] : Amirtharajah, A. O'mella, C R. Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. a Handbook of Community Water Supplies. A WWA. 4e édition, p. 269-365 (1990).
- [41] : Raymond D J. Le traitement des eaux, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, 317 pages,1997.
- [42] : Lakhdari B. Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz, Mémoire de Magister , Département de chimie, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen,2011.
- [43] : Carrot J I. Bao M. Castro P. and Bao M J. traitement of tannery effluent by a two step coagulation/floculation process, water research 29 , 2605-2608 (1995).
- [44] : Dégriment S. mémento technique de l'eau, Dixième édition. 2005.
- [45] : Dégriment , mémento technique de l'eau ,huitième édition,1978.
- [46] : Claude C. Les traitement de l'eau, Procèdes physico–chimiques et biologique- cours et problèmes résolus – Edition Marketing. S.A, 1999.
- [47] : Ezziane S. Traitement des eaux de rejets de l'unité CERAMIT « TENES », Mémoire de Magister, Département de génie des procédés, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur ; Université Hassiba Ben Bouali, Chlef. <http://www.ing-dz.com> 2007.
- [48] : Mokhtari A. Dir B. Analyse physico–chimique et bactériologique des eaux potables « groupement urbain de Tlemcen » ; Mémoire pour l'obtention du diplôme DEUA en Hydraulique, Département d'Hydraulique, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen 2006.
- [49] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Coagulation-floculation>
- [50] : Doré M. Chimie des oxydants et traitements des eaux. Tec et Doc, Lavoisier Paris, pp: 373-457 (1989).

- [51] : Kaoula B. Marsali S. "Détermination des conditions optimales de traitement d'une eau de surface". Projet de fin d'étude. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (U.S.T.H.B), 1989.
- [52] : Deltalab : Bultin technique du pilote de coagulation-floculation et décantation (TE 600).
- [53] : Ahmed Ammar Y. Benhaddou M. Etude expérimentale de la coagulation-floculation par le sulfate d'alumine des matières en suspension. Mémoire d'ingénieur d'état en hydrogéologie ; faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre et de l'univers. Département des sciences de la terre et de l'univers. Université AbouBekrbelkaid. Tlemcen 2010.
- [54] : Cronstedt A F. Observation and description on an unknown mineral-species called zeolites, Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm ,18,120 (1756).
- [55] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Zéolithe>.
- [56] : Védrine J C. Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs, Technip Paris, 600. 1988.
- [57] : Ozdemir O D. Pişkin S. Zeolite X Synthesis with Different Sources, International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS) , 1, 2320 –4087(2013).
- [58] : Ugal J R. Hassan K H. Ali I H. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, University of Bahrain. Production and hosting by Elsevier B.V, Vol. 9, 1-8. R. (2010)
- [59] : Guisnet M. Ribeiro F R. LES ZÉOLITHES UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE, édition EDP Sciences, , 1 – 52 ,(2006).
- [60] : Yassine B. Activités biologiques de la diatomite sur les bioagresseurs des cultures en vue d'une lutte naturelle et biologique , Thèse de doctorat (2019-2020).

- [61] : Gold , Etude des effets de la pollution métallique (Cd/Zn) sur la structure des communautés de diatomées périphytiques des cours d'eau Approches expérimentales in situ et en laboratoire., Thèse de doctorat Université bordeaux 1, France. pp.175 (2002).
- [62] : Kooistra W. Medlin L K . Evolution of the diatoms (Bacillariophyta). Reconstruction of their age from small subunit rRNA coding regions and the fossil record. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 6(3): 39.(1996)
- [63] : Hoagland K.D. Rosowski J R. Gretz M R. Roemer S C. Diatom extracellular polymeric substances: function, fine structure, chemistry and physiology. *Journal of Hoagland K D. Rosowski J R. Gretz M R Phycology* - 29: 537-566 (1993).
- [64] : Round F E. Crawford R M. Mann D G. The Diatoms. Biology & morphology of the genera. - Cambridge Univ. Press Ed (1990).
- [65] : Meradi H. Synthèse et Caractérisation d'une Poudre Thermo protectrice à 1600°C., Mémoire de magister Université Badji Mokhtar, Annaba. pp.75 (2009)
- [66] : Covarrubias C. Garcia R. Arriagada R. Yanez J. Garland M T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 ,220–231 (2006).
- [67] : Yahiaoui I. cours plan d'expérience , Université de Bejaia.
- [68] : Jacques G. Les plans d'expériences © Revue MODULAD, 2006
- [69] : Jacques G. Modélisation par les plans d'expériences, Docteur ès sciences Ingénieur-conseil Recherche Conseil et Formation, © Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle.
- [70] : Kimouche K. Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse, thèse de magister, (2008).

- [71] : Jean L. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears.
Malone S.A. Edition (1986)
- [72] : Sahnoun S. Etude des propriétés physico-chimique des surfaces de structure lamellaire.Elimination des micropolluants.Université Farhat Abbas Setif-1(2018).
- [73] : Khaldi K. Elimination de polluants en milieu aqueux par materiaux aluminosilicates d'origine algerienne : diatomite et diatomite activee. Thèse de doctorat , Université d'Oran , 2018-2019.
- [74] : Barbara D. Louisiana state university , Christine M. eastern Michigan university , article on Montana state university « x-ray powder diffraction XRD ».
- [75] : Ahcène S. Madjid B. Mohamed C. Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5, C. R. Chimie 7 713–720 (2004).
- [76] : Boukhari M. Belkacemi H. Brahmi-Ingrachen D. Ait Braham L. Laurence M. Study of nickel adsorption on NaCl-modified natural zeolite using response surface methodology and kinetics modeling. Groundwater for Sustainable Development 17 100757 (2022).
- [77] : Marian L. Andrei R. Ion P. Anca M. Nicoleta C. Mariana P. Emilian M. Maria V B. Gabriel F. Ana H. Petre R. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry volume 134, pages 209–231 (2018).

Annexes

Appareillage :



Brucker's X-ray diffraction D8-Discover



Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR | IRTracer-100

Résumé :

Ce Travail a pour objectif d'étudier le pouvoir de la zéolite et du kieselguhr pour éliminer un colorant, la Tartrazine (E102) dans les eaux, par le procédé de coagulation-floculation et de faire une étude comparative entre la zéolite et le kieselguhr. Dans la première partie, on s'est intéressé à faire la caractérisation structurale par la diffraction de rayon X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Dans la deuxième partie, on a mis en place la mise en œuvre expérimentale de la méthodologie par plan d'expérience, box-Behnken et factoriel fractionnaire, pour étudier l'influence de 4 facteurs (concentration du colorant, pH, la masse du coagulant, le temps) sur le traitement avec la zéolite et le kieselguhr. Les résultats ont montré que le pH est le facteur principal qui influence le plus la réponse. Le modèle est meilleur pour la zéolite dans le plan Box Behnken, tandis la réponse est mieux prédite dans le plan factoriel fractionnaire pour le kieselguhr. Lors de cette étude, nous avons montré que les deux matières, zéolite et kieselguhr éliminent efficacement le colorant jusqu'à 95%.

Mots-clés : coagulation-floculation -zéolite-kieselguhr- plans d'expérience-colorant-eaux.

Abstract :

The objective of this work is to study the power of zeolite and kieselguhr to remove a dye, Tartrazine (E102) in water, by the process of coagulation-flocculation and make a comparative study between zeolite and kieselguhr. In the first part, we were interested in structural characterization by X-ray diffraction (XRD) and by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). In the second part, the experimental implementation of the methodology by design of experiment, box-Behnken and fractional factorial, to study the influence of 4 factors (concentration of the dye, pH, mass of the coagulant, time) on the treatment with zeolite and kieselguhr was implemented. The results showed that pH is the main factor that influences the response the most. The model is best for zeolite in the Box Behnken design, while the response is best predicted in the fractional factorial design for kieselguhr. In this study, we showed that both materials, zeolite and kieselguhr effectively remove the dye up to 95%.

Keywords : coagulation-flocculation-zeolite-kieselguhr- experimental designs-dye-water.