



Mémoire de Master

Présenté par :

- **TENSAOUT Saloua**

- **ZATOÛT Salima**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Modélisation par la méthode des plans d'expériences de l'élimination du vert de malachite par un adsorbant argileux.

Soutenue le : 02/07/2019

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|---------------------|---------------------------|--------------|
| ZAMOUCHE Abdelmalek | Génie des Procédés | Président |
| AZOUZ L'hachemi | Chimie | Examineur |
| BOUNOURI Yassine | Chimie | Encadreur |
| BERKANI Madjid | Chimie | Co-encadreur |

Remerciements

Nous tenons à remercier Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Monsieur BOUNOURI Yassine qui nous a encadrées et orientées. Nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous tenons également à remercier Monsieur BERKANI Madjid qui nous a fait l'honneur de co-encadrer ce travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Au nom du tout puissant

Je dédie ce travail

A mes très chers et précieux parents qui m'ont toujours soutenu, et à l'intérêt qu'ils ont toujours porté pour mes études, je ne les remercierai jamais assez, pour tout ce qu'ils font.

Que Dieu me les protèges.

A mes très chères :

Frères et sœurs.

Belles sœurs et beaux-frères.

Nièces et neveux,

Oncles et tantes.

Cousins et cousines.

A toutes mes copines

Et a tous mes amies

*Je tiens à remercier tous les étudiants de la promotion 2018/2019 CHIMIE ANALYTIQUE.
En fin à toute personne qui m'est cher au cœur.*

Que Dieu nous rassemble tous au paradis

SALOUA



Dédicaces

Au nom du tout puissant

Je dédie ce travail

A mes très chers et précieux parents qui m'ont toujours soutenu, et à l'intérêt qu'ils ont toujours porté pour mes études, je ne les remercierai jamais assez, pour tout ce qu'ils font.

Que Dieu me les protège.

A mes très chères :

Frères et sœurs.

Belles sœurs et beaux-frères.

Nièces et neveux,

Oncles et tantes.

Cousins et cousines.

A toutes mes copines

Et a tous mes amies

*Je tiens à remercier tous les étudiants de la promotion 2018/2019 CHIMIE ANALYTIQUE.
En fin à toute personne qui m'est cher au cœur.*

Que Dieu nous rassemble tous au paradis

SALIMA

SOMMAIRE

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| I. 1. Généralités sur l'adsorption..... | 3 |
| I. 1. 1. Définition..... | 3 |
| I. 1. 2. Types d'adsorption..... | 3 |
| I. 1. 2. 1. Adsorption physique..... | 3 |
| I. 1. 2. 2. Adsorption chimique..... | 3 |
| I. 1. 3. Mécanisme d'adsorption..... | 4 |
| I. 1. 4. Les paramètres influençant l'adsorption..... | 5 |
| I. 1. 5. Isotherme d'équilibre d'adsorption..... | 5 |
| I. 1. 6. Classification des isothermes d'adsorption..... | 5 |
| I. 1. 7. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption..... | 8 |
| I. 1. 7. 1. Modèle de Langmuir..... | 8 |
| I. 1. 7. 2. Modèle de Freundlich..... | 9 |
| I. 1. 7. 3. Autre modèle..... | 10 |
| I. 2. Les argiles..... | 11 |
| I. 2. 1. Définition..... | 11 |
| I. 2. 2. Structure des minéraux argileux..... | 11 |
| I. 2. 2. 1. Couche tétraédrique..... | 12 |
| I. 2. 2. 2. Couche octaédrique..... | 12 |
| I. 2. 3. Classification des argiles..... | 13 |
| I. 2. 4. Propriétés des argiles..... | 13 |
| I. 2. 4. 1. L'hydratation et le gonflement..... | 14 |
| I. 2. 4. 2. La surface spécifique..... | 14 |
| I. 2. 4. 3. Capacité d'échange cationique..... | 14 |
| I. 2. 5. Activation des argiles..... | 15 |
| I. 2. 5. 1. Activation thermique..... | 15 |
| I. 2. 5. 2. Activation chimique..... | 15 |
| I. 2. 6. Application des argiles activées..... | 15 |

| | |
|--|----|
| I. 3. Les colorants..... | 16 |
| I. 3. 1. Définition..... | 16 |
| I. 3. 2. La classification des colorants..... | 16 |
| I. 3. 2. 1. La classification chimique..... | 16 |
| I. 3. 2. 2. La classification tinctoriale..... | 17 |
| I. 3. 3. Utilisation et application des colorants..... | 17 |
| I. 3. 4. Toxicité des colorants des rejets industriels..... | 18 |
| I. 3. 5. Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usagées..... | 18 |
| I. 3. 5. 1. Méthodes biologiques..... | 18 |
| I. 3. 5. 2. Méthodes physico-chimiques..... | 18 |
| I. 4. Les plans d'expériences..... | 20 |
| I. 4. 1. Définition d'un plan d'expériences..... | 20 |
| I. 4. 2. Types des plans d'expériences..... | 20 |
| I. 4. 3. L'avantage du plan d'expériences..... | 20 |
| I. 4. 4. Démarche méthodologique d'un plan d'expériences..... | 21 |
| I. 4. 5. Terminologie..... | 22 |
| I. 4. 5. 1. Le facteur..... | 22 |
| I. 4. 5. 1. 1. Les différents types de facteurs..... | 22 |
| I. 4. 5. 1. 2. Effet d'un facteur..... | 22 |
| I. 4. 5. 2. La réponse..... | 23 |
| I. 4. 5. 2. 1. Surface de réponse..... | 23 |
| I. 4. 6. Modélisation mathématique..... | 24 |
| I. 4. 7. Variables codées ou variables centrées réduites..... | 25 |
| I. 4. 8. Forme matricielle du modèle mathématique..... | 25 |
| I. 4. 9. Calcul des coefficients de l'équation de régression..... | 27 |
| I. 4. 10. Analyse de régression..... | 28 |
| I. 4. 10. 1. Vérification de la signification des coefficients (test Student)..... | 28 |
| I. 4. 10. 2. Validation du modèle (test de FICHER)..... | 29 |
| I. 4. 10. 3. Coefficient de détermination..... | 30 |
| I. 4. 10. 4. Analyse des résidus..... | 30 |

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

| | |
|--|----|
| II. 1. L'adsorbant (l'argile)..... | 31 |
| II. 2. L'adsorbat (le vert de malachite)..... | 31 |
| II. 3. Techniques de caractérisation et de mesure..... | 32 |

| | |
|--|----|
| II. 3 .1. Analyse par Spectroscopie UV-Visible..... | 32 |
| II. 3. 2. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 33 |
| II. 3. 3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... | 34 |
| II. 3. 4. Mesures texturales (Méthode BET)..... | 34 |
| II. 4. Le protocole expérimental..... | 36 |
| II. 5. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination..... | 36 |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|--|----|
| III. 1. Caractérisation physico- chimique de l'argile..... | 38 |
| III. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 38 |
| III. 1. 2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)..... | 39 |
| III. 1. 3. Propriétés texturales..... | 40 |
| III. 1. 4. Analyse par spectroscopie UV-Visible..... | 41 |
| III. 2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences..... | 42 |
| III. 3. 1. Modélisation..... | 42 |
| III. 3. 1. 1. Programmation des essais..... | 42 |
| III. 3. 1. 2. Expérimentation..... | 43 |
| III. 2. 3. Calcul des coefficients..... | 44 |
| III. 2. 3. 1. Analyse statistique de l'équation de régression..... | 46 |
| III. 2. 3. 1. 1. Vérification de la signification des coefficients..... | 46 |
| III. 2. 3. 1. 2. Validation de l'équation de régression..... | 49 |
| III. 2. 3. 1. 2. 1. Recherche de biais..... | 49 |
| III. 2. 3. 1. 2. 2. Analyse des variances..... | 50 |
| III. 2. 3. 1. 2. 3. Coefficient de détermination..... | 50 |
| III. 2. 3. 1. 2. 4. Analyse des résidus..... | 51 |
| III. 2. 4. Etude des effets principaux et des effets d'interaction..... | 53 |
| III. 2. 4. 1. Etude des effets principaux..... | 53 |
| III. 2. 4. 2. Etude des effets d'interaction..... | 54 |
| III. 2. 4. 2. 1. Effet d'interaction double..... | 54 |
| III. 2. 4. 2. 1. 1. Effet d'interaction « masse – temps »..... | 54 |
| III. 2. 4. 2. 1. 2. Effet d'interaction « masse – concentration »..... | 55 |
| III. 2. 4. 2. 1. 3. Effet d'interaction « masse – température »..... | 56 |
| III. 2. 4. 2. 1. 4. Effet d'interaction « temps – concentration »..... | 57 |
| III. 2. 4. 2. 1. 5. Effet d'interaction « temps – température »..... | 58 |
| III. 2. 4. 2. 1. 6. Effet d'interaction « concentration – température »..... | 59 |

III. 2. 4. 2. 2. Effet d'interaction triple.....60
III.2. 4. 2. 2. 1. Effet d'interaction « masse – temps et concentration ».....60
III. 2. 4. 2. 2. 2. Effet d'interaction « masse – temps et température ».....61
CONCLUSION.....62

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Annexes

LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

| | |
|----------------------------|--|
| α | Pente de la droite transformée BET |
| β | Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET. |
| δ | Coefficient d'affinité de la vapeur. |
| d_{hkl} (nm) | Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl) |
| θ | Angle d'incidence des Rayons X |
| ε | Coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm). |
| λ (nm) | Longueur d'onde des rayons X. |
| λ_{max} (nm) | Longueur d'onde maximale |
| σ (Å ²) | Surface occupée par une molécule de vapeur. |
| w (tr/min) | Vitesse d'agitation |
| A | Absorbance |
| a_j | le j ^{ème} coefficient de l'équation de régression. |
| C | Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié |
| C_e (mg/l) | Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre |
| C_0 (mg/l) | Concentration initiale du colorant |
| C_t (mg/l) | Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t |
| CEC | Capacité d'échange cationique. |
| DCO | Demande chimique en oxygène. |
| EA | énergie d'attraction. |
| EC | énergie de cohésion. |
| I_0 | Intensité du faisceau incident. |
| I | Intensité du faisceau émergent de la solution. |
| l | Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm). |
| % <i>élimination</i> | Taux d'élimination |
| K_F | Coefficient de Freundlich |
| K_L (l/mg) | Constante de Langmuir caractéristique |
| N (mol ⁻¹) | Nombre des expériences. |
| 1/n | Paramètre de Freundlich |
| P (atm) | Pression |
| P_0 (atm) | Pression de vapeur saturation. |
| P/P_0 | Pression relative |

| | |
|---------------------------------------|--|
| m (g) | Masse de l'adsorbant |
| q_e (mg/g) | Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre |
| q_{\max} (mg/g) | Capacité maximale d'adsorption |
| q_t (mg/g) | Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t |
| R (J/mol.K) | Constante des gaz parfait |
| R^2 | Coefficient de corrélation |
| \bar{R}^2 | Coefficient de détermination corrigé. |
| S | Variance de sondage. |
| S_{BET} (m ² /g) | Surface spécifique calculée par la méthode BET |
| S_{mic} (m ² /g) | Surface microporeuse |
| S_{ext} (m ² /g) | Surface spécifique externe |
| t (min) | temps de contact |
| t_j | Coefficient de student. |
| T (°C ou K) | Température |
| V (ml) | Volume de la solution |
| V_{ads} (cm ³ /g) | Volume adsorbé |
| V_M (l/mol) | Volume molaire |
| V_{mic} (cm ³ /g) | Volume des micropores |
| V_{tot} (cm ³ /g) | Volume total |
| X_j | Variable centrée réduite. |
| Y_i | Résultats expérimentaux. |
| \hat{y}_i | Résultats calculé à partir du modèle. |
| Z_j | Facteur contrôlé. |
| Z_j^0 | Variable réelle correspondante au centre du plan ou parfois niveau fondamentale. |
| $Z_{j \max}$ | Valeur maximale de la variable réelle. |
| $Z_{j \min}$ | Valeur minimale de la variable réelle. |

Sigles

| | |
|-------|--|
| CAS | Chemical Abstract service |
| CI | Color Index |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| IRTF | Infrarouge à Transformée de Fourier |
| BET | Brunauer Emmett et Teller |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry. |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I. 1 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain..... | 4 |
| Figure I. 2 : Allure des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC..... | 6 |
| Figure I. 3 : Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC..... | 7 |
| Figure I. 4 : Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide..... | 7 |
| Figure I. 5 : Représentation des couches tétraédriques et octaédriques..... | 11 |
| Figure I. 6 : Structure d'une couche tétraédrique..... | 12 |
| Figure I. 7 : Structure d'une couche octaédrique..... | 12 |
| Figure I. 8 : Représentations schématiques de la structure des feuillets élémentaires : (a) Feuillet 1 :1 ; (b) Feuillet 2 :1 ; (c) Feuillet 2 :1 :1..... | 13 |
| Figure I. 9 : Représentation schématique de l'augmentation de l'espace inter-foliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable..... | 14 |
| Figure I. 10 : Les étapes à suivre pour l'établissement d'un plan d'expérience..... | 21 |
| Figure I. 11 : Domaine de variation du facteur..... | 22 |
| Figure I. 12 : La surface de réponse..... | 23 |
| Figure II. 1 : Structure chimique du vert de malachite..... | 32 |
| Figure II. 2 : Dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption..... | 36 |
| Figure III. 1 : Spectre DRX de la kérolite-stévensite..... | 38 |
| Figure III. 2 : Spectres IRTF de l'argile..... | 39 |
| Figure III. 3 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile..... | 40 |
| Figure III. 4 : Détermination de la longueur d'onde maximale du vert de malachite..... | 41 |
| Figure III. 5 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite..... | 42 |
| Figure III. 6 : Diagramme de Pareto des effets standards..... | 49 |
| Figure III. 7 : Droite d'ajustement entre les réponses expérimentales et les réponses prédites..... | 51 |
| Figure III. 8 : Diagramme des résidus..... | 52 |
| Figure III. 9 : Les effets principaux..... | 53 |
| Figure III. 10 : Effet d'interaction masse – temps..... | 54 |
| Figure III. 11 : Effet d'interaction masse – concentration..... | 55 |
| Figure III. 12 : Effet d'interaction masse – température..... | 56 |
| Figure III. 13 : Effet d'interaction temps - concentration..... | 57 |
| Figure III. 14 : Effet d'interaction temps – température..... | 58 |
| Figure III. 15 : Effet d'interaction concentration – température..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Figure III. 16 : Effet d'interaction masse – temps et concentration..... | 60 |
| Figure III. 17 : Effet d'interaction masse – temps et température..... | 61 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I. 1 : Caractéristiques des deux types d'adsorption..... | 4 |
| Tableau I. 2 : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption..... | 9 |
| Tableau I. 3 : Capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques | 15 |
| Tableau I. 4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes..... | 16 |
| Tableau I. 5 : Colorants solubles et insolubles dans l'eau..... | 17 |
| Tableau I. 6 : Matrice de calcul des effets à deux facteurs..... | 27 |
| Tableau II. 1 : Composition chimique de la terre décolorante..... | 31 |
| Tableau II. 2 : Caractéristiques du colorant vert de malachite..... | 32 |
| Tableau III. 1 : Propriétés structurales de l'argile..... | 41 |
| Tableau III. 2 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux..... | 42 |
| Tableau III. 3 : Matrice des essais du plan 24..... | 43 |
| Tableau III. 4 : Valeurs des coefficients du modèle..... | 46 |
| Tableau III. 5 : Valeurs des variances..... | 47 |
| Tableau III. 6 : Coefficients du test de STUDENT..... | 48 |
| Tableau III. 7 : Réponses données par le modèle..... | 49 |
| Tableau III. 8 : Calcul des résidus..... | 52 |

INTRODUCTION

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. La croissance démographique conjuguée avec le développement économique et industriel font une sorte que la demande en eaux ne cesse d'augmenter et donc sa pollution.

Le secteur industriel (agricole, pharmaceutique et textile,...) est un facteur majeur affectant la qualité de l'eau. Les rejets de ce premier site : les colorants, les pesticides et les médicaments représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité due à leur structure moléculaire [1].

Ces dernières années, des études ont été élaborées dans le domaine de la lutte contre la pollution industrielle. Il existe diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter ces effluents pollués tel que le traitement aérobie ou anaérobie, coagulation–floculation, filtration sur membrane, flottation, oxydation chimique et élimination par adsorption [2].

L'adsorption est le procédé le plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres méthodes. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant ; parmi eux on cite : charbon actif, argile, zéolites, ...) [3].

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de faire une étude sur la modélisation par la méthode des plans d'expériences de l'élimination du vert de malachite par un adsorbant argileux. L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'adsorption sur l'élimination des colorants, suivi d'une modélisation de la capacité d'adsorption par la planification des expériences. Cette méthode demeure un outil statistique et mathématique de conception des expériences qui permet de construire et déterminer un modèle mathématique qui relie la réponse aux différents facteurs expérimentaux choisis. En outre, elle permet également de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mener à bien une étude donnée.

Notre étude est structurée en trois chapitres :

- Le *premier chapitre* est une synthèse bibliographique concernant des généralités sur l'adsorption, les argiles, les colorants et la méthode des plans d'expériences.
- Le *deuxième chapitre* présente le matériel et les produits utilisés, les méthodes de caractérisation, ainsi que le protocole expérimental ayant permis la réalisation de cette étude.
- Le *troisième chapitre* expose les différents résultats obtenus et leur discussion par rapport à ceux de la littérature à savoir :

- ✓ Les résultats de caractérisation de l'adsorbant (argile)
- ✓ Les résultats de modélisation par un plan factoriel complet (2^4) à quatre facteurs : masse de l'adsorbant (g), temps de contact (min), concentration de la solution en colorant (mg/L) et température de la solution ($^{\circ}\text{C}$).

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion, mettrons en évidence l'ensemble des résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Généralités sur l'adsorption :

I. 1. 1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface spontané, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant selon différents processus. Elle est considérée comme un procédé de traitement dont le but est d'éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [4].

I. 1. 2. Types d'adsorption :

Selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, on peut distinguer deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

I. 1. 2. 1. Adsorption physique :

L'adsorption physique est caractérisée par des interactions faibles avec des énergies d'adsorption comprises entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹. Elle repose sur des forces intermoléculaires telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Elle est réversible, peut spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [5 - 6].

I. 1. 2. 2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou ioniques similaires à celles qui se produisent lors d'une réaction chimique. Cette liaison résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, avec des énergies d'adsorption supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. L'adsorption chimique est généralement spécifique et irréversible qui ne peut avoir lieu qu'en monocouche avec une vitesse d'adsorption lente [5, 7]. Le tableau I. 1 récapitule les différentes caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique.

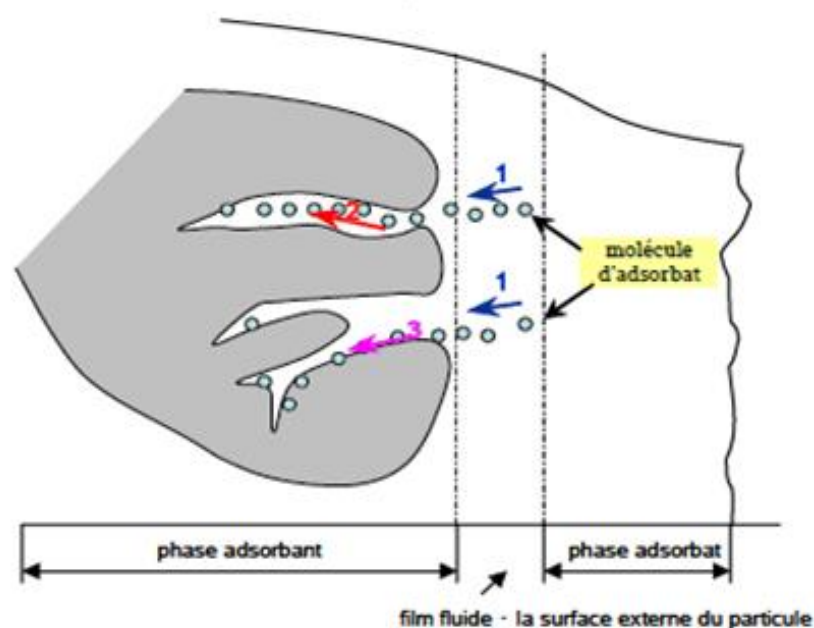
Tableau I. 1 : Caractéristiques des deux types d'adsorption.

| Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--|---|
| Chaleur d'adsorption basse | Chaleur d'adsorption élevée |
| Non spécifique | Très spécifique |
| Formation de monocouche ou de multicouches | Formation de monocouche seulement |
| Rapide, réversible | Peut-être lente et irréversible |
| Pas d'échange d'électrons | Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons |

I. 1. 3. Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption repose sur le transfert des molécules d'une phase liquide vers les sites actifs de l'adsorbant (figure I. 1) [8], ce phénomène s'effectue en 4 étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [9].

**Figure I. 1** : Mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôle la cinétique globale d'adsorption. L'étude des cinétiques d'adsorption permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir un modèle approprié à la description de la cinétique.

I. 1. 4. Les paramètres influençant l'adsorption :

Divers facteurs influencent sur le phénomène d'adsorption dont on distingue [10] :

- La nature de l'adsorbant : surface spécifique, la densité et la nature des groupes fonctionnels situés à sa surface et la distribution de la taille des pores.
- La nature de l'adsorbat : la masse moléculaire, la polarité, la solubilité, la taille des molécules et la nature des groupements fonctionnels (acide ou basique).
- Les conditions opératoires : la concentration en adsorbant et en adsorbat, la température de la solution, la présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption, le pH du milieu, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat et la vitesse d'agitation.

I. 1. 5. Isotherme d'équilibre d'adsorption :

Lors de la mise en contact d'adsorbant et d'adsorbat, un équilibre d'adsorption s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [8, 10] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (I. 1)$$

Où :

V : Volume de la solution (l).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg. l⁻¹).

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg. l⁻¹).

m : masse de l'adsorbant (g).

La forme de cette courbe permet d'avoir plus d'informations sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interaction entre molécules adsorbées ou non.

I. 1. 6. Classification des isothermes d'adsorption :

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente.

Suivant la forme de la courbe de l'isotherme d'adsorption, on distingue deux grandes classifications à savoir :

a) Classifications de l'IUPAC :

La figure I. 2 montre les six types d'isothermes d'adsorption-désorption, établis par l'IUPAC [11-12]. Ces types d'isothermes se rencontrent dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse tant comme en phase aqueuse. Le type d'isotherme permet de tirer des informations qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

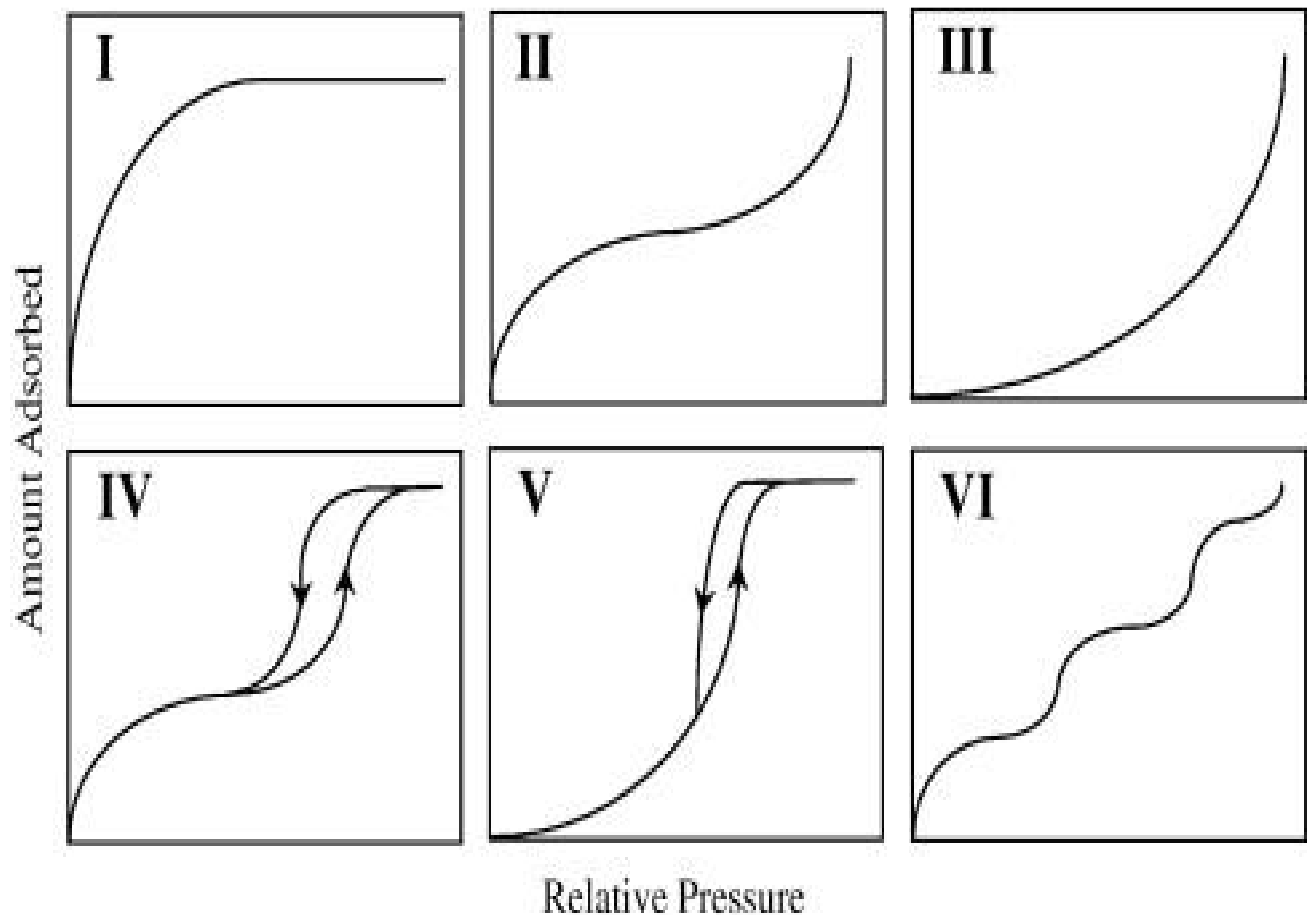


Figure I. 2 : Allure des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [13]

• Isotherme d'adsorption de type I :

L'isotherme de type I est caractéristique des adsorbants dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. La forme de cette isotherme se rapproche du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

• Isothermes d'adsorption de types II et III :

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important (diamètre des pores supérieur à 500 Å). Pour ce type d'adsorbants l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire.

• **Isotherme d'adsorption de type IV :**

Les isothermes de ce type sont associées aux adsorbants mésoporeux (le diamètre des pores compris entre 20 et 500 Å). Elles se caractérisent par la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée. Ils représentent des interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant. Ces isothermes sont caractérisées par la formation d'hystérésis au cours de la désorption. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la [figure I. 3 \[14\]](#).

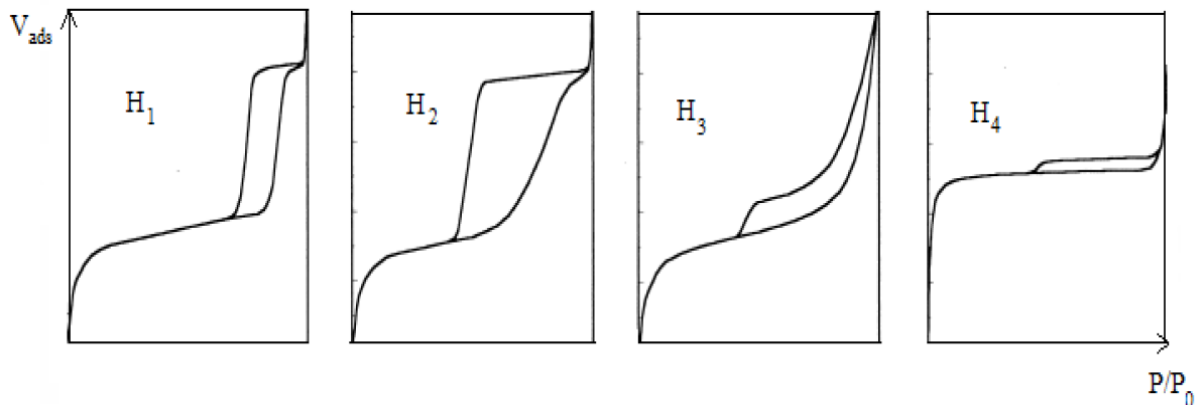


Figure I. 3 : Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC [\[12\]](#).

• **Isotherme de type VI** est associée à une adsorption couche par couche sur une surface non poreuse hautement uniforme.

b) Classification de Giles :

Cette classification a été proposée par Giles et Ewan en 1974. Ils ont proposé un classement à base de la forme de la partie initiale de la courbe ([figure I. 4 \[15\]](#)).

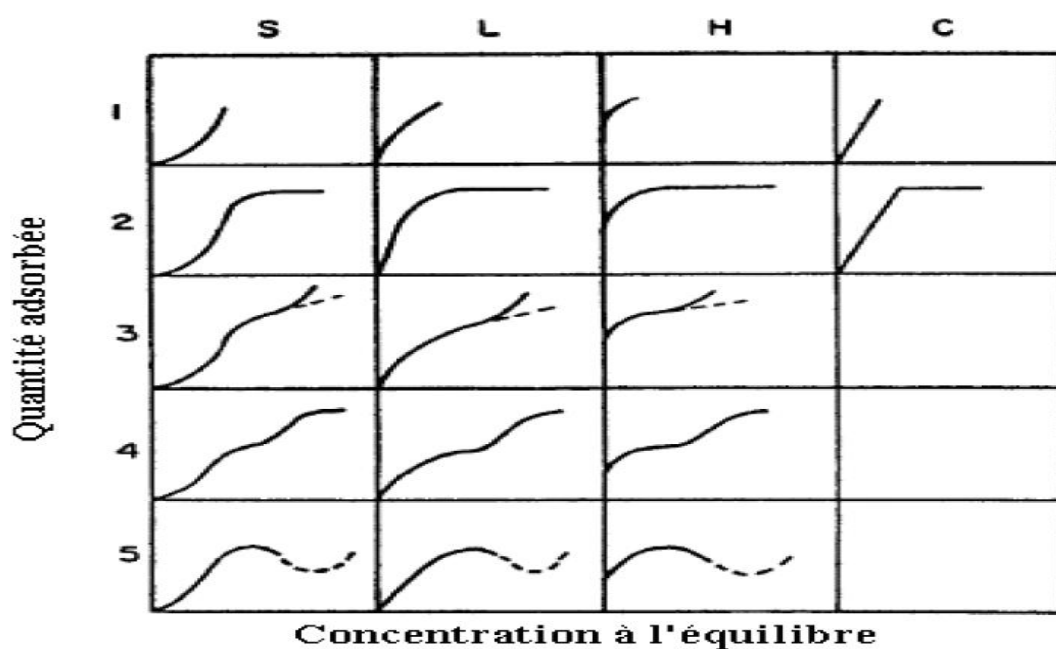


Figure I. 4 : Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide [\[15\]](#).

Ces isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales **S, L, H, C** :

- **Les isothermes de Type S (Sigmoide)** : elles présentent une concavité tournée vers le haut à faible concentration. Elles s'obtiennent généralement dans le cas de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules peut se faire verticalement [16 - 17].
- **Les isothermes de Type L (dite de Langmuir)** : elles présentent une concavité tournée vers le bas à faible concentration. Ce phénomène se produit quand l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat [18].
- **Les isothermes de Type H (hautes affinités)** : Ce type d'isotherme s'observe lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces isothermes ne commencent pas par zéro à une valeur positive ; ce qui indique une grande affinité de l'adsorbat vers l'adsorbant [15].
- **Les isothermes de Type C (partitions Constantes)** : Ce type d'isotherme est rencontré lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption mais avec toujours le même partage. Elles se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [19].

I. 1. 7. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption :

Divers modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles dont l'utilisation est plus fréquente sont les modèles de Langmuir et de Freundlich en raison de leur expression mathématique simple et leurs représentations correctes des isothermes d'équilibre d'adsorption. En plus de ces deux modèles, d'autres modèles, plus complexes, ont été également développés.

I. 1. 7. 1. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption des molécules gazeuses sur une surface solide. Il s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses [20] :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).
- L'adsorption se fait en monocouche ;

L'isotherme est modélisée par l'équation suivante :

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

Où :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_{max} : Quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹)

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg. l⁻¹)

K_L : Constante de Langmuir (l. mg⁻¹)

La constante de Langmuir K_L dépend de la température. Elle donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

La linéarité de l'équation (I. 2) nous donnera l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (I. 3)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{K_L q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}}$.

Le paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) donné par la relation : $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i}$

Il permet d'exprimer les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir [21 - 22]

C_i : Concentration initiale en phase liquide (mg. l⁻¹).

La valeur de R_L donne une indication sur le type d'adsorption comme le résume le [tableau I. 2](#) :

Tableau I. 2 : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [22 - 23].

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

I. 1. 7. 2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il ne prend pas en compte la saturation des sites d'adsorption sur le matériau considéré, et il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [24] :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{I. 4})$$

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)

n : Coefficient de Freundlich

K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température. K_F caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant. L'équation du modèle de Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (\text{I. 5})$$

I. 1. 7. 3. Autre modèle : En plus de ces deux modèles, il existe d'autres modèles qui ont été développés pour la description des interactions adsorbant-adsorbat tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich..., l'application de ces modèles est délicate car ils nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres [25].

I. 2. Les argiles :

I. 2. 1. Définition :

Le mot argile provient du mot latin « argilo » qui signifie blanc. Les argiles sont composées essentiellement de particules microcristallines d'un petit groupe de minéraux, appelés les minéraux argileux. La structure feuilletée de ces derniers, a fait que les scientifiques les ont rangés dans la famille des phyllosilicates, avec une couleur qui varie en fonction des oxydes de fer qu'elle renferme et des particules de taille très faible (2 à 5 μm) [26 - 27].

I. 2. 2. Structure des minéraux argileux :

En termes de structure, les minéraux argileux appartiennent généralement au groupe des phyllosilicates, appelés habituellement silicates lamellaires ou silicates en feuillets. Leur structure cristallographique de base provient de l'assemblage de deux types de couches élémentaires : les couches tétraédriques (T) et les couches octaédriques (O) (figure I. 5) [28].

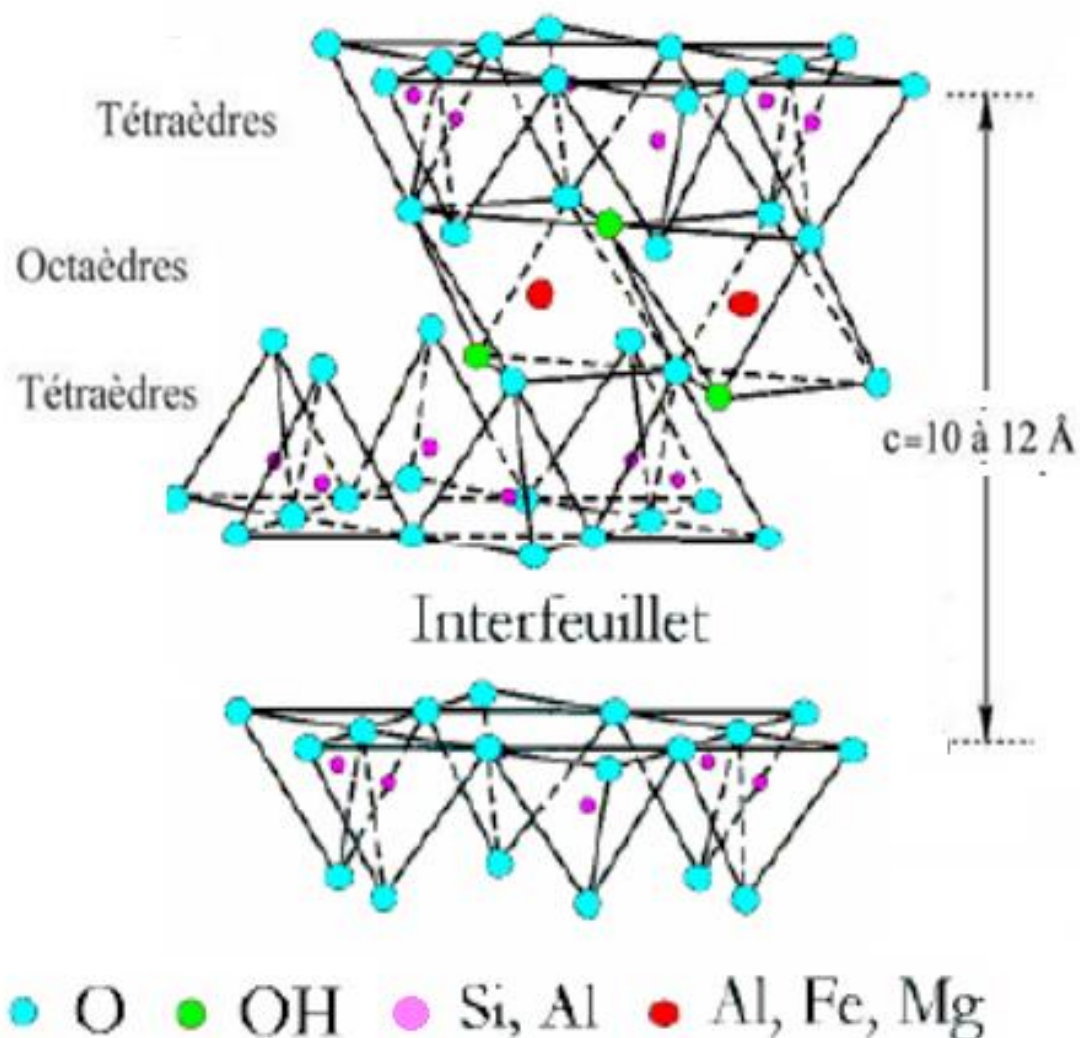


Figure I. 5 : Représentation des couches tétraédriques et octaédriques.

I. 2. 2. 1. Couche tétraédrique :

Les couches tétraédriques sont formées par un agencement de tétraèdre de SiO_4^{4-} (un atome de silicium (Si) est entouré par quatre atomes d'oxygène). Ces groupes de tétraèdre sont disposés en réseau hexagonal qui se répète pour former un feuillet de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$ (figure I. 6) [29].

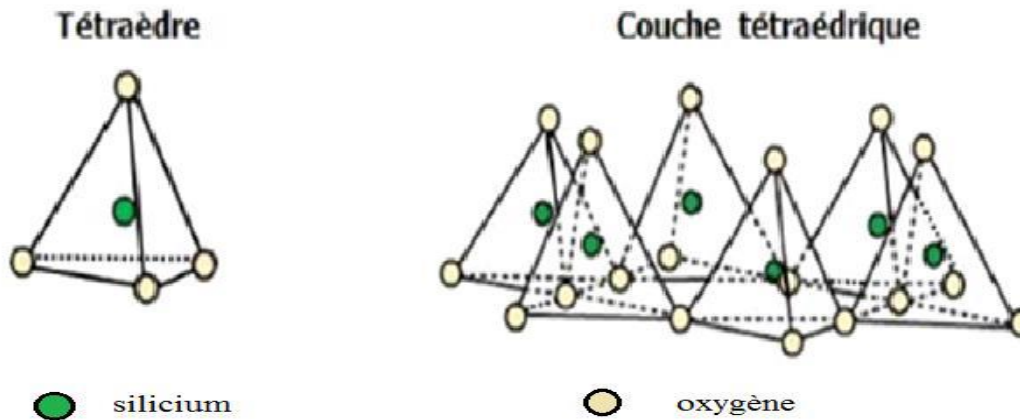


Figure I. 6 : Structure d'une couche tétraédrique.

I. 2. 2. 2. Couche octaédrique :

Cette couche est formée par l'enchainement de plusieurs octaèdres qui partagent des atomes d'oxygènes et d'hydroxydes entre eux. En général on trouve les atomes d'Aluminium (Al) ou de Magnésium (Mg) au centre (figure I. 7) [29].

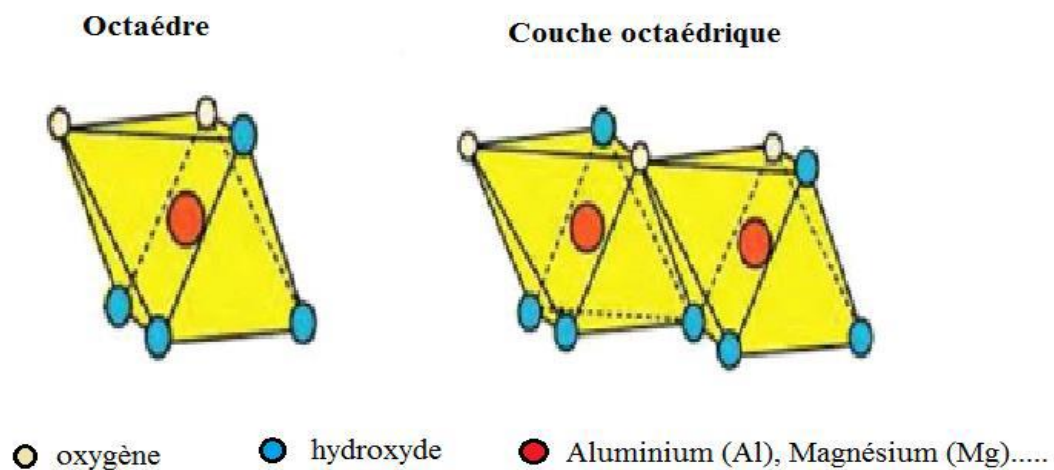


Figure I. 7 : Structure d'une couche octaédrique.

L'assemblage de couches tétraédriques et octaédriques formera le feuillet et leur nombre déterminera son épaisseur. Chaque feuillet élémentaire est séparé du suivant par un espace vide appelé espace inter-foliaire. Cet espace peut renfermer des cations mobiles accompagnés de leurs molécules d'eau de solvatation.

Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace inter-foliaire et être remplacés par d'autres, on dit qu'ils sont échangeables [30 - 31]. Ces derniers sont venus équilibrer les déficits de charge provoqués par les substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($S_i^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$) ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$ ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$) [30 - 32].

I. 2. 3. Classification des argiles :

La classification des argiles se fait en fonction de la composition du feuillet élémentaire. Selon l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue trois grandes familles (figure I. 8) [33] :

- **Famille du Kaolin ou série 1-1 (T-O)** : pour cette famille le feuillet est composé d'une couche tétraédrique superposée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Famille des Smectites et des Micas ou série 2-1 (T-O-T)** : le feuillet est composé d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (T-O-T), son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Famille des Chlorites ou série 2-1-1 (T-O-T-O)** : le feuillet comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2 :1, une couche octaédrique insérée dans l'espace inter-foliaire, son épaisseur est environ 14 Å.

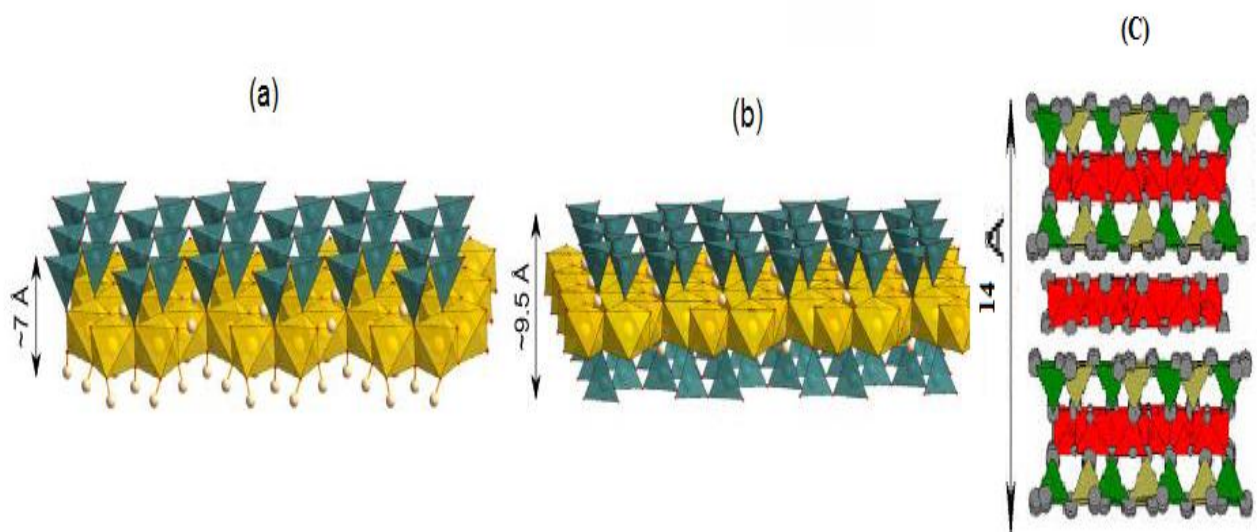


Figure I. 8 : Représentations schématiques de la structure des feuillets élémentaires :

(a) Feuillet 1:1 ; (b) Feuillet 2:1; (c) Feuillet 2 :1 :1 [34].

I. 2. 4. Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux possèdent plusieurs propriétés physiques et physico-chimiques dont le rôle est fondamental dans les processus de sorption. Ces propriétés résultent à la fois de leur composition chimique, leur structure et leur morphologie et des conditions physico-chimiques dans lesquelles ils se trouvent. Les propriétés les plus importantes de ces minéraux sont :

I. 2. 4. 1. L'hydratation et le gonflement :

C'est la propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle et en présence d'eau. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces inter-foliaires conduit à une augmentation du volume et à l'apparition d'une pression de gonflement qui dépend de la distance entre les feuillets et de la nature du cation échangeable. L'hydratation de ces minéraux résultait de la concurrence entre l'énergie d'attraction des molécules d'eau (EA) qui correspond à la somme des interactions (eau-cations, eau-eau et eau-feuillets) et l'énergie de cohésion inter-feuillets (EC) qui dépend des cations inter-foliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets (figure I. 9) [35].

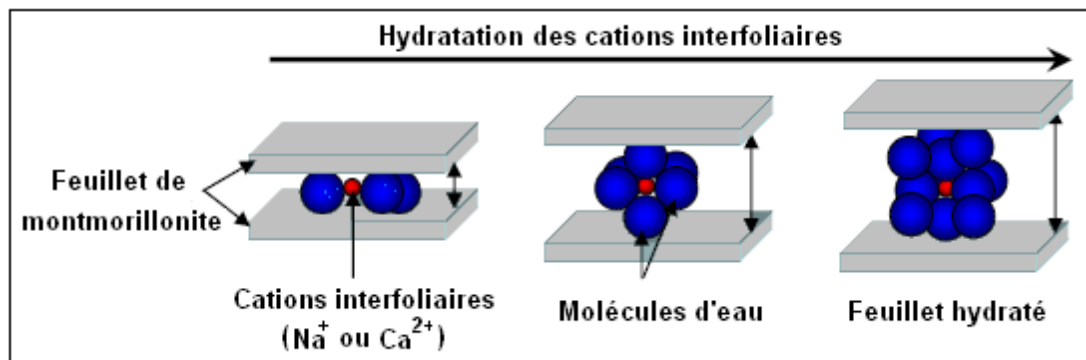


Figure I. 9 : Représentation schématique de l'augmentation de l'espace inter-foliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable [36].

I. 2. 4. 2. La surface spécifique :

La surface spécifique est un paramètre physique qui est utilisé dans l'étude des solides divisés en particulier ceux appliqués en catalyse. Dans le cas des argiles, elle est définie comme étant la surface totale (surface externe et interne des feuillets) par unité de masse du solide, accessible aux atomes et aux molécules. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité de substance adsorbée par le matériau [14].

I. 2. 4. 3. Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle mesure le nombre de cations échangeable monovalents et de divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ($m_{eq}/100\text{ g}$) [37].

Le tableau I. 3 regroupe les capacités d'échange cationique des principales espèces.

Tableau I. 3 : Capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [30].

| Echantillons | CEC (m _{eq} /100 g) |
|-----------------|------------------------------|
| Kaolinite | 1-3 |
| Illite | 10-40 |
| Chlorite | 10-40 |
| Montmorillonite | 80-150 |
| Vermiculite | 100-150 |

I. 2. 5. Activation des argiles :

L'argile à son état naturel a des capacités d'adsorption limitées et son utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, elle doit subir un traitement d'activation physique ou chimique afin d'améliorer ses performances [38].

Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

I. 2. 5. 1. Activation thermique :

Elle repose sur l'exposition de l'argile à une source de chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius (selon la résistance du matériau). Ce traitement thermique provoque des modifications dans la structure de l'argile. Sa déshydratation qui libère des sites et augmente la surface spécifique de l'argile. Par conséquent, la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [39 - 40].

I. 2. 5. 2. Activation chimique :

Elle est basée sur l'attaque de l'argile par des acides forts, tels que l'acide sulfurique [41 – 42], l'acide chlorhydrique [38, 43], l'acide phosphorique [44] ou l'acide nitrique [45]. Cette activation provoque la digestion de la partie cristalline la plus fragile aux acides, se traduisant par la formation d'espaces vides dans le matériau argileux, appelés pores. Elle se fait souvent à chaud afin d'accélère la réaction d'attaque de la charpente d'Al, Mg et Fe par les protons de l'acide. Cette technique améliore généralement d'avantage les propriétés d'adsorption de l'argile [46].

I. 2. 6. Application des argiles activées :

Les argiles activées sont utilisées dans de nombreuses activités tel que : dans le traitement des eaux polluées par des composés organiques toxiques [47] ; dans la rétention des éléments radioactifs [48] ; dans la fixation des métaux lourds [49] ; de colorants textiles [50] ; de pesticides et autres

herbicides qui sont présents en solutions aqueuses [51]. Comme elles sont également appliquées dans la décoloration au cours du raffinage des huiles alimentaires [52].

I. 3. Les colorants :

I. 3. 1. Définition :

Un colorant est un composé organique naturel ou synthétique qui a la propriété de teindre une substance d'une manière durable et absorbe la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm). Cette substance possède deux groupements indépendants. Un groupement lui donne la couleur appelée chromophore et un autre qui lui permet sa fixation appelé auxochrome [9, 53].

Le tableau I. 4 représente les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau I. 4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [54].

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

I. 3. 2. La classification des colorants :

Les colorants peuvent être classifiés selon plusieurs façons, y compris la couleur, l'utilisation prévue, le nom commercial, la constitution chimique et la base de l'application [55].

Parmi ces classifications, les plus utilisées sont la classification selon la structure chimique et la méthode d'utilisation ou d'application.

I. 3. 2. 1. La classification chimique :

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques est basé sur la nature du chromophore qui lui donne sa couleur ou selon son groupement auxochrome qui lui permet sa fixation [56]. Ce qui nous amène à distinguer les principales familles suivantes :

- a) les colorants azoïques.
- b) les colorants anthraquinoniques.
- c) les colorants indigoïdes.
- d) les colorants polyethniques.

- e) les colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.
- f) les phtalocyanines.
- g) les colorants nitrés et nitrosés.

I. 3. 2. 2. La classification tinctoriale :

Cette méthode repose sur le procédé employé pour teinter le matériau, qui est déterminé selon la structure chimique du matériau à colorer. Les familles des colorants les plus importantes selon cette méthode sont [54] :

- a) - les colorants acides ou anioniques
- b) - les colorants directs ;
- c) - les colorants au soufre ;
- e) - les colorants de la cuve ;
- f) - les colorants réactifs ;
- g) - les colorants azoïques ;
- h) - les pigments.

Parmi ces différentes familles on distingue celles qui sont solubles et celle qui sont insolubles dans l'eau. Le [tableau I. 5](#) représente les colorants solubles et insolubles dans l'eau [57].

Tableau I. 5 : Colorants solubles et insolubles dans l'eau.

| Les colorants solubles | Les colorants insolubles |
|------------------------|--------------------------|
| Acide ou anionique | Soufre |
| Directs ou substantifs | Cuve |
| Réactifs | Azoïque |
| | Pigments |

I. 3. 3. Utilisation et application des colorants :

Dans ces dernières années, l'utilisation des colorants augmente dans les différents domaines tel que l'industrie textile, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile à usage médical, des matières plastiques (pigments), pharmaceutiques (colorants), des cosmétiques, agroalimentaire (colorants alimentaires) et dans l'imprimerie (encre, papier). Il y a plus de 30 ans, l'industrie des colorants en Europe occidentale a commencé à étudier les propriétés toxicologiques des colorants. Actuellement, des lois et des règlements exigent des fabricants,

d'évaluer le potentiel de risque, de chacune de leurs substances avant de les rejeter dans la nature [56].

I. 3. 4. Toxicité des colorants des rejets industriels :

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (toxicité aigüe et toxicité chronique) [58]. De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile sont toxiques pour l'environnement d'une façon générale et pour l'homme particulièrement [59]. Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines ou bien d'une autre façon déclenchée potentiellement des effets cancérogènes [60].

I. 3. 5. Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usagées :

Dans les pays développés les eaux usagées des usines sont traitées par plusieurs techniques de dépollutions avant de quitter l'usine. Les principales méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

I. 3. 5. 1. Méthodes biologiques :

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorée ; elle a été utilisée depuis plus de 150 années. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories [56] :

➤ **Traitement aérobie :** C'est le procédé le plus efficace pour les rejets textiles. Il nécessite la présence de l'air (oxygène) pour que la boue ou les polluants atteignent une décomposition parfaite par des bactéries et autre micro-organisme. Cette technique prend beaucoup de temps pour qu'une grande quantité de polluants organiques soit dégradées [61].

➤ **Traitement anaérobie :** Ce procédé est utilisé dans les stations d'épuration des eaux. Il présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Cette technique fonctionne en absence de l'oxygène et la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation de dioxyde de carbone, de l'eau et de méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie (chauffage) ou pour l'éclairage [53].

I. 3. 5. 2. Méthodes physico-chimiques :

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux colorées entre autres la filtration sur membrane, la coagulation-floculation, la flottation, l'adsorption, etc.

- **La coagulation-floculation** : C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer les impuretés contenues dans l'eau. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Cette technique est caractérisée par l'injection et la dispersion de produit chimique afin d'agglomérer les colloïdes pour être facile à filtrer et séparer de l'eau.
- **La filtration sur membrane** : C'est un procédé de séparation physique qui se déroule en phase liquide. Elle est utilisée depuis des dizaines d'années pour retirer les éléments indésirables. Il existe différentes techniques membranaires telle que l'osmose inverse, la nano filtration, l'ultrafiltration et la microfiltration. Ces systèmes ont l'avantage d'utiliser peu de produit chimique et engendrent un coût d'exploitation relativement faible [62].
- **Flottation** : C'est un procédé de séparation solide-liquide qui a pour objet l'élimination des matières en suspensions comme les huiles et les hydrocarbures qui se trouvent dans l'eau. Le principe de cette technique est fondé sur les différences de leur densité dans un milieu liquide.
- **Oxydation chimique** : Cette technique est considérée comme un pré traitement biologique. Elle est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables ou toxiques à des fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter. Ce procédé utilise des oxydants forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium pour forcer la dégradation [56].
- **Élimination par adsorption** : Actuellement il s'avère que la technique d'adsorption est efficace pour l'élimination des colorants dans les eaux usagées de l'industrie textile. C'est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide (adsorbant). Elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants. Dans l'industrie, les principaux adsorbants utilisés (les charbons actifs, les zéolites, les argiles, les alumines et les gels de silices), ont des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [63].

I. 4. Les plans d'expériences :

I. 4. 1. Définition d'un plan d'expériences :

Le plan d'expériences est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser. L'élaboration d'un plan d'expériences commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène. Les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude qu'elle soit technique ou bien économique. Les plans d'expériences permettent d'obtenir le maximum de renseignements avec un minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [64].

I. 4. 2. Types des plans d'expériences :

Il existe plusieurs types de plans d'expériences. Les plus utilisés sont :

- Plans de criblage
- Plans de modélisation
- Plans de mélanges

Le premier et le deuxième type couvrent les facteurs indépendants (les facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire et le choix du niveau d'un facteur n'entraîne aucune contrainte sur le choix des niveaux des autres facteurs). Par contre, le troisième type est réservé aux facteurs dépendants (les facteurs dont les niveaux sont liés entre eux).

Les plans de criblage sont utilisés au début d'une étude afin de découvrir les facteurs les plus influents sur la réponse. Par contre, les plans de modélisation et de mélange servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse [65].

I. 4. 3. L'avantage du plan d'expériences :

Les plans d'expériences sont à la base des protocoles industriels modernes [64]. Les expérimentateurs ont constaté que la méthode des plans d'expériences est plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision. Les principaux avantages de cette méthode sont [64] :

- ❖ Une diminution notable du nombre d'essais ;
- ❖ Une possibilité d'augmenter le nombre de facteurs étudiés ou leurs niveaux ;
- ❖ Une prise en compte d'éventuelles interactions entre facteurs ;
- ❖ Une recherche de la réponse optimale ;
- ❖ Une modélisation simple des résultats ;
- ❖ Une bonne précision dans la détermination des résultats ;

I. 4. 4. Démarche méthodologique d'un plan d'expériences [66] :

Le plan d'expériences, dans sa démarche d'acquisition de connaissance, vise à identifier un modèle reliant les réponses aux facteurs. Les étapes à suivre sont de l'ordre de cinq (figure I. 10) :

- **Formalisation du problème** : Il permet de décrire d'une part les objectifs du plan d'expérience, d'autre part les entrées et les sorties de la boîte noire symbolisant le phénomène (facteurs et réponses).
- **Construction du plan (planification)** : Cette étape a pour but d'élaborer la liste des essais expérimentaux et de fixer l'ordre de leurs réalisations.
- **Expérimentation** : Elle consiste à mesurer la réponse pour toutes les combinaisons des facteurs indiqués dans la matrice d'essai.
- **Analyse des résultats** : Cette étape consiste à extraire le maximum d'informations des résultats expérimentaux et répondre à la question posée. Elle permet d'ajuster un modèle de régression expliquant l'influence de chaque facteur sur la réponse choisi.
- **Optimisation de la réponse** : Cette étape est une synthèse des connaissances acquises. Elle permet de valider les conclusions et de décider des actions à entreprendre. Elle consiste à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum de la réponse étudiée [66].

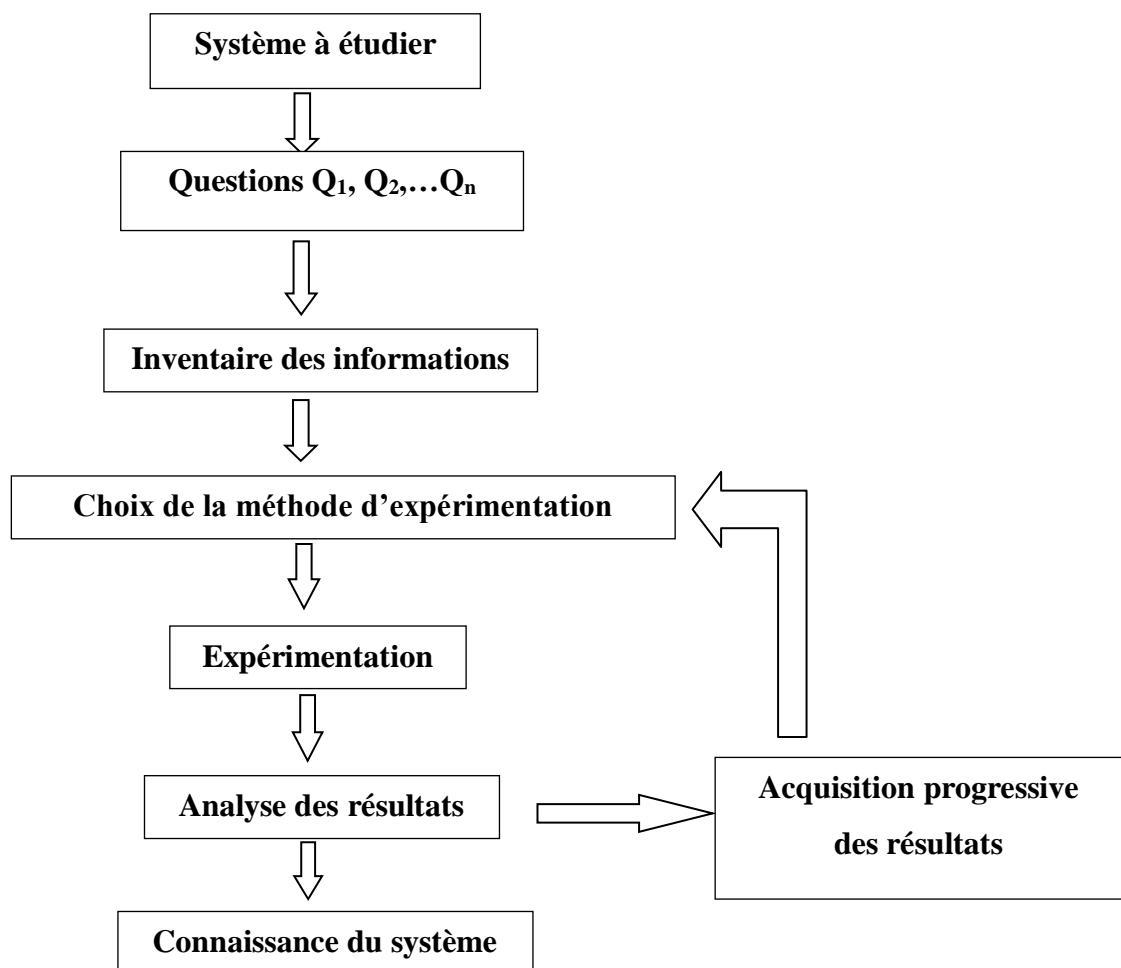


Figure I. 10 : Les étapes à suivre pour l'établissement d'un plan d'expériences.

I. 4. 5. Terminologie :

I.4. 5. 1. Le facteur :

Un facteur est une variable que l'on désire étudier qui peut être continue ou discrète (x_1, x_2, \dots, x_n). En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure que l'on note -1 (niveau bas) et la borne supérieure que l'on note +1 (niveau haut). L'ensemble des points que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux s'appelle le domaine de variation [67].

I. 4. 5. 1. 1. Les différents types de facteurs :

On distingue plusieurs types de facteurs (figure I. 11) [65] :

- a) **Facteurs continus** : Ce sont des facteurs représentés par des nombres continus : concentration, longueur, pression...
- b) **Facteurs discrets** : Ils ne prennent que des valeurs particulières ; ils ne sont pas forcément numériques : un nom, une lettre, une propriété...
- c) **Facteurs ordonnables** : Ce sont des facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique : premier, deuxième...
- d) **Facteurs booléens** : Ce sont des facteurs discrets qui ne peut prendre que deux valeurs : haut, bas...

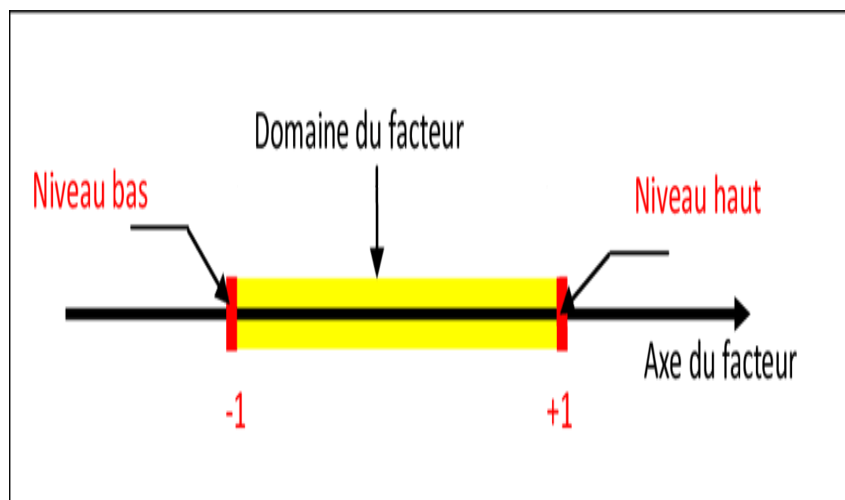


Figure I. 11 : Domaine de variation du facteur.

I. 4. 5. 1. 2. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur sur la réponse s'obtient en comparant les valeurs prises par la réponse quand le facteur passe du niveau bas (-1) au niveau haut (+1), en ignorant les effets de tous les autres facteurs. L'effet d'un facteur est positif si la réponse augmente lorsque le facteur passe du niveau bas au niveau haut. Sinon l'effet est négatif (diminue lorsque le facteur passe du niveau bas au niveau haut) [68].

I. 4. 5. 2. La réponse :

C'est la grandeur qui intéresse l'expérimentateur et qui est mesurée à chaque expérience. C'est une grandeur d'intérêt qui dépend de plusieurs variables (facteurs) [67].

I. 4. 5. 2. 1. Surface de réponse :

Chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (figure I. 12). En général, on ne connaît que quelques réponses qui correspondent aux points expérimentaux. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expérience retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse [69]. Pour un nombre de facteurs supérieur à trois, nous adoptons une présentation en forme de tableau ou matrice d'expérimentation.

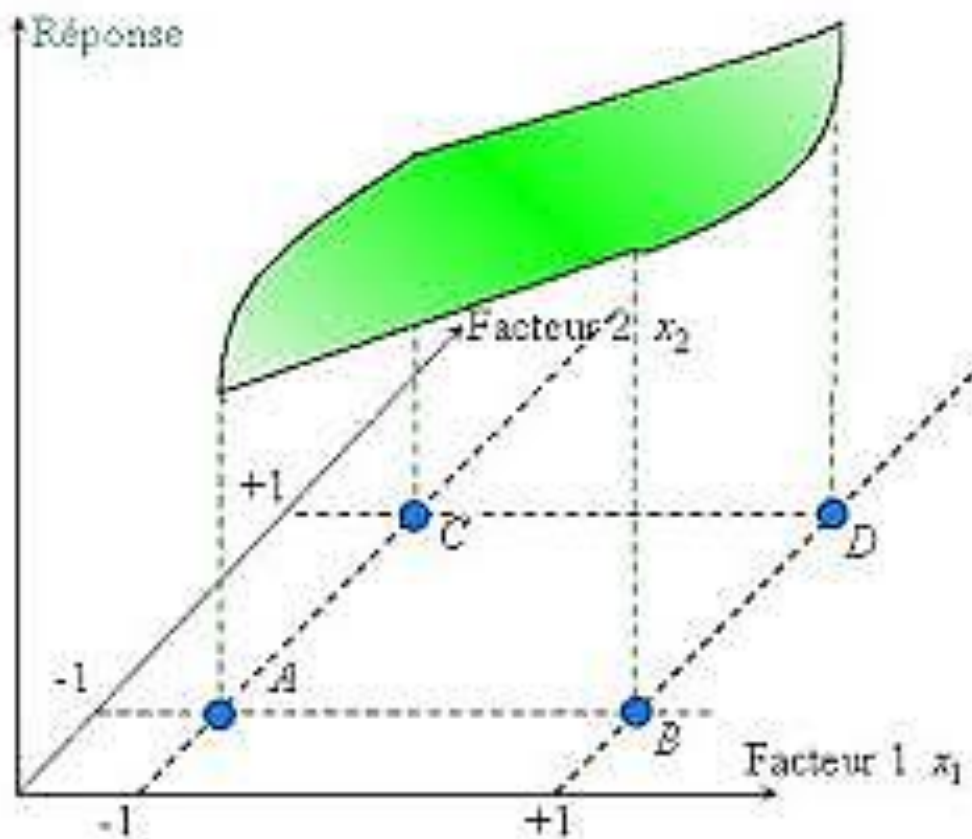


Figure I. 12 : La surface de réponse.

I. 4. 6. Modélisation mathématique :

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction mathématique f qui représente la variation de la réponse y en fonction des facteurs choisis. L'intérêt d'une telle équation est de :

- Permettre de prévoir la réponse dans les conditions opératoires données.
- Servir de point de départ à une étude d'optimisation.

La réponse d'intérêt y est liée aux variables opératoires par un modèle sous la forme :

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_i x_j + \dots + \alpha_q x_q \quad (\text{I. 6})$$

La variable x_j peut représenter :

- l'un des facteurs.
- une fonction de ces facteurs.
- une interaction entre ces facteurs.

Les coefficients α_i sont estimés par la méthode des moindres carrés. Lorsque les coefficients inconnus $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_q$ sont estimés par $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_q$ nous pouvons calculer la réponse au point i par :

$$\hat{y}_i = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 x_{i1} + \dots + \mathbf{a}_2 x_{i2} + \dots + \mathbf{a}_j x_{ij} + \dots + \mathbf{a}_q x_{iq} \quad (\text{I. 7})$$

La valeur de \hat{y}_i obtenue diffère du résultat expérimental de la quantité e_i .

$$y_i = \hat{y}_i + e_i$$

A partir de cette équation, quel que soit i , nous obtenons le système d'équations linéaires suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 x_{11} + \mathbf{a}_2 x_{12} + \dots + \mathbf{a}_j x_{1j} + \dots + \mathbf{a}_q x_{1q} + e_1 \\ \dots \\ y_i = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 x_{i1} + \mathbf{a}_2 x_{i2} + \dots + \mathbf{a}_j x_{ij} + \dots + \mathbf{a}_q x_{iq} + e_i \\ \dots \\ y_N = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 x_{N1} + \mathbf{a}_2 x_{N2} + \dots + \mathbf{a}_j x_{Nj} + \dots + \mathbf{a}_q x_{Nq} + e_N \end{array} \right. \quad (\text{I. 8})$$

Avec :

$N > q+1$; N : nombre d'équations ; q : nombre de coefficients.

Pour un plan factoriel à 3 facteurs x_1, x_2 et x_3 , on obtient :

$$\hat{y} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 x_1 + \mathbf{a}_2 x_2 + \mathbf{a}_3 x_3 + \mathbf{a}_{12} x_1 x_2 + \mathbf{a}_{13} x_1 x_3 + \mathbf{a}_{23} x_2 x_3 + \mathbf{a}_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{I. 9})$$

I. 4. 7. Variables codées ou variables centrées réduites :

L'intérêt des variables centrées réduites présente le pouvoir de généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Il consiste à remplacer les variables naturelles par des variables codées qui permettra d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs [70].

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [71] :

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, j = 1, 2, \dots \dots k \quad (\text{I. 10})$$

Où :

$$z_j^0 = \frac{z_{j \max} + z_{j \min}}{2} \quad (\text{I. 11})$$

$$\Delta z_j = \frac{z_{j \max} - z_{j \min}}{2} \quad (\text{I. 12})$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : variable centrées réduites ou variable codées.

z_1, z_2, \dots, z_k : facteurs contrôlés (variables réelles).

z_1^0, z_2^0, \dots , variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamentale.

Δz_j : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des z_j .

$z_{j \min}$: valeur minimale de la variable réelle

$z_{j \max}$: valeur maximale de la variable réelle

Le nombre N des combinaisons possibles (nombre d'essais dans la matrice d'expériences) sur les deux niveaux est égale à 2^k ($N = 2^k$)

k : le nombre de facteurs indépendants.

I. 4. 8. Forme matricielle du modèle mathématique :

C'est un outil statistique utilisé pour trouver les coefficients du modèle.

- Pour la matrice de calcul ou de la régression de dimension N x (q+1), elle est donnée par la forme suivante :

$$X = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & x_{11} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{1} & x_{i1} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{iq} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{1} & x_{N1} & \dots & x_{Nj} & \dots & x_{Nq} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 13})$$

- La première colonne correspond à la constante du modèle : a_0

- Pour le vecteur des coefficients de dimension (q+1) x 1 :

$$A = \begin{bmatrix} a_0 \\ \dots \\ a_j \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ a_q \end{bmatrix} \quad (\text{I. 14})$$

- Le vecteur des réponses de dimension N x 1 est donné par :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \dots \\ y_i \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ y_N \end{bmatrix} \quad (\text{I. 15})$$

- Le vecteur des écarts de dimension N x 1 :

$$E = \begin{bmatrix} e_1 \\ \dots \\ e_j \\ \dots \\ e_N \end{bmatrix} \quad (\text{I. 16})$$

- Le modèle mathématique s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \dots \\ y_i \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_0 \\ \dots \\ a_j \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ a_q \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1q} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{i1} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{iq} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{N1} & \dots & x_{Nj} & \dots & x_{Nq} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ \dots \\ e_j \\ \dots \\ e_N \end{bmatrix} \quad (\text{I. 17})$$

- Le système à résoudre s'écrit sous forme matricielle $Y = XA + E$:

La contrainte des moindres carrés s'écrit sous forme matricielle : $E^t E = \text{valeur minimale}$.

$$E^t E = (Y - XA)^t (Y - XA) \quad (\text{I. 18})$$

$E^t E$ sera minimale par rapport aux coefficients si : $\frac{\partial E^t E}{\partial A} = 0$ (I. 19)

La valeur de A qui minimise $E^t E$ doit vérifier : $X^t X A = X^t Y$ (I. 20)

$$D'où : \quad A = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (\text{I. 21})$$

Cette relation est fondamentale. Elle est valable pour tous les modèles polynomiaux quel que soit leur degré et le nombre de coefficients.

I. 4. 9. Calcul des coefficients de l'équation de régression :

L'effet de chaque facteur et d'interaction entre facteurs sur la réponse est calculé à partir de la matrice de calcul des effets (tableau I. 6).

Tableau I. 6 : Matrice de calcul des effets à deux facteurs.

| N ° Essai | Réponse au centre a_0 | Effet de Facteur 1 a_1 | Effet de facteur 2 a_2 | Effet d'interaction entre 1 et 2 a_{12} | Réponse |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|---------|
| 1 | +1 | -1 | -1 | +1 | y_1 |
| 2 | +1 | +1 | -1 | -1 | y_2 |
| 3 | +1 | -1 | +1 | -1 | y_3 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | +1 | y_4 |

L'effet de facteur 1 est déterminé en multipliant chaque réponse y_i par la valeur du signe figurant dans la colonne du facteur 1 :

$$a_1 = \frac{1}{4} [-y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \quad (\text{I. 22})$$

On a de même, pour l'effet du facteur 2 :

$$a_2 = \frac{1}{4} [-y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \quad (\text{I. 23})$$

L'interaction a_{12} est donnée par la même technique de calcul mais en employant la colonne des signes de l'interaction :

$$a_{12} = \frac{1}{4} [+y_1 - y_2 - y_3 + y_4] \quad (\text{I. 24})$$

Ajoutons a_0 la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude :

$$a_0 = \frac{1}{4} [+y_1 + y_2 + y_3 + y_4] \quad (\text{I. 25})$$

I. 4. 10. Analyse de régression :

Elle représente l'erreur commise sur les réponses mesurées. Elle dépend de la nature de l'expérimentation, du degré de précision de la technologie employée, du soin, de l'habileté et de bien d'autres facteurs dont l'expérimentateur est responsable.

Ces facteurs ne dépendent pas de la théorie des plans d'expériences mais de la pratique expérimentale. Pour séparer cette partie de celle qui dépend de la théorie, on introduit la notion de l'analyse de régression [65].

I. 4. 10. 1. Vérification de la signification des coefficients (test Student) :

La signification des coefficients se fait par le test de Student. Deux cas peuvent se présenter :

a) Cas où chaque essai est répété m fois :

On détermine la moyenne :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1 \dots \dots \dots, N \quad (\text{I. 26})$$

Puis, on calcule les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 \quad i = 1 \dots \dots \dots, N. \quad (\text{I. 27})$$

Avec :

m : nombre de répétition pour chaque essai.

N : nombre d'expériences.

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{I. 28})$$

Pour $f = N(m-1)$ degré de liberté [70].

b) Cas où l'essai est répété n_0 fois au centre :

Dans ce cas, on calcule S_{rep}^2 au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{I. 29})$$

Avec : $f = n_0 - 1$ degré de liberté

n_0 : nombre de répétitions au centre.

y_i : résultats expérimentaux au centre.

\bar{y}_0 : La moyenne des réponses au centre.

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{I. 30})$$

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

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_a} \quad (\text{I. 31})$$

Où :

t_j : coefficient de Student

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

s_a : l'écart quadratique moyen (modèle premier degré).

$$s_a^2 = \frac{s_{rep}^2}{N} \Rightarrow s_a = \frac{s_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{I. 32})$$

La valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f est déterminé à partir de la table de Student, la règle du test est la suivante :

- Si $t_i > t_\alpha(f)$, alors le coefficient a_j est significatif ;
- Si $t_i < t_\alpha(f)$, alors le coefficient a_j n'est pas significatif.

Tous les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle.

I. 4. 10. 2. Validation du modèle (test de FICHER) :

Avant d'accepter le modèle postulé, il faut vérifier l'absence de biais. Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [70, 72].

a) Recherche de biais du modèle :

Le test de Fisher Snedcor (F) consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité.

La variance résiduelle est estimée par :
$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^M (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} \quad (\text{I. 33})$$

Avec : $N - l$: nombre de degré de liberté.

l : nombre de coefficients significatifs.

y_i : résultats expérimentaux.

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

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

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(0,95, N-l, m-1 \text{ ou } n_0-1)$$

b) Validation de l'équation de régression :

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{I. 34})$$

Où :

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

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{y}_i \text{ dans le cas (a) et } \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \text{ dans le cas (b)}$$

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

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

Si le rapport de l'équation (I.34) est supérieur à la valeur tabulée $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisis α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = l - 1$ et $f_2 = N - l$, l'équation est adéquate. Le test de Fisher indique de combien est réduite la variance relative à l'équation obtenue en comparaison avec la variance relative à la moyenne. Plus la valeur de F excède celle de $F_\alpha(f_1, f_2)$, plus l'équation de régression est efficiente [71].

I. 4. 10. 3. Coefficient de détermination :

Le coefficient de détermination (ou de corrélation) représente le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale. Il est défini par [70, 73] :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{I. 35})$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{I. 36})$$

Où : \bar{R}^2 est la valeur du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

I. 4. 10. 4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites. C'est une analyse graphique qui nous permet de détecter, s'il existe une relation entre les résidus et la réponse prédite.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour objectif de présenter le matériel et les diverses techniques utilisées dans le cadre de cette étude, ainsi que le protocole expérimental utilisé pour la dégradation du polluant organique par l'adsorbant argileux.

II. 1. L'adsorbant (l'argile) :

L'adsorbant utilisé dans cette étude est une terre décolorante naturelle. Elle nous a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires de Bejaia La Belle-COGB (Algérie). Cette argile est d'origine Espagnole. Elle a été importée d'Espagne par l'entreprise COGB – La Belle afin de l'appliquer dans la décoloration des huiles alimentaire produites par cette entreprise. La composition chimique de cette terre décolorante selon la fiche technique de l'entreprise est présentée dans le [tableau II.1](#). La perte au feu à 1000 °C de ce matériau est de 8,5 %.

Tableau II.1 : Composition chimique de la terre décolorante.

| Composant de l'argile | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O |
|-----------------------|------------------|------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-------------------|
| % en masse | 53,5 | 30,5 | 4 | 1 | 0,7 | 1,5 | 0.3 |

II. 2. L'adsorbat (le vert de malachite) :

Le vert de Malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique, principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Son nom provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Il a été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques, et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. La caractéristique intéressante du vert de Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie. Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique. Les principales propriétés de ce colorant sont résumées dans le [tableau II.2](#), et sa structure chimique est donnée dans la [figure II.1](#).

Tableau II. 2 : Caractéristiques du colorant vert de malachite.

| Colorant | Vert de malachite |
|-----------------------|---|
| Nom IUPAC | 4-[(4-diméthylaminophényl) - phényl-méthyl] - N, N-diméthyl-aniline |
| Formule brute | C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂ |
| Masse molaire (g/mol) | 364,91 |
| λ_{max} (nm) | 618 |
| CI | 42000 |
| CAS | 569-64-2 |
| Etat | Solide |

CI : Index de couleur

CAS : Service abstrait chimique

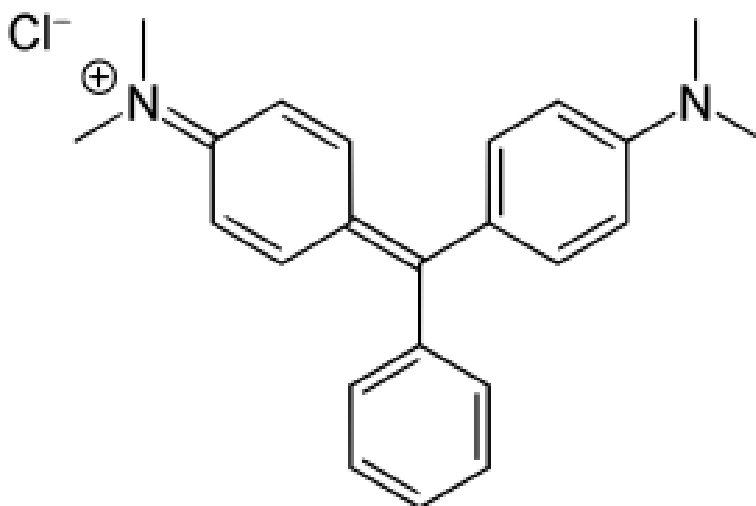


Figure II. 1 : Structure chimique du vert de malachite.

II. 3. Techniques de caractérisation et de mesure :

II. 3 .1. Analyse par Spectroscopie UV-Visible :

L'analyse par spectroscopie UV-Visible est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert [74].

Au cours de nos analyses, on a utilisé un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU 1800 UV, qui permet de quantifier les molécules présentes en solution, capable

d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400-800 nm. L'absorbance A de la solution est calculée à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon lc = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique (sans dimension)

I_0 : Intensité du faisceau incident,

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm),

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : Concentration de la solution à analyser (mol/l).

Tous nos échantillons ont été analysés à la longueur d'onde (λ_{max}) correspondant au maximum d'absorption du colorant. La longueur d'onde (λ_{max}) a été déterminée après balayage entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

II. 3. 2. Diffraction des rayons X (DRX) [75] :

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Elle permet d'avoir des informations sur le type d'arrangement géométrique (réseau), les distances interréticulaires ainsi que les paramètres de maille. Généralement, elle est utilisée pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux cristallins. Le principe général de la DRX consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Cette technique d'analyse est basée sur la loi de Bragg qui s'exprime comme suit :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II. 2})$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement incident (nm).

d : distance entre deux plans cristallographiques successive (distance inter-réticulaire hkl) (Å)

θ : angle de diffraction.

La structure de l'argile utilisée dans notre étude a été déterminée par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre de type INEL, en utilisant la raie k_α du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 60° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

II. 3. 3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [76]. Le spectre IRTF de l'argile utilisé dans cette étude a été réalisé par un spectromètre Cary 630 FTIR, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse a été faite sur un échantillon pastillé, préparé après mélange avec une poudre de bromure de potassium (KBr).

II. 3. 4. Mesures texturales (Méthode BET) :

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent. Elle met en évidence l'existence des pores ou d'espaces vides à l'intérieur du matériau. Elle est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille des pores et la distribution poreuse [77]. La connaissance de ces caractéristiques est importante afin d'expliquer la capacité d'adsorption d'un matériau. La caractérisation de la texture d'un matériau repose sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K. Elle est basée sur l'analyse volumétrique qui est fondée sur la détermination des quantités de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface de l'échantillon étudié doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone, ...) [78].

L'élimination de ces espèces se fait par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage de l'argile est réalisé à une température de 180 °C pendant cinq heures.

Cette technique repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique qui repose sur plusieurs hypothèses :

- La surface est homogène et tous les sites possèdent la même énergie. Il y a adsorption d'une molécule par site avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches ; les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent [79].

La surface spécifique d'un matériau représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption.

En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [80 - 81] :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II. 3})$$

Où :

V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P .

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience.

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.

C : constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1-E_L}{RT}}$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

La représentation graphique $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ donne une droite de type :

$$y = \alpha x + \beta, \quad \text{avec } \alpha = \frac{C-1}{V_m C} \text{ et } \beta = \frac{1}{V_m C}.$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet de déterminer les valeurs de V_m et C ($V_m = \frac{1}{\alpha+\beta}$ et $C = \frac{1}{\beta V_m}$).

Connaissant V_m on peut alors déterminer la surface spécifique BET (S_{BET}) avec la relation II.3 :

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m N}{V_M} \quad (\text{II. 4})$$

Avec :

S_{BET} : surface spécifique du solide.

σ : surface occupée par une molécule de vapeur (pour l'azote à 77 K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$).

V_M : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol) ;

N : Nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$$\text{On aura donc : } S_{BET} = 4,356 \cdot V_m \quad (\text{II. 5})$$

La texture de l'adsorbant a été réalisée à l'aide des isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K par un appareil volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics).

II. 4. Le protocole expérimental :

Une masse d'adsorbant (0,03 g ou 0,2 g) a été introduite dans un erlenmeyer qui contient 100 ml d'une solution contenant le colorant à la concentration désirée C_i (mg/l) portée auparavant à des valeurs de température désirées (dans un bain thermostaté). Le mélange est soumis à une agitation magnétique (300 trs/min) à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition du colorant. Après un temps d'agitation donné (5 ou 30 min), les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle du colorant a été suivie par spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU 1800 UV à une longueur d'onde maximale de 618 nm.

Les résultats de concentration résiduelle du colorant ont été obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Les échantillons les plus concentrés ont été dilués avant leur dosage. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. La [figure II. 2](#) présente le dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption

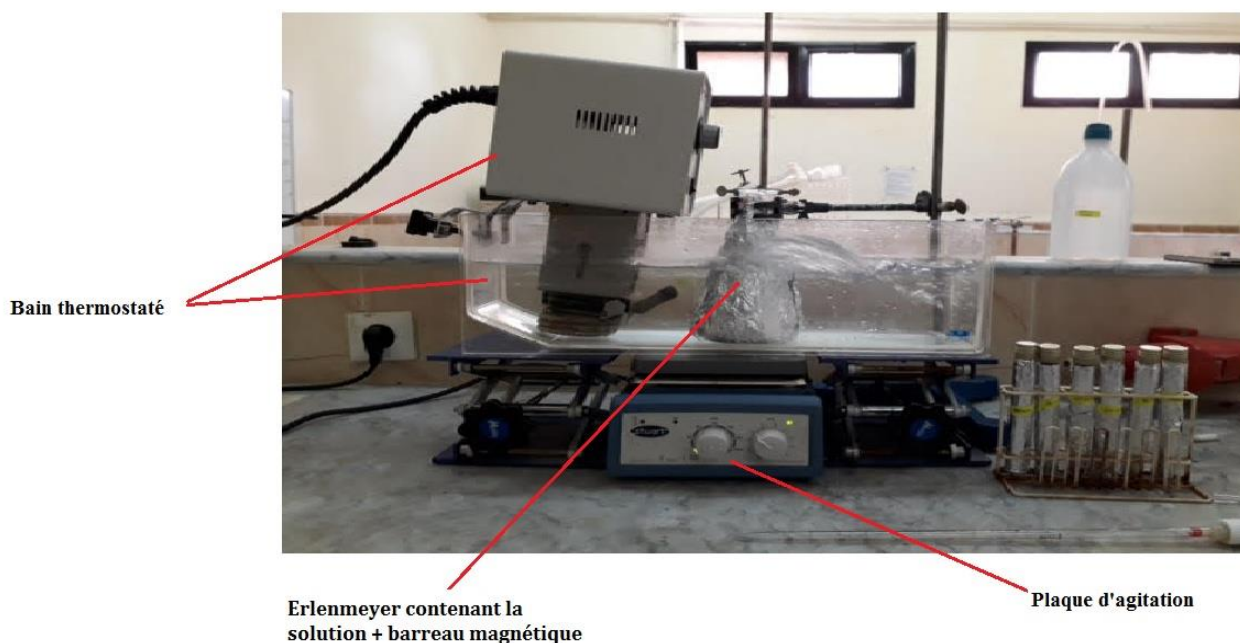


Figure II. 2 : Dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

II. 5. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination :

La quantité du colorant adsorbée q_t (mg/g) à l'instant t est calculée à partir de la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

C_i : concentration initiale du colorant (mg/l) ;

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

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (ml).

Pour le taux d'élimination, il est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse :

$$\% \text{ élimination} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (\text{II. 7})$$

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III. 1. Caractérisation physico- chimique de l'Argile :

III. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La caractérisation des différentes constitutions de l'argile étudiée a été faite par Diffraction des Rayons X sur un diffractomètre de poudre de type INEL.

L'identification des différentes phases qui constituent notre argile a été effectuée sur la base des informations données sur la fiche technique du produit et sur les travaux de la littérature. D'après la fiche technique donnée par l'entreprise, cette argile interstratifiée est de type kérolite-stévensite. Le diffractogramme obtenu est représenté sur [figure III.1](#).

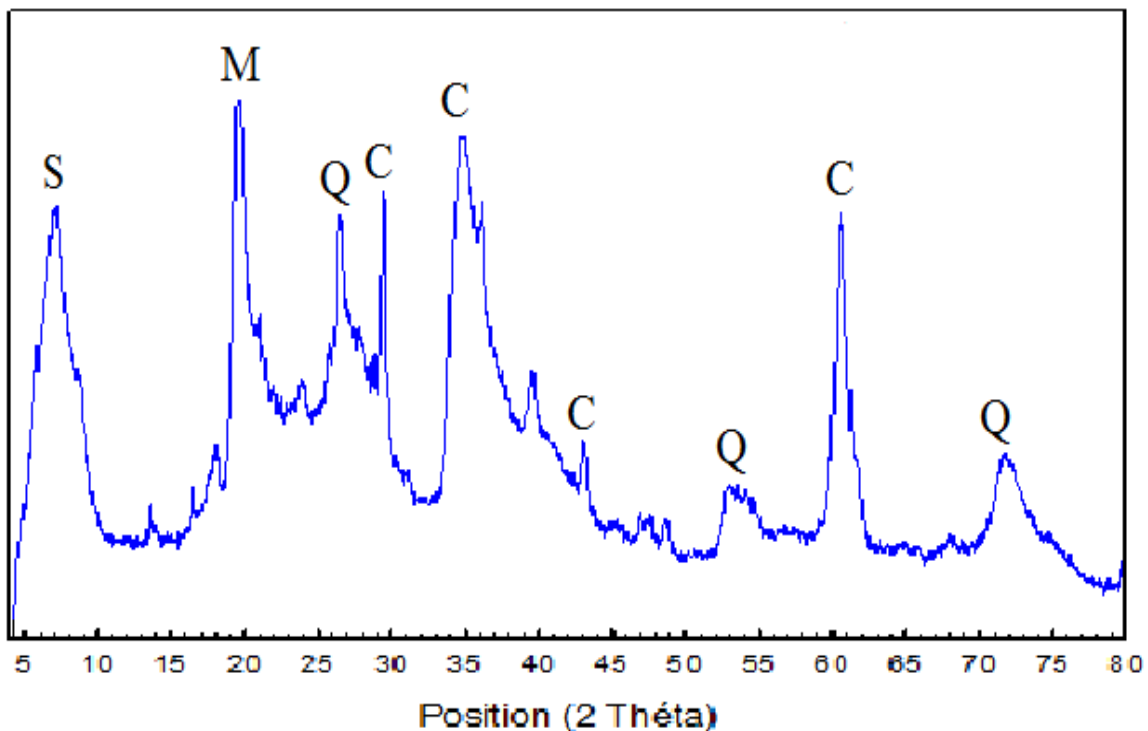


Figure III. 1 : Spectre DRX de la kérolite-stévensite.

- Le pic à $2\theta = 6,8^\circ$ indique la présence de la sépiolite (S) qui appartient à la famille des minéraux argileux fibreux tri-octaédriques.
- Le pic à $19,74^\circ$ est caractéristique de la montmorillonite (M)
- Les pics situés à $2\theta = 29,4^\circ$; 36° ; $43,1^\circ$ et $61,38^\circ$ caractéristiques de la calcite (C)
- Les pics situés à $2\theta = 26,6^\circ$; $54,78^\circ$ et $71,9^\circ$ révèlent la présence du quartz (Q)

La fraction argileuse de notre matériau est largement dominée par une grande proportion de la kérolite-stévensite.

III. 1. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Le spectre d'analyse infrarouge a été réalisé en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Cary 630 FTIR. Le domaine de nombre d'onde s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . L'analyse a été faite directement sur la poudre argileuse. Le spectre d'analyse infrarouge enregistré est représenté sur la [figure III. 2](#) ci-dessous.

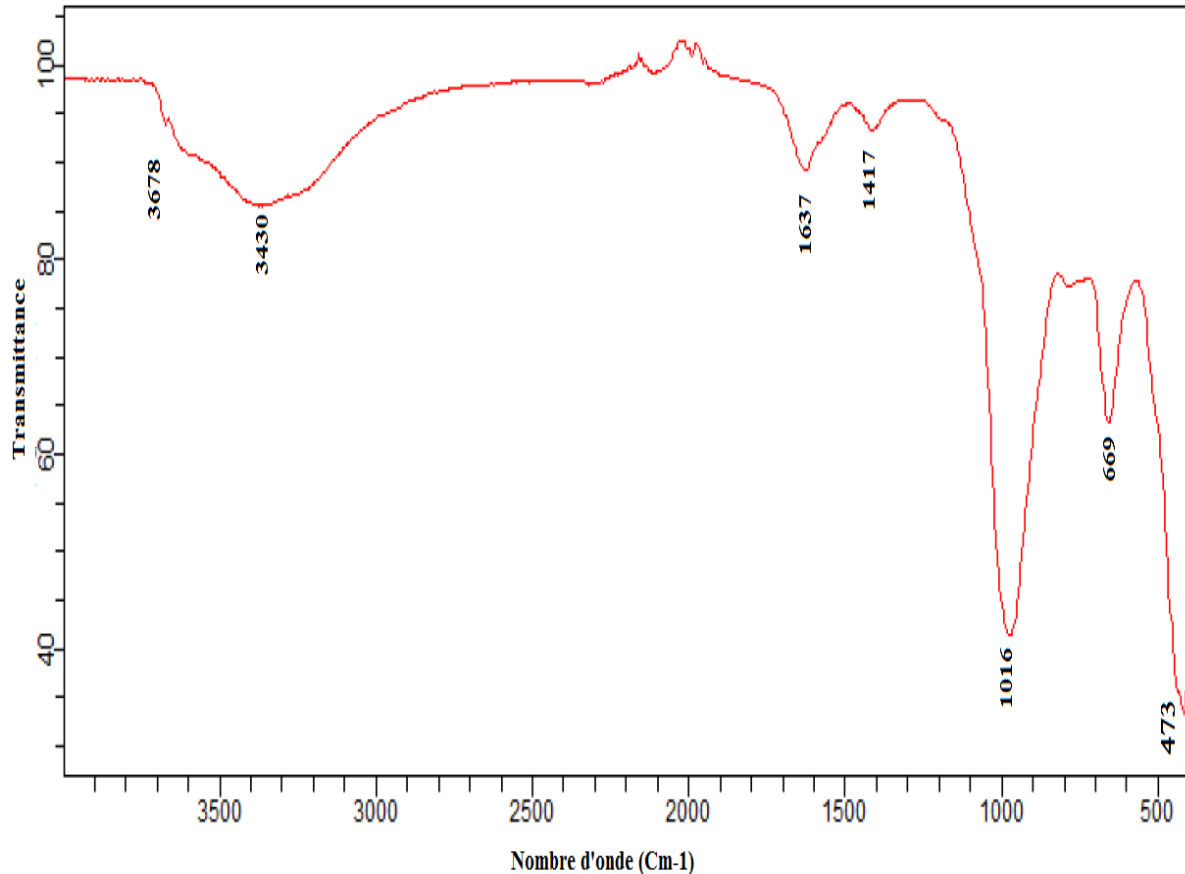


Figure III. 2 : Spectres IRTF de l'argile.

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

- La bande située à 3678 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations octaédriques Mg (Mg_3OH stretching). Ce pic confirme le caractère tri-octaédrique des différents minéraux argileux constituant l'argile (la kérolite, la stévensite et la sépiolite).
- Les bandes de vibration qui s'étale entre 3430-1637 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des molécules de H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande intense située 1016 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements Si-O des sites Q.
- La bande à 669 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de flexion des groupements OH
- La bande située à 473 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg.
- La bande à 1417 cm^{-1} est due à la présence d'une petite quantité de calcite dans le mélange.

III. 1. 3. Propriétés texturales :

Les mesures texturales de l'adsorbant ont été réalisées à partir de l'isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K (figure. III. 3) qui a été obtenue à l'aide d'un banc volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics). Ces résultats ont été relevés dans la littérature [82].

L'isotherme d'adsorption et de désorption est obtenue par l'introduction continue de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique. On détermine alors la quantité de gaz adsorbée ou désorbée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme obtenue est de type IV selon la classification de l'IUPAC avec une boucle d'hystérésis de type H₃, cette courbe nous permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET décrite dans le chapitre II.

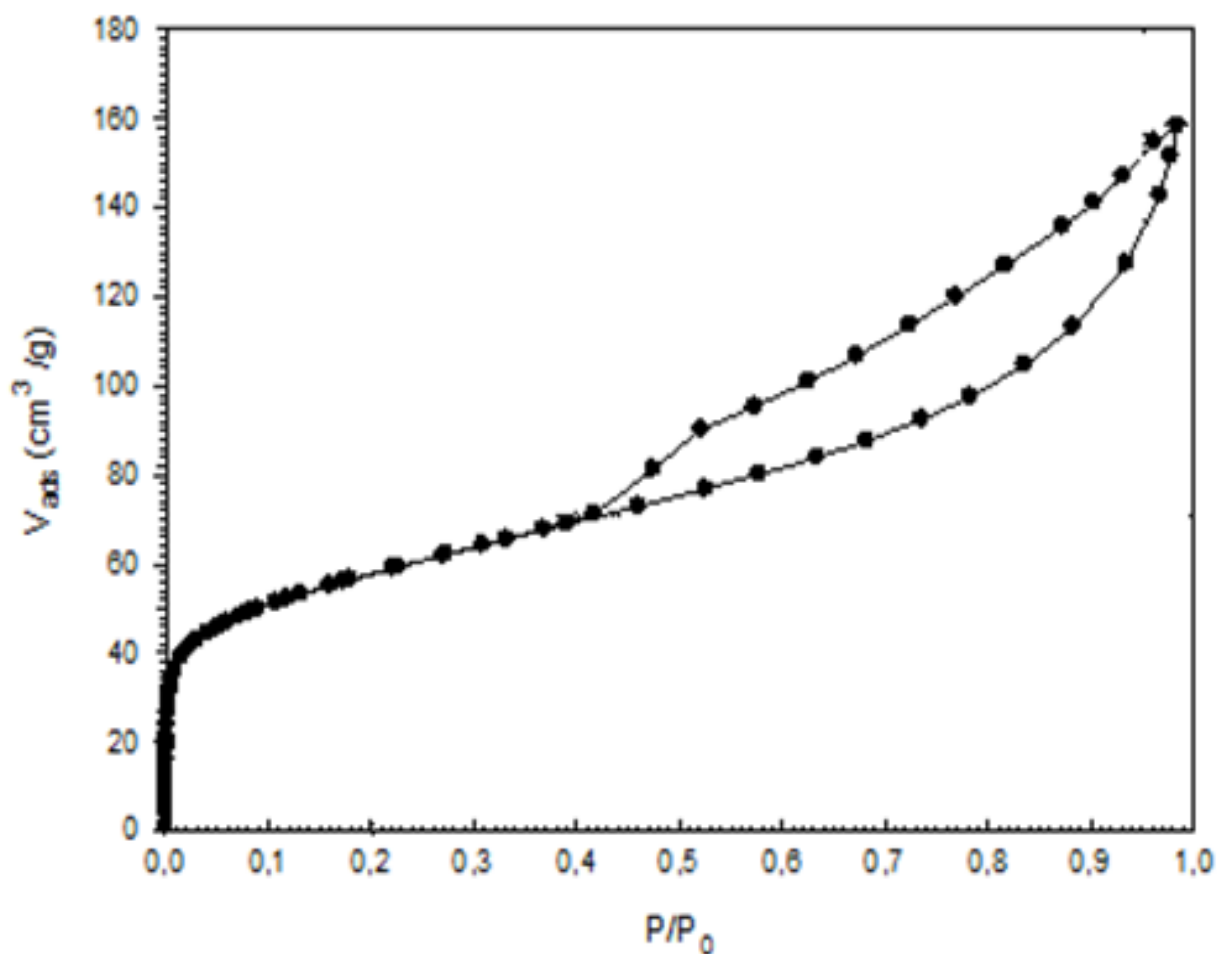


Figure. III. 3 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile.

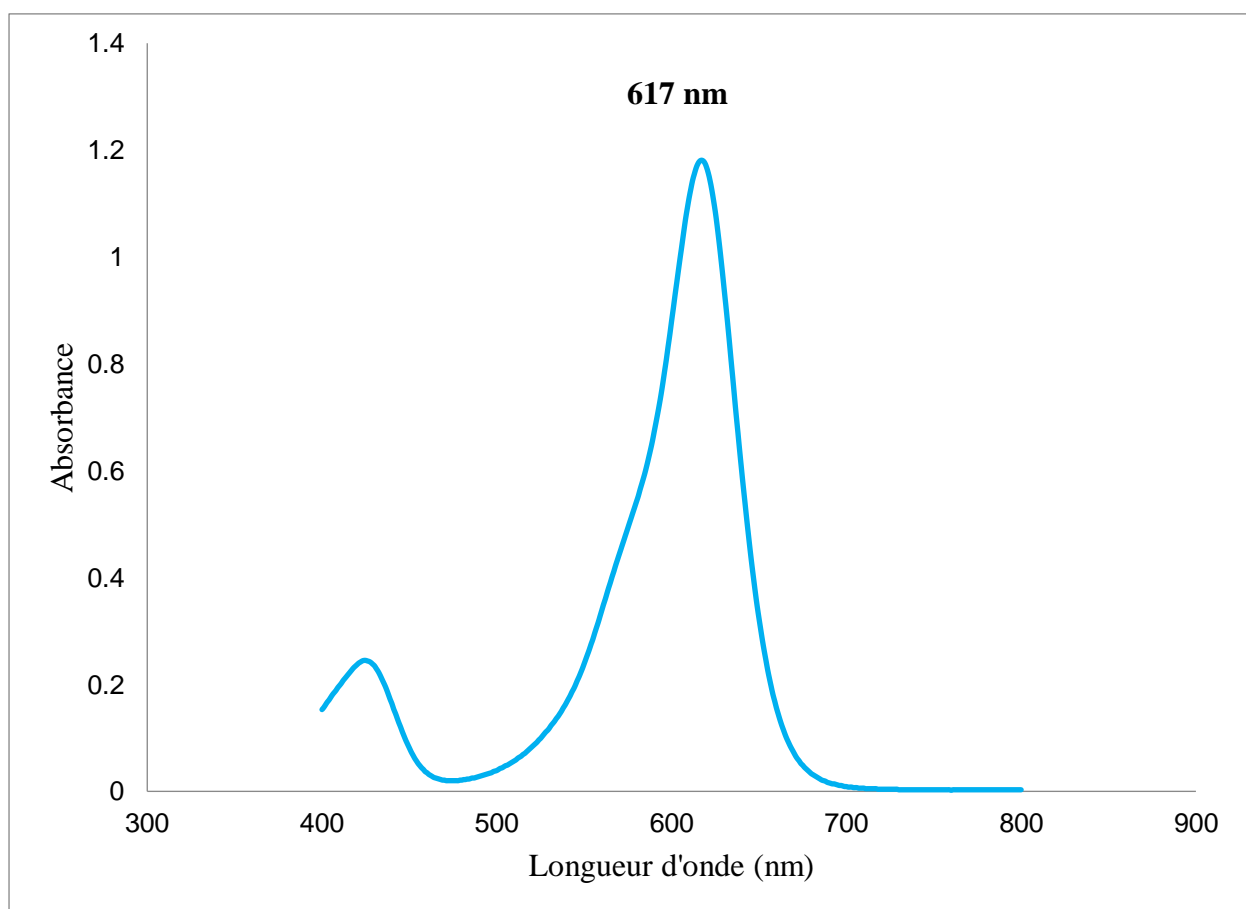
Les propriétés texturales (surface spécifique BET (S_{BET}), volume spécifique microporeux (V_{mic}), surface spécifique externe (S_{ext}), surface spécifique microporeuse (S_{mic}) et la surface spécifique totale (S_{Tot})) de l'argile ont été déterminées par l'application des différentes expressions mathématiques (BET, modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), méthode αS). Les propriétés poreuses de l'argile sont données dans le [tableau III.1](#).

Tableau III. 1 : Propriétés structurales de l'argile.

| V_{Tot} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | V_{mic} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{mic} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | S_{Tot} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|--|--|---|---|---|---|
| 0,25 | 0,05 | 207 | 139 | 49 | 188 |

III. 1. 4. Analyse par Spectroscopie UV-Visible :

Avant d'entamer les expériences d'élimination du vert de malachite par l'argile, nous avons déterminé la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant par balayage automatique entre 400 et 800 nm ; cette dernière est de l'ordre de 617 nm (figure. III. 4).

**Figure. III. 4** : Détermination de la longueur d'onde maximale du vert de malachite.

Afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant, nous avons établi une courbe d'étalonnage (figure.III.5). Elles ont été établies par l'analyse des solutions de colorant à différentes concentrations (de 0.25 à 8 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{max} = 617 \text{ nm}$). Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur analyse.

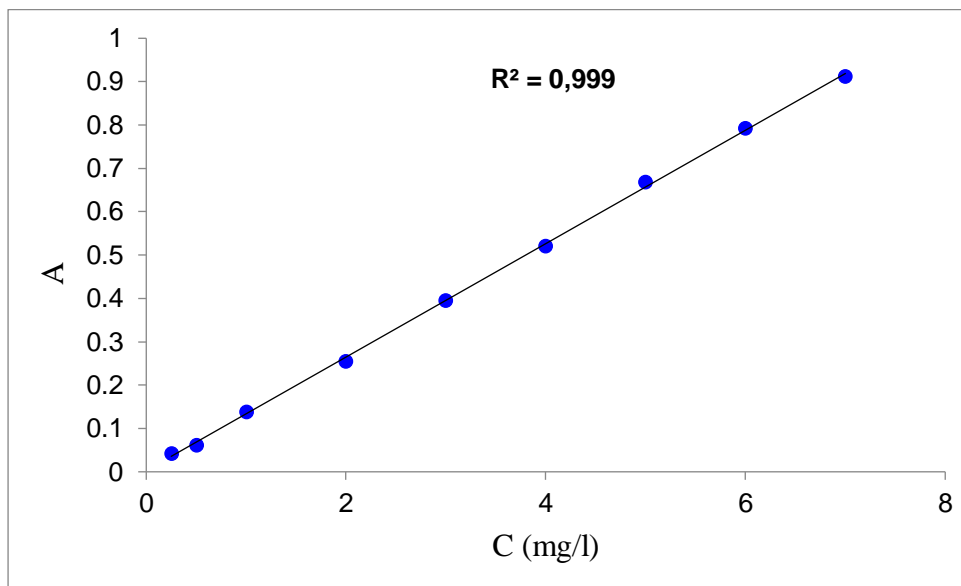


Figure. III. 5 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite.

III. 2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences :

III. 3. 1. Modélisation :

III. 3. 1. 1. Programmation des essais :

a) Choix des facteurs :

Pour l'étude de l'adsorption du colorant vert de malachite sur l'argile, nous avons retenu quatre facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la quantité du colorant adsorbée d'après l'étude réalisée auparavant [83]. Les quatre facteurs retenus et leurs niveaux sont rassemblés dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

| Paramètre opératoire | | Niveau bas | Point central | Niveau haut |
|--|------------------|------------|---------------|-------------|
| Variable réelle | Variable réduite | -1 | 0 | +1 |
| m : masse (g) | x_1 | 0,03 | 0,115 | 0,200 |
| t : temps (min) | x_2 | 5 | 17,5 | 30 |
| C : concentration (mg.l^{-1}) | x_3 | 40 | 60 | 80 |
| T : température ($^{\circ}\text{C}$) | x_4 | 25 | 35 | 45 |

b) Choix de la réponse :

La réponse y choisie à modéliser est la quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) de l'argile défini par :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} * 10^{-3} \quad \text{(III. 1)}$$

C_0 : concentration initiale en colorant (mg/l) correspondant à la variable réelle z_3 ;

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

V : volume de la solution (ml).

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

III. 3. 1. 2. Expérimentation :

Les réponses y_i qui sont les quantités du colorant adsorbées par l'argile, ont été mesurées pour les seize points expérimentaux. Pour chaque essai, on fixe un paramètre à l'un de ces extremums, et on fait régler les trois autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les combinaisons possibles. Pour chaque point expérimental, on a répété l'essai trois fois, pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. L'ensemble des résultats du plan d'expériences est présenté dans le [tableau III. 3](#).

Tableau III. 3 : Matrice des essais du plan 2^4 .

| N° | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | y_1 | y_2 | y_3 | $y_{moyenne}$ |
|----|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 83,002 | 102,593 | 95,266 | 93,620 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | -1 | 19,799 | 19,843 | 19,840 | 19,827 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | -1 | 130,078 | 125,930 | 127,816 | 127,941 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | -1 | 19,783 | 19,800 | 19,859 | 19,814 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | -1 | 137,899 | 142,609 | 124,514 | 135,007 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | 39,855 | 39,857 | 39,856 | 39,856 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | 188,712 | 201,229 | 182,391 | 190,777 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | -1 | 39,822 | 39,658 | 39,782 | 39,754 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | +1 | 129,179 | 128,956 | 125,790 | 127,975 |
| 10 | +1 | -1 | -1 | +1 | 19,672 | 19,716 | 19,741 | 19,710 |
| 11 | -1 | +1 | -1 | +1 | 132,027 | 131,702 | 131,435 | 131,721 |
| 12 | +1 | +1 | -1 | +1 | 19,739 | 19,672 | 19,722 | 19,711 |
| 13 | -1 | -1 | +1 | +1 | 181,400 | 156,489 | 147,070 | 161,653 |
| 14 | +1 | -1 | +1 | +1 | 39,793 | 39,695 | 39,798 | 39,762 |
| 15 | -1 | +1 | +1 | +1 | 194,537 | 204,328 | 202,469 | 200,44 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | 39,722 | 39,679 | 39,779 | 39,727 |

III. 2. 3. Calcul des coefficients :

L'équation du modèle mathématique associé au plan factoriel complet 2^4 s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{14} x_1 x_4 + a_{23} x_2 x_3 + a_{24} x_2 x_4 + a_{34} x_3 x_4 + a_{123} x_1 x_2 x_3 + a_{124} x_1 x_2 x_4 + a_{134} x_1 x_3 x_4 + a_{234} x_2 x_3 x_4 + a_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4$$

(III. 2)

Où :

\hat{y} est la réponse estimée et x_1, \dots, x_4 sont les variables centrées réduites correspondant respectivement aux variables réelles z_1, \dots, z_4 .

a_0 est la valeur moyenne de la réponse

a_1, \dots, a_4 sont les effets linéaires ;

$a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$ sont les effets d'interaction doubles ;

$a_{123}, a_{124}, a_{134}, a_{234}$ sont les effets d'interaction triples ;

a_{1234} est l'effet d'interaction quadruple.

La formule générale des plans factoriels peut être appliquée à chacun des seize points expérimentaux. Elle permet d'obtenir ainsi un système de seize équations à seize inconnus qui prend en compte le niveau que prend chaque facteur ($x_i = -1$ ou $x_i = +1$) et s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{cases} y_1 = a_0 - a_1 - a_2 - a_3 - a_4 + a_{12} + a_{13} + a_{14} + a_{23} + a_{24} + a_{34} - a_{123} - a_{124} - a_{134} - a_{234} + a_{1234} \\ y_2 = a_0 + a_1 - a_2 - a_3 - a_4 - a_{12} - a_{13} - a_{14} + a_{23} + a_{24} + a_{34} + a_{123} + a_{124} + a_{134} - a_{234} - a_{1234} \\ y_3 = a_0 - a_1 + a_2 - a_3 - a_4 - a_{12} + a_{13} + a_{14} - a_{23} - a_{24} + a_{34} + a_{123} + a_{124} - a_{134} + a_{234} - a_{1234} \\ y_4 = a_0 + a_1 + a_2 - a_3 - a_4 + a_{12} - a_{13} - a_{14} - a_{23} - a_{24} + a_{34} - a_{123} - a_{124} + a_{134} + a_{234} + a_{1234} \\ y_5 = a_0 - a_1 - a_2 + a_3 - a_4 + a_{12} - a_{13} + a_{14} - a_{23} + a_{24} - a_{34} + a_{123} - a_{124} + a_{134} + a_{234} - a_{1234} \\ y_6 = a_0 + a_1 - a_2 + a_3 - a_4 - a_{12} + a_{13} - a_{14} - a_{23} + a_{24} - a_{34} - a_{123} + a_{124} - a_{134} + a_{234} + a_{1234} \\ y_7 = a_0 - a_1 + a_2 + a_3 - a_4 - a_{12} - a_{13} + a_{14} + a_{23} - a_{24} - a_{34} - a_{123} + a_{124} + a_{134} - a_{234} + a_{1234} \\ y_8 = a_0 + a_1 + a_2 + a_3 - a_4 + a_{12} + a_{13} - a_{14} + a_{23} - a_{24} - a_{34} + a_{123} - a_{124} - a_{134} - a_{234} - a_{1234} \\ y_9 = a_0 - a_1 - a_2 - a_3 + a_4 + a_{12} + a_{13} - a_{14} + a_{23} - a_{24} - a_{34} - a_{123} + a_{124} + a_{134} + a_{234} - a_{1234} \\ y_{10} = a_0 + a_1 - a_2 - a_3 + a_4 - a_{12} - a_{13} + a_{14} + a_{23} - a_{24} - a_{34} + a_{123} - a_{124} - a_{134} + a_{234} + a_{1234} \\ y_{11} = a_0 - a_1 + a_2 - a_3 + a_4 - a_{12} + a_{13} - a_{14} - a_{23} + a_{24} - a_{34} + a_{123} - a_{124} + a_{134} - a_{234} + a_{1234} \\ y_{12} = a_0 + a_1 + a_2 - a_3 + a_4 + a_{12} - a_{13} + a_{14} - a_{23} + a_{24} - a_{34} - a_{123} + a_{124} - a_{134} - a_{234} - a_{1234} \\ y_{13} = a_0 - a_1 - a_2 + a_3 + a_4 + a_{12} - a_{13} - a_{14} - a_{23} - a_{24} + a_{34} + a_{123} + a_{124} - a_{134} - a_{234} + a_{1234} \\ y_{14} = a_0 + a_1 - a_2 + a_3 + a_4 - a_{12} + a_{13} + a_{14} - a_{23} - a_{24} + a_{34} - a_{123} - a_{124} + a_{134} - a_{234} - a_{1234} \\ y_{15} = a_0 - a_1 + a_2 + a_3 + a_4 - a_{12} - a_{13} - a_{14} + a_{23} + a_{24} + a_{34} - a_{123} - a_{124} - a_{134} + a_{234} - a_{1234} \\ y_{16} = a_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_{12} + a_{13} + a_{14} + a_{23} + a_{24} + a_{34} + a_{123} + a_{124} + a_{134} + a_{234} + a_{1234} \end{cases}$$

(III. 3)

Ce système d'équation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ y_{11} \\ y_{12} \\ y_{13} \\ y_{14} \\ y_{15} \\ y_{16} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{14} \\ a_{23} \\ a_{24} \\ a_{34} \\ a_{123} \\ a_{124} \\ a_{134} \\ a_{234} \\ a_{1234} \end{bmatrix} \quad \text{(III. 4)}$$

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

$$A = (X^t X)^{-1} X^t Y = X^{-1} Y \quad \text{(III. 5)}$$

La matrice colonne Y rassemble la moyenne de chaque réponse des seize réponses mesurées au cours des essais d'adsorption.

$$a_i = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \end{pmatrix} \begin{matrix} 93,620 \\ 19,828 \\ 127,941 \\ 19,814 \\ 135,007 \\ 39,856 \\ 190,778 \\ 39,754 \\ 127,975 \\ 19,710 \\ 131,721 \\ 19,711 \\ 161,653 \\ 39,762 \\ 200,445 \\ 39,727 \end{matrix} *$$

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression sont regroupées dans le [tableau III. 4](#)

Tableau III. 4 : Valeurs des coefficients du modèle.

| Terme constant | Effets linéaires | | | |
|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| a ₀ | a ₁ | a ₂ | a ₃ | a ₄ |
| 87,960 | -58,190 | 8,280 | 17,920 | 4,630 |

| Effets d'interaction doubles | | | | | |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| a ₁₂ | a ₁₃ | a ₁₄ | a ₂₃ | a ₂₄ | a ₃₄ |
| -8,300 | -7,910 | -4,670 | 3,520 | -2,970 | -0,110 |

| Effets d'interaction triples et quadruple | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| a ₁₂₃ | a ₁₂₄ | a ₁₃₄ | a ₂₃₄ | a ₁₂₃₄ |
| -3,540 | 2,980 | 0,120 | 0,850 | -0,850 |

III. 2. 3. 1. Analyse statistique de l'équation de régression :

III. 2. 3. 1. 1. Vérification de la signification des coefficients :

Pour la signification des coefficients de régression (a_i), on l'étudiera par le test de STUDENT qui nous permet de déterminer les coefficients significatifs et non significatifs du modèle.

Dans notre cas, chaque essai est répété 3 fois ; donc le calcul se fait selon la procédure du cas (a) décrite dans le chapitre I.

L'ensemble des coefficients de STUDENT t_j sont calculés selon l'équation suivante :

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_a}, j = 1 \dots \dots, 16 \quad (\text{III. 6})$$

Où :

t_j : suit une loi normale ;

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

s_a : est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré :

$$S_a^2 = \frac{S_{rep}^2}{m.N} \Rightarrow S_a = \frac{S_{rep}}{\sqrt{m.N}} \quad (III. 7)$$

Avec :

N : nombre d'expérience ;

m : nombre de répétition pour chaque essai ;

La variance de reproductibilité est calculée à partir de la somme des variances S_i^2 :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (III. 8)$$

Avec S_i^2 la variance de sondage :

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 \quad i = 1 \dots \dots, 16 \quad (III. 9)$$

Les valeurs des variances S_i^2 pour chaque essai sont regroupées dans le [tableau III. 5](#).

Tableau III. 5 : valeurs des variances.

| | | | | | | | |
|---------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| S_1^2 | S_2^2 | S_3^2 | S_4^2 | S_5^2 | S_6^2 | S_7^2 | S_8^2 |
| 97,9832 | 0,0006 | 4,3133 | 0,0016 | 88,1236 | 0,0000 | 91,9174 | 0,0073 |
| S_9^2 | S_{10}^2 | S_{11}^2 | S_{12}^2 | S_{13}^2 | S_{14}^2 | S_{15}^2 | S_{16}^2 |
| 3,5940 | 0,0012 | 0,0880 | 0,0012 | 314,6328 | 0,0034 | 27,0382 | 0,0025 |

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{16} = \frac{627,7083}{16} = 39,23$$

Donc l'écart quadratique moyen S_a est :

$$S_a = \sqrt{\frac{S_{rep}^2}{m.N}} = \sqrt{\frac{39,23}{3 \cdot 16}} = 0,904$$

Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro [84]. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 : a_j = 0$$

Contre l'hypothèse

$$H_1 : a_j \neq 0$$

L'ensemble des coefficients t_j sont représentés dans le [tableau III. 6](#).

Tableau III. 6 : Coefficients du test de STUDENT

| Terme constant | Effets linéaire | | | |
|----------------|-----------------|-------|--------|-------|
| t_0 | t_1 | t_2 | t_3 | t_4 |
| 97,294 | 64,365 | 9,159 | 19,822 | 5,121 |

| Effets d'interaction doubles | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| t_{12} | t_{13} | t_{14} | t_{23} | t_{24} | t_{34} |
| 9,181 | 8,749 | 5,166 | 3,894 | 3,285 | 0,122 |

| Effets d'interaction triples et quadriplégies | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|------------|
| t_{123} | t_{124} | t_{134} | t_{234} | t_{1234} |
| 3,916 | 3,296 | 0,133 | 0,940 | 0,940 |

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = N(m-1) = 32$, la valeur tabulée de STUDENT est : $t(0,05 ; 32) = 2,036$ (annexe 1).

- Si $t_j > 2,036 \rightarrow$ on rejette H_0 au risque accepté ;
- Si $t_j < 2,036 \rightarrow$ on accepte H_0 au risque accepté.

Ces résultats sont illustrés par le diagramme de Pareto (Figure III. 6). La ligne verticale dans le diagramme indique la valeur tabulée de STUDENT pour un niveau de confiance de 95 %. Les effets qui ont t_j inférieur à 2,036 sont statistiquement non significatifs [85, 86].

Les valeurs des coefficients t_{34} , t_{134} , t_{234} et t_{1234} étant inférieures à la valeur tabulée de STUDENT, donc les coefficients a_{34} , a_{134} , a_{234} et a_{1234} sont à éliminer de l'équation de régression. Le modèle linéaire sous réserve de validité s'écrit donc selon l'équation (III. 10) suivante :

$$\hat{y} = 87,960 - 58,190x_1 + 8,280x_2 + 17,920x_3 + 4,630x_4 - 8,3x_1x_2 - 7,910x_1x_3 - 4,670x_1x_4 + 3,520x_2x_3 - 2,970x_2x_4 - 3,540x_1x_2x_3 + 2,980x_1x_2x_4 \quad (\text{III. 10})$$

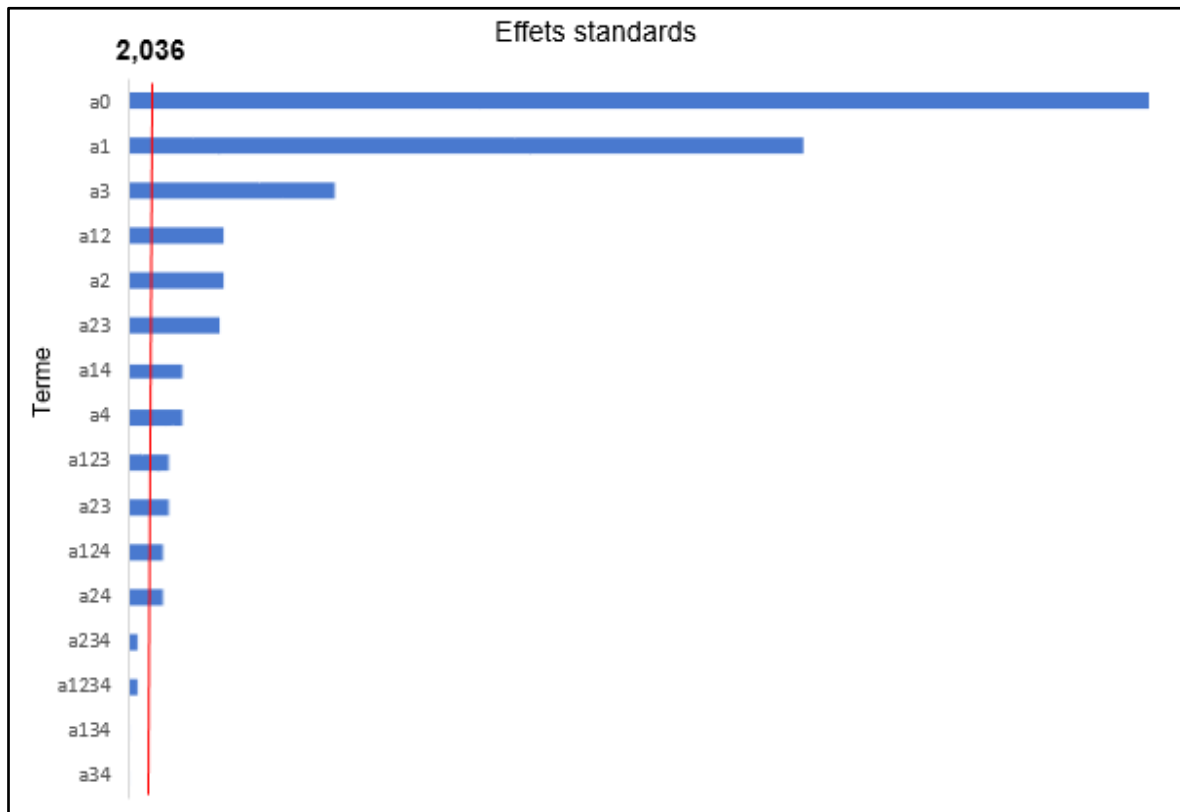


Figure III. 6 : Diagramme de Pareto des effets standards

Les réponses fournies par le modèle pour les 16 points du domaine d'étude sont regroupées dans le [tableau III. 7](#).

Tableau III. 7 : Réponses données par le modèle.

| \hat{y}_1 | \hat{y}_2 | \hat{y}_3 | \hat{y}_4 | \hat{y}_5 | \hat{y}_6 | \hat{y}_7 | \hat{y}_8 |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 95,550 | 19,810 | 126,490 | 19,790 | 133,090 | 39,870 | 192,270 | 39,770 |

| \hat{y}_9 | \hat{y}_{10} | \hat{y}_{11} | \hat{y}_{12} | \hat{y}_{13} | \hat{y}_{14} | \hat{y}_{15} | \hat{y}_{16} |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 126,050 | 19,710 | 133,190 | 19,730 | 163,590 | 39,770 | 198,970 | 39,710 |

III. 2. 3. 1. 2. Validation de l'équation de régression :

III. 2. 3. 1. 2. 1. Recherche de biais :

L'absence de biais peut être vérifiée par le test de Fisher. La valeur F calculée pour ce modèle est égale à 0,15. La valeur de Fisher tabulée (Annexe 2) $F(0,95, (N - l), (N(m - 1) = F(0,95, (4, 32) = 2,69$ est supérieure à la valeur calculée. L'équation (III. 12) peut être considérée alors comme adéquate et le modèle est sans biais.

III. 2. 3. 1. 2. 2. Analyse des variances :

L'analyse de la variance est basée sur la statistique de Fisher qui consiste à calculer la valeur de F qui représente le rapport entre la somme des carrés des écarts résiduels et la somme des carrés dus à la régression :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{III. 11})$$

Avec :

N : nombre d'expériences ;

l : est le nombre des coefficients significatifs.

➤ Si la valeur de $F_{\text{calculée}} >$ la valeur de $F_{\text{tabulée}}$ pour les niveaux de signification α choisi et les nombres de degré de liberté ($l-1$, $N-l$) dans le modèle, on dit que le modèle est significatif.

On a :

$$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1) = 5808,128$$

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l) = 5,881$$

Donc :

$$F = \frac{5808,128}{5,881} = 987,625$$

La valeur tabulée du test de Fisher, pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté ($f_1 = l-1 = 11$) et ($f_2 = N-l = 4$) est de 5,96 ($F(0,05 ; 11 ; 4) = 5,94$) (Annexe 2).

La valeur F calculée $F = 987,625$ est largement supérieure à celle tabulée. Cela signifie que l'équation de régression est très significative sur la réponse et que l'équation de régression retenue (modèle) décrit l'expérience de façon adéquate.

III. 2. 3. 1. 2. 3. Coefficient de détermination :

Le coefficient de régression ou le coefficient de détermination (R^2) représente le rapport entre la variation due à la régression et la variation totale. Il nous permet d'évaluer quantitativement la corrélation entre les réponses expérimentales et celles prédites par le modèle. La valeur R^2 calculée

par l'équation (I.35) pour notre modèle est $R^2 = \frac{63889,41}{63904,37} = 0,99977$.

Comme notre échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique [87]. La valeur corrigée du coefficient de régression multiple R_{corr}^2 calculée pour ce modèle est égale à 0,99912.

Les valeurs de R^2 et R_{corr}^2 sont très proche de 1 ; e qui explique une forte relation linéaire entre les réponses expérimentales et celles prédites par le modèle. Ce résultat est confirmé par la représentation graphique (Figure III. 7) des réponses expérimentales et celles prédites par le modèle (III. 10), qui montre une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et prédites.

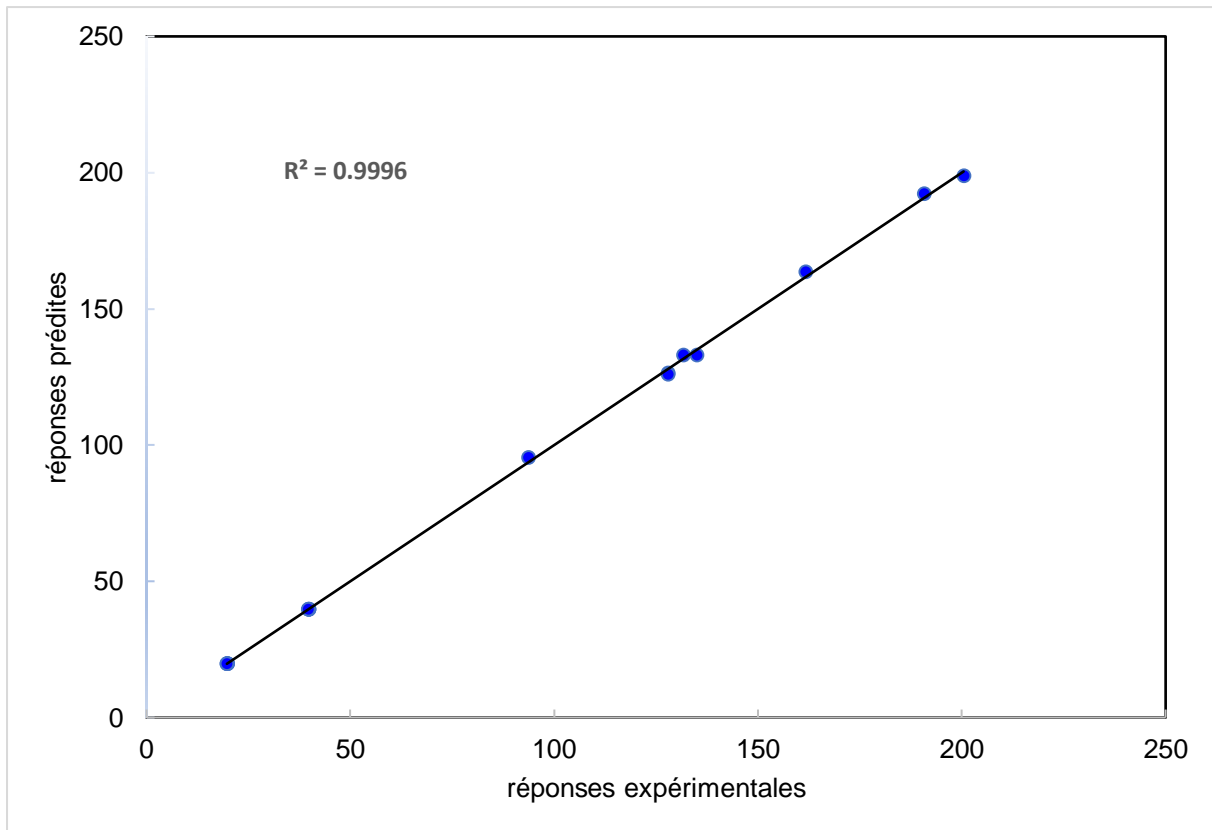


Figure III. 7 : Droite d'ajustement entre les réponses expérimentales et les réponses prédites.

III. 2. 3. 1. 2. 4. Analyse des résidus :

Pour évaluer la qualité du modèle obtenu, on utilise également l'analyse des résidus. Il suffit de tracer les valeurs de ces derniers en fonction des réponses prédites (figure III.8).

Les résidus sont donnés par la différence entre les valeurs des réponses expérimentales et celles prédites par le modèle selon l'équation (III. 12) suivante :

$$\text{Résidus} = \varepsilon = (y_i - \hat{y}_i) \quad (\text{III. 12})$$

Le tableau III. 8 regroupe les valeurs désirées pour le calcul des résidus.

Tableau III. 8 : Calcul des résidus.

| Essai | Réponse Expérimentales | Réponse prédites | Résidus |
|-------|------------------------|------------------|---------|
| 1 | 93,620 | 95,550 | -1,930 |
| 2 | 19,838 | 19,810 | 0,018 |
| 3 | 127,941 | 126,490 | 1,451 |
| 4 | 19,814 | 19,790 | 0,024 |
| 5 | 135,007 | 133,090 | 1,917 |
| 6 | 39,856 | 39,870 | -0,014 |
| 7 | 190,778 | 192,270 | -1,492 |
| 8 | 39,754 | 39,770 | -0,016 |
| 9 | 127,975 | 126,050 | 1,925 |
| 10 | 19,710 | 19,710 | 0,000 |
| 11 | 131,721 | 133,190 | -1,469 |
| 12 | 19,711 | 19,730 | -0,019 |
| 13 | 161,653 | 163,590 | -1,937 |
| 14 | 39,762 | 39,770 | -0,008 |
| 15 | 200,445 | 198,970 | 1,475 |
| 16 | 39,727 | 39,710 | 0,017 |

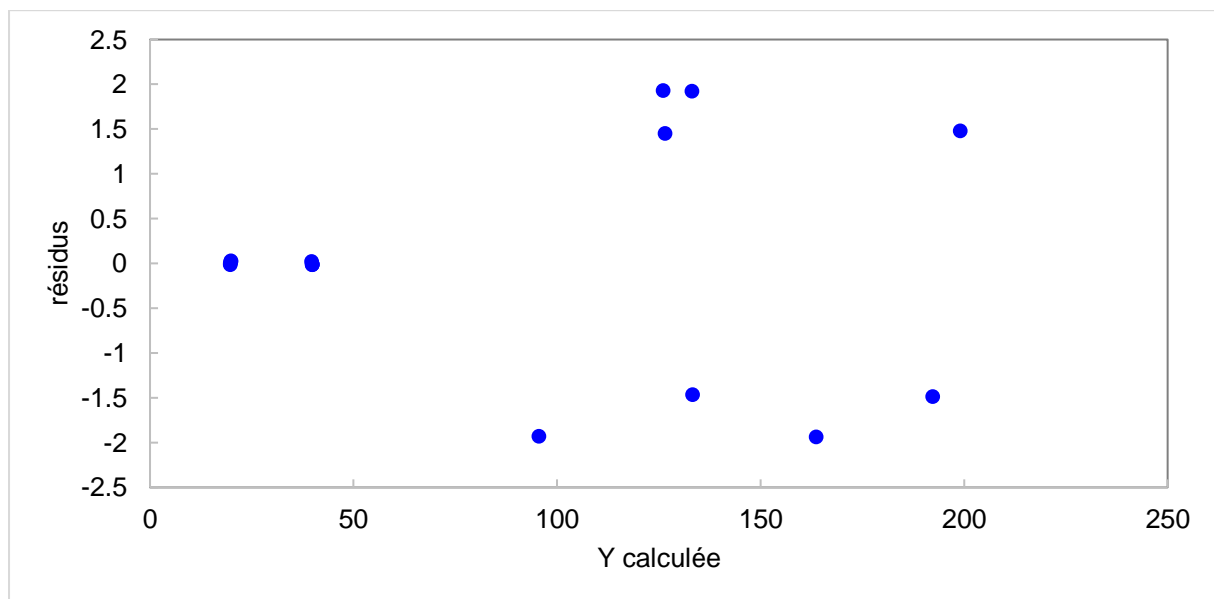


Figure III. 8 : Diagramme des résidus.

La figure III. 8 représentant les résidus en fonction des réponses prédites ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites par le modèle et les résidus. Les points semblent disposés aléatoirement. Le diagramme indique que les variances sont constantes et aucune donnée n'est absurde. Ce qui signifie que le modèle que nous avons établi explique bien les résultats expérimentaux et on peut donc confirmer l'adéquation du modèle.

III. 2. 4. Etude des effets principaux et des effets d'interaction :**III. 2. 4. 1. Etude des effets principaux :**

L'évaluation de l'effet d'un facteur sur une réponse est définie par la variation de réponse lorsqu'un facteur passe du niveau bas au niveau haut.

Si la valeur de la réponse augmente avec le passage du facteur du niveau bas au niveau haut alors, l'effet est positif ; par contre il est négatif si la réponse diminue lorsque le facteur passe du niveau bas au niveau haut. Les effets des quatre facteurs (masse, temps, concentration et température) sur la réponse sont illustrés sur la [figure III. 9](#).

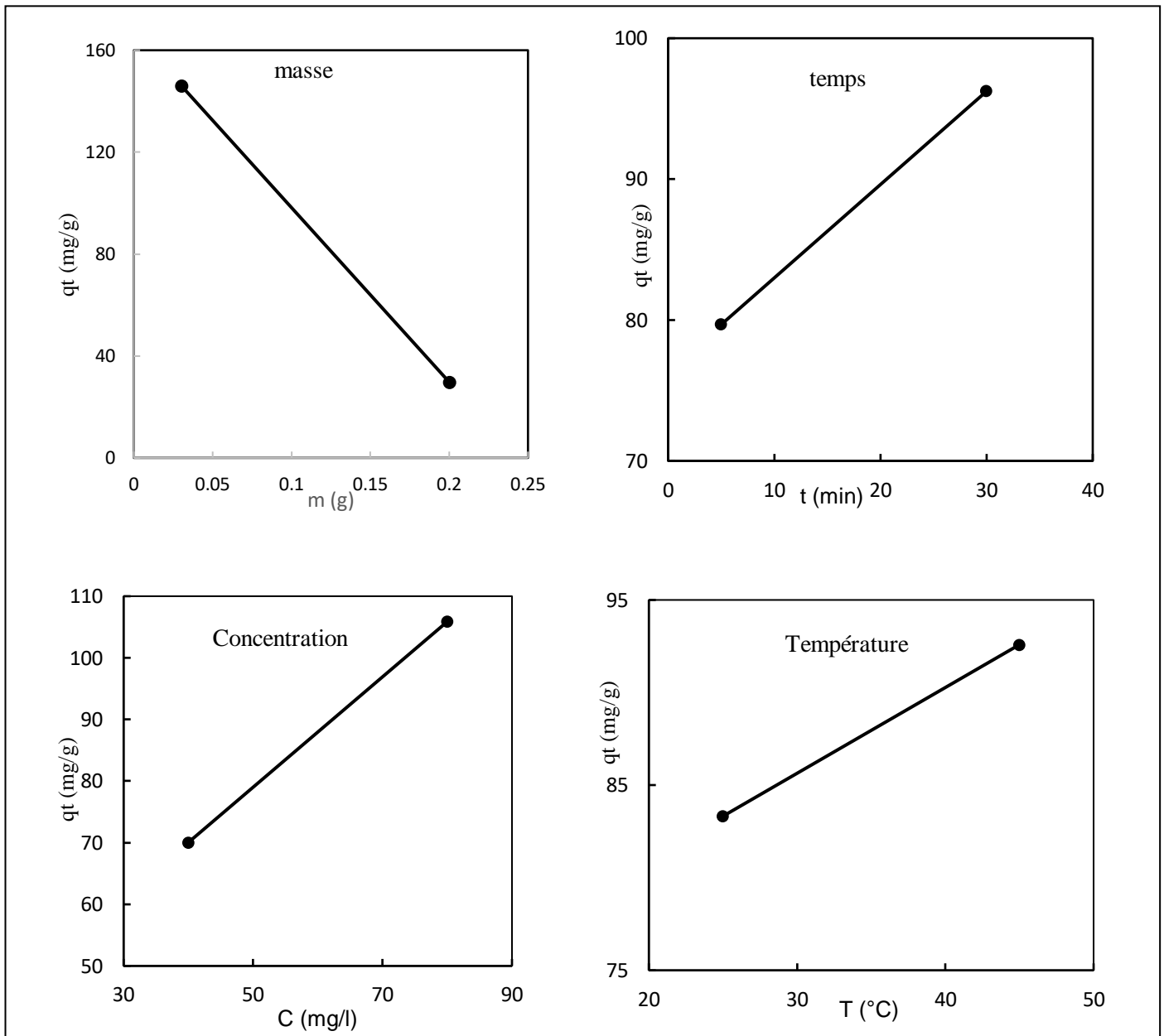


Figure III. 9. Les effets principaux.

D'après la cette figure il est clair que les facteurs : temps, concentration et température ont un effet positif sur la réponse. Par contre, la masse a un effet négatif sur la réponse.

III. 2. 4. 2. Etude des effets d'interaction :

L'effet d'interaction est relatif à l'influence combinée de deux facteurs différents sur la réponse. Il existe une interaction lorsque l'effet d'un facteur sur la réponse dépend du niveau de l'autre facteur. Une interaction entre deux facteurs est significative, si les droites des effets ne sont pas parallèles.

III. 2. 4. 2. 1. Effet d'interaction double :

III. 2. 4. 2. 1. 1. Effet d'interaction « masse – temps » :

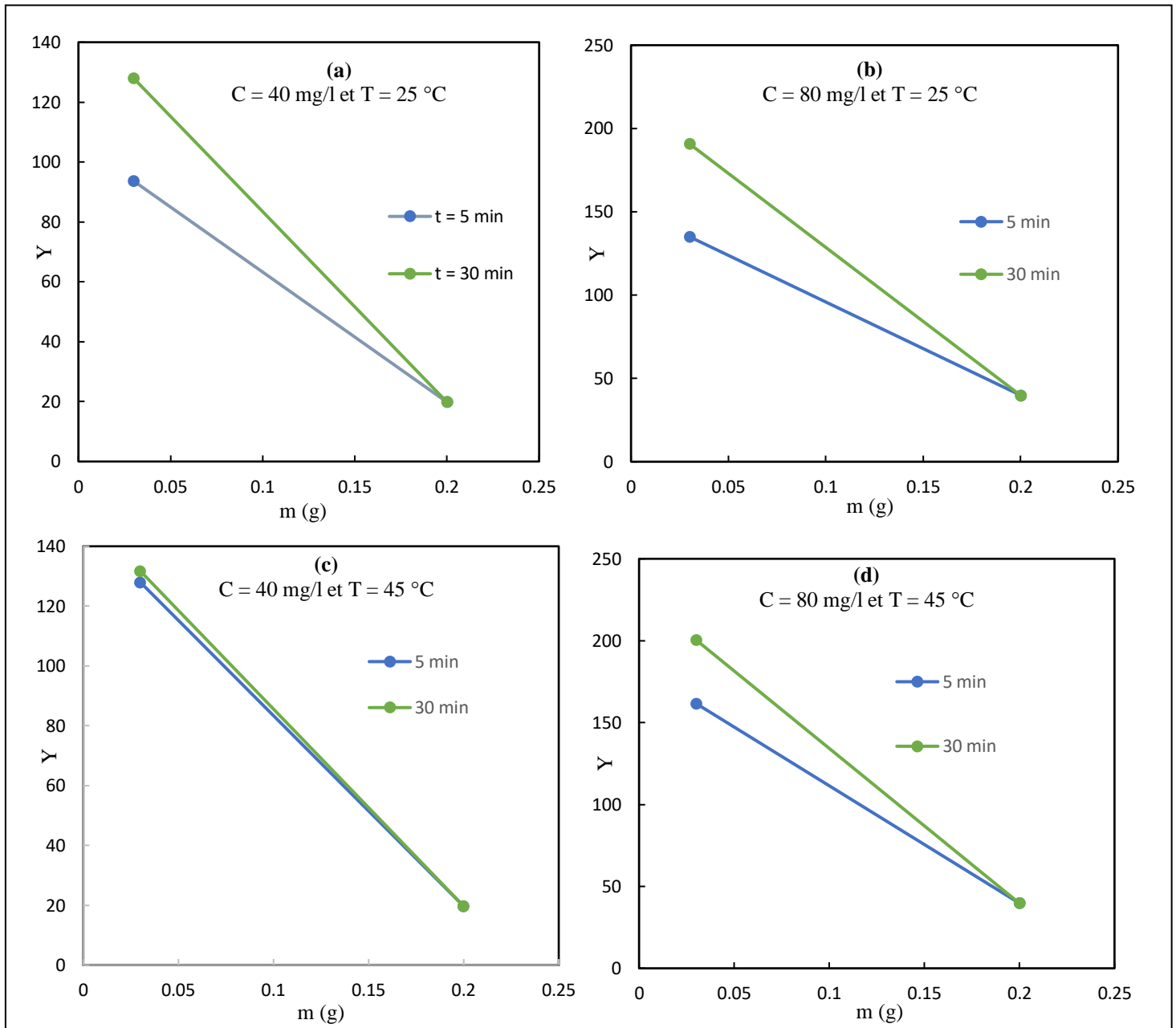


Figure III. 10 : Effet d'interaction masse – temps.

D'après cette figure (figure III.10), on remarque la présence d'une forte interaction entre la masse d'adsorbant et le temps de contact pour les cas (a, b et d). Par contre, dans le cas (c) cette interaction est très faible. D'autre part, il est clair que la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation du temps et diminue avec l'augmentation de la masse.

III. 2. 4. 2. 1. 2. Effet d'interaction « masse – concentration » :

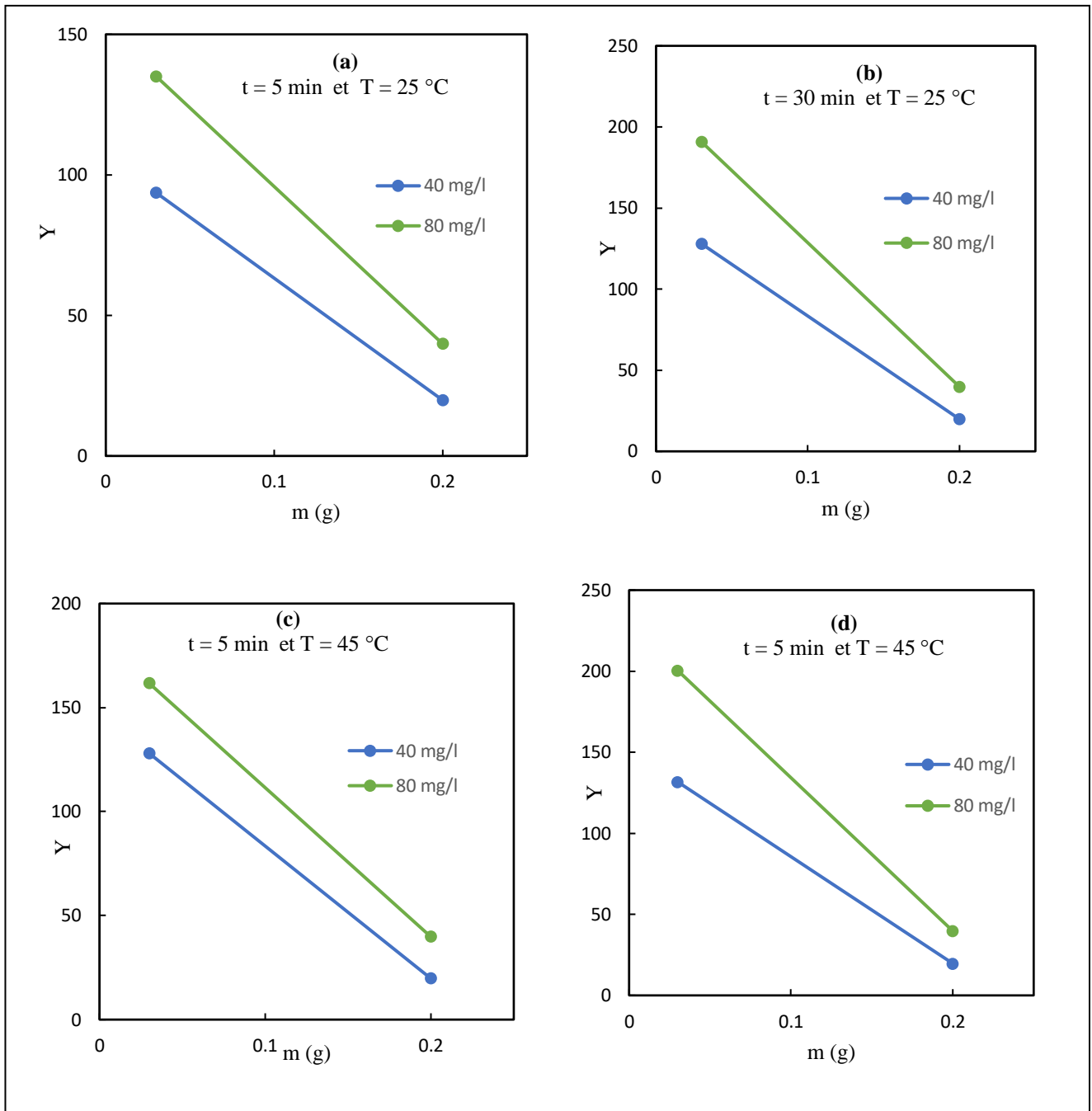


Figure III. 11 : Effet d'interaction masse – concentration

La figure III.11 illustre une faible interaction entre la masse d'adsorbant et la concentration en colorant (a, b et d) ; cette interaction est très faible dans le cas (c). Comme elle montre également que la quantité de colorant adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant quelle que soit la concentration en colorant et quel que soit le niveau des autres facteurs.

III. 2. 4. 2. 1. 3. Effet d'interaction « masse – température » :

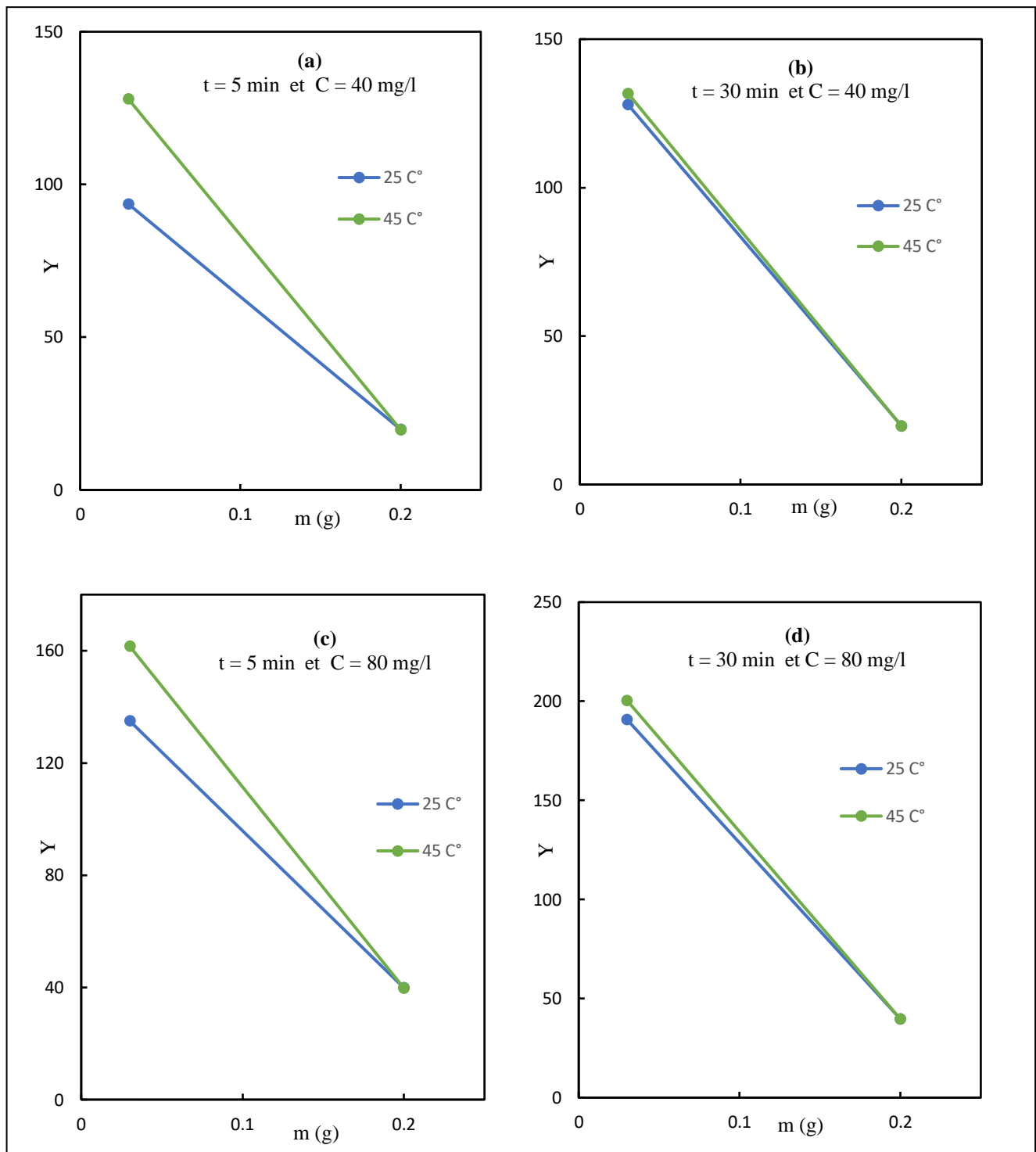


Figure III. 12 : Effet d'interaction masse – température.

Selon la [figure III.12](#), une forte interaction apparaît entre la masse d'adsorbant et la température dans les cas (a et c). En revanche, l'interaction est très faible dans les cas (b et c).

Comme elle illustre que la quantité de colorant adsorbée diminue rapidement en fonction de la masse d'adsorbant quels que soient les niveaux pris par les trois autres facteurs.

III. 2. 4. 2. 1. 4. Effet d'interaction « temps – concentration » :

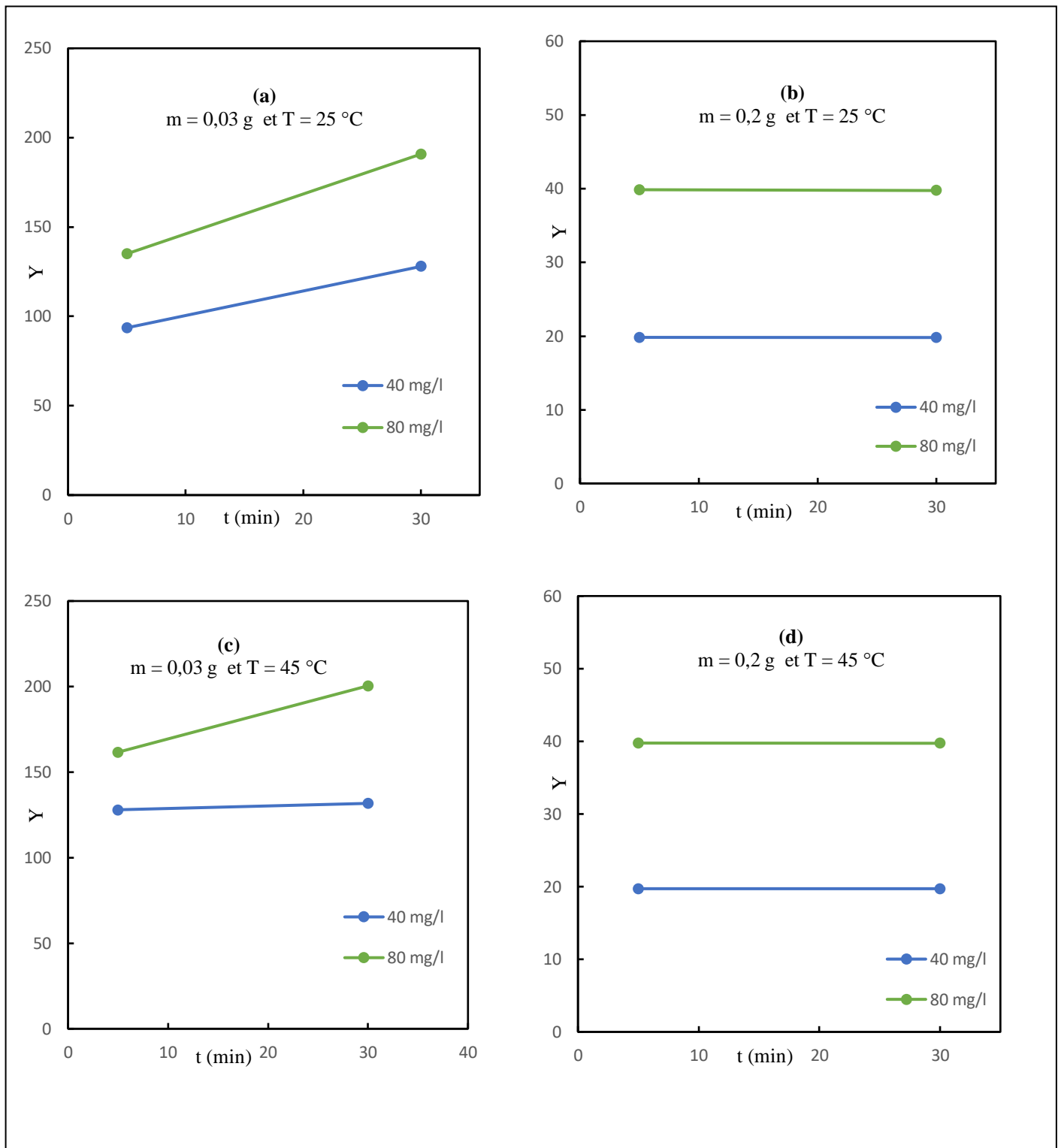


Figure III. 13 : Effet d'interaction temps - concentration.

La figure III. 13 montre effectivement l'absence d'interaction entre le temps de contact et la concentration dans les cas (b et d), et une faible interaction dans les cas (a et c). De cette figure, il est également clair que la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant quel que soit le niveau pris par les autres facteurs.

III. 2. 4. 2. 1. 5. Effet d'interaction « temps – température » :

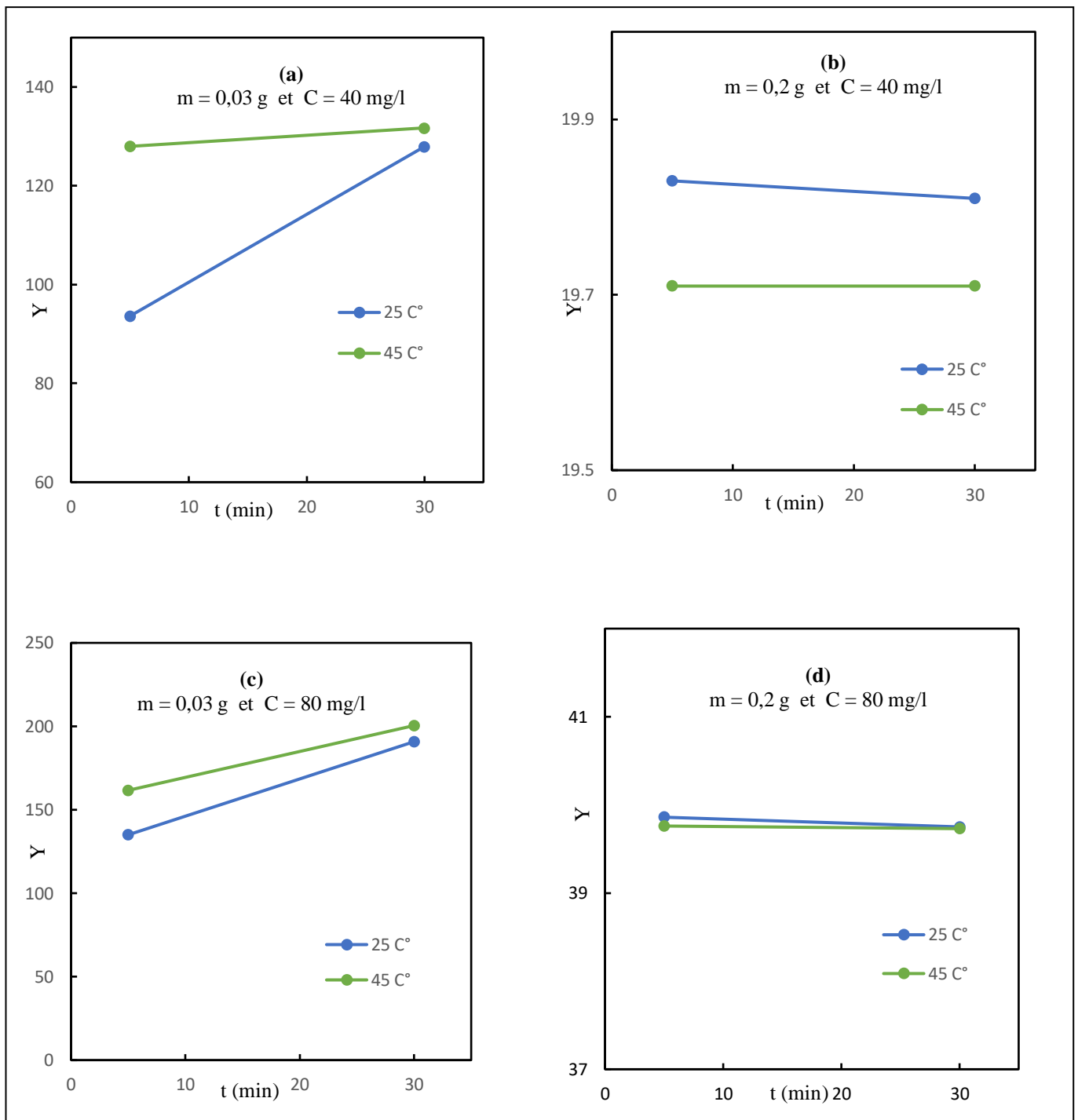


Figure III. 14 : Effet d'interaction temps – température.

Les courbes de la [figure III. 14](#) montrent que l'interaction entre le temps de contact et la température est pratiquement inexistante dans les trois cas étudiés (b, c et d). Par contre, elle est très significative dans le cas (a). Ces courbes montrent également que l'effet de la masse est plus important que celui de la température. La quantité de colorant éliminée augmente en fonction de la température lorsque la masse d'adsorbant est à son niveau bas (a et c). Par contre elle diminue avec l'augmentation de la température lorsque la masse d'adsorbant est à son niveau haut (b et d).

III. 2. 4. 2. 1. 6. Effet d'interaction « concentration – température » :

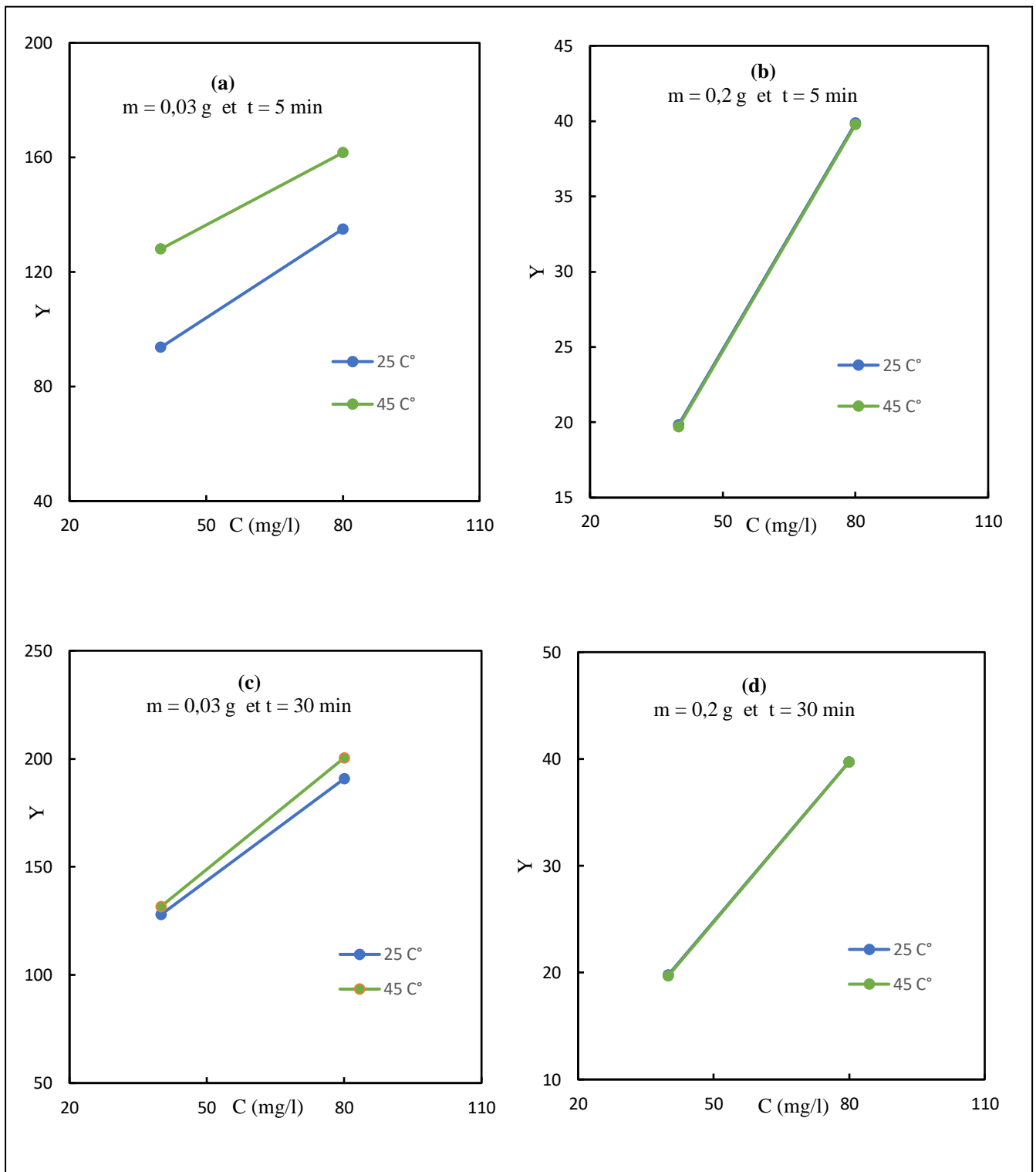


Figure III. 15 : Effet d'interaction concentration – température.

Ces courbes montrent effectivement l'absence d'interaction entre les deux facteurs concentration et température. D'autre part, il est clair que la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation de la température.

III. 2. 4. 2. 2. Effet d'interaction triple :

III.2. 4. 2. 2. 1. Effet d'interaction « masse – temps et concentration » :

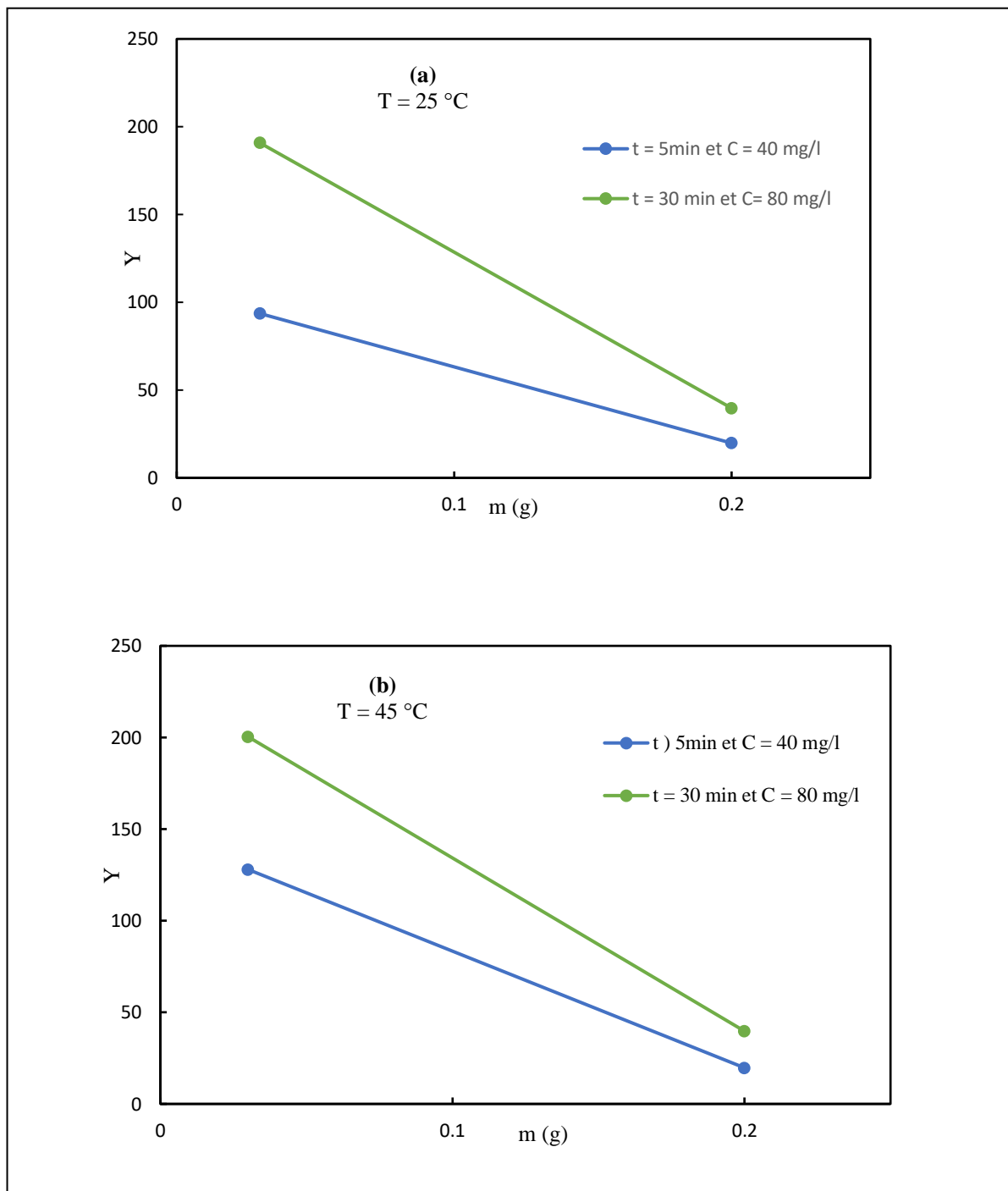


Figure III. 16 : Effet d'interaction masse – temps et concentration.

La forme de ces courbes montre certainement l'existence d'interaction entre la masse, le temps et la concentration. Comme il est clair également que la quantité du colorant éliminée diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et augmente avec l'augmentation de la température.

III. 2. 4. 2. 2. Effet d'interaction « masse – temps et température » :

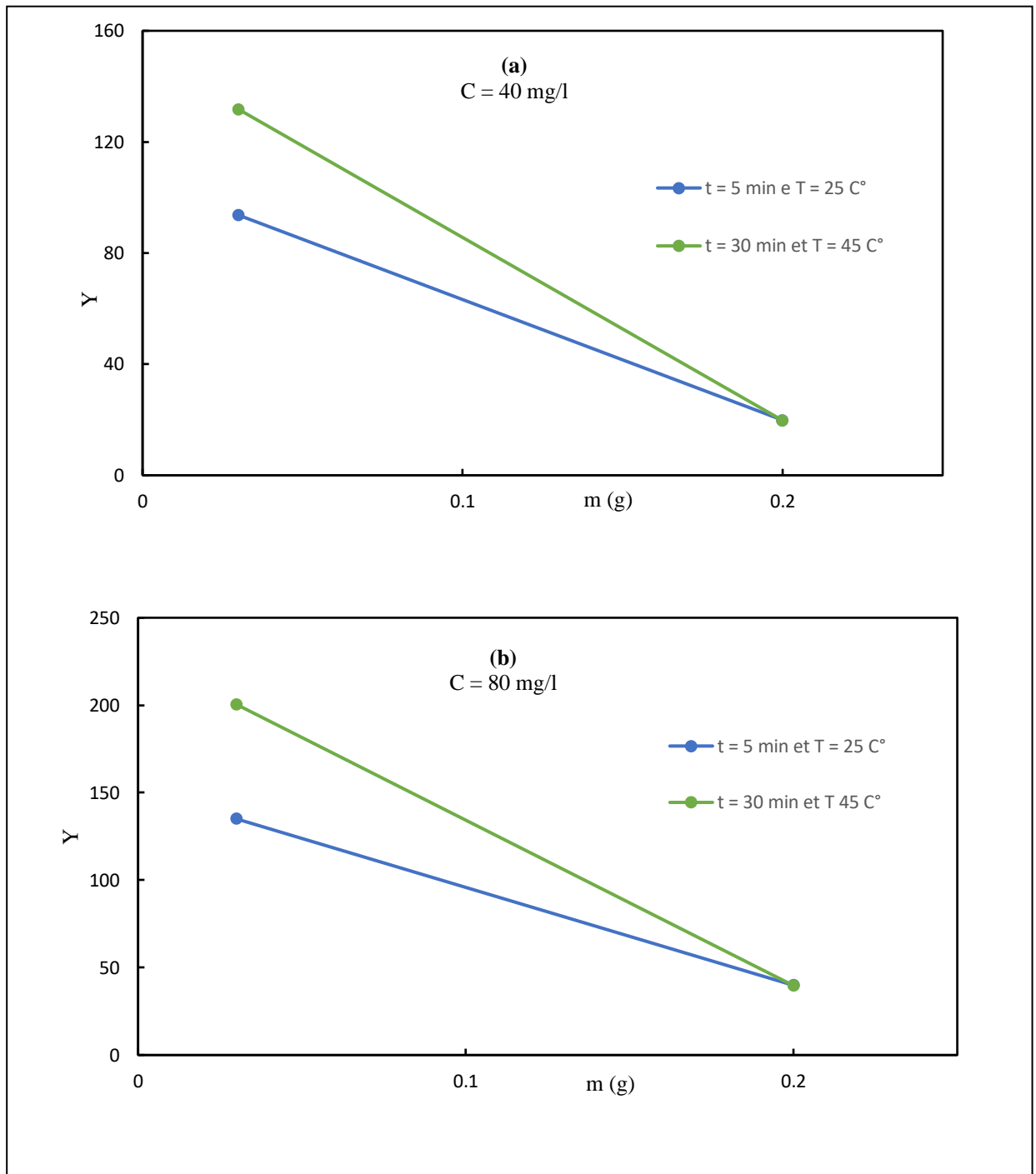


Figure III. 17 : Effet d'interaction masse – temps et température.

La forme de ces courbes confirme l'interaction entre la masse, le temps et la température. D'autre part, on remarque que cette interaction est plus importante lorsque la masse prend son niveau haut (a et b). On remarque également que, quel que soit le niveau de la concentration ($C = 40 \text{ mg/l}$ ou $C = 80 \text{ mg/l}$), la quantité de colorant adsorbée diminue rapidement en fonction de la masse d'adsorbant quels que soient les niveaux pris par les deux autres facteurs.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons abordé deux opérations : l'une sur l'adsorption du colorant (vert de malachite) par un adsorbant argileux et l'autre sur la modélisation par la méthode des plans d'expériences.

La caractérisation de l'argile par les différentes méthodes d'analyses (DRX, IRTF, BET) nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'adsorbant est une argile interstratifiée de type Kérolite – Stévensite avec la présence de la sépiolite.

- Cette terre décolorante possède une surface spécifique de $207 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

L'étude de l'adsorption a montré que l'argile a de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du vert de malachite.

La modélisation du processus d'adsorption par un plan factoriel complet à deux niveaux et à quatre facteurs (masse d'adsorbant (g), temps de contact (min), concentration de la solution en colorant (mg/l) et température de la solution ($^{\circ}\text{C}$)) a abouti à un modèle mathématique de premier degré, qui relie la quantité de colorant adsorbée aux quatre facteurs choisis.

La validation du modèle a été effectuée en utilisant des tests statistiques et graphiques. L'analyse du modèle a montré que trois facteurs (temps de contact, concentration de la solution en colorant et température de la solution) ont un effet positif sur la réponse. Par contre, la masse d'adsorbant a un effet négatif sur la réponse. Cette analyse a mis également en évidence l'existence d'interactions significatives entre :

- ✓ La masse d'adsorbant et le temps de contact
- ✓ La masse d'adsorbant et la température
- ✓ La masse d'adsorbant, le temps de contact et la concentration
- ✓ La masse d'adsorbant, le temps de contact et la température

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Ravikumar, B. Deebika, K. Balu. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 122(1-2) (2005) 75-83.
- [2] F. Pelissier. La lutte contre la pollution de l'eau et sa prévention. *Méditerranée* 39(2) (1980), 65-76.
- [3] X. Hu, et al. Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catalysis Today*. 68 (1-3) (2001) 129-133.
- [4] C. CHITOUR. Chimie des Surfaces ; Introduction à la Catalyse. Edition OPU Alger (1981).
- [5] C. CHITOUR. Physico-chimie des surfaces (2004).
- [6] I. B. Karime. Traitement de solution organique diluées par couplage-oxydation électrochimique. Thèse doctorat, Université de Toulouse, (2014).
- [7] F. Benamraoui. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas (2018).
- [8] K. Rima, L. Abdelhamid. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia. Mémoire de master. Université KASDI MERBAH, Ouargla (2013).
- [9] A. Salima. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse doctorat, Université de Mostaghanem. (2013).
- [10] D. Souad et M. Dihia. Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates algériens beige et noir. Mémoire de master. Université Abderrahmane Mira-Bejaia (2014).
- [11] S. Brunauer, The adsorption of gases and vapors. Oxford University Press (1944).
- [12] K. S. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and applied chemistry*, 57(4) (1985) 603-619.
- [13] M. A. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse doctorat, Université de Neuchâte (2002).
- [14] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Lewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation (P1050)*.
- [15] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*. 58 (2005) 1049-1070.
- [16] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien et P. Lamblin. Détermination des phénols dans des effluents aqueux. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3 (1984) 19-28.
- [17] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249-275.

- [18] C. H. GILES, D. SMITH, A. Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3) (1974) 755-765.
- [19] F. Rouesac, et al. *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales*. Dunod, Paris (8) (2000).
- [20] C. E. Chitour. *Chimie physique des phénomènes de surface*. OPU Alger (1979).
- [21] V. C. Srivastava, et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 272 (2006) 89-104.
- [22] N. Kannan, M. M. Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51 (2001) 25-40.
- [23] L. Lian, L. Gue, C. Gue. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 126-131.
- [24] W. Rudzinski, A. William, G. Zgrablich. *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*. Elsevier (1997).
- [25] I. Quinones, G. Guichon. Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model single-component adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 183(1996) 57-67.
- [26] E. M. Essington. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC press (2004).
- [27] F. BERGAYA, G. LAGALY. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Chapter 1 in *Handbook of Clay Science*. Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [28] A. ELHACHIMI. *Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes*. Université Abdelmalek Essadi. Master fondamental chimie (2013).
- [29] E. TERTRE. Adsorption de Cs, Ni²⁺ et des lanthanides sur une Kaolinite et une smectite jusqu'à 150 °C : étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III (2005).
- [30] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU. *Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I*. Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [31] K. L. KONAN. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse doctorat, Université de LIMOGES (2006).
- [32] A. TALIDI. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [33] A. ABDESSEMED. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif par des méthodes photochimiques en milieux aqueux. Mémoire de Magister, Université M. Constantine (2009).

- [34] C. TOURNASSAT, I. C. BOURG, C. I. STEEFEL, F. BERGAYA. Surface properties of clay minerals. *Developments in Clay Science* 6 (2015) 5-31.
- [35] J. Mamy. Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. Thèse de Doctorat, Université Paris (1968).
- [36] N. MARTY. Modélisation couplée (transport -réaction) des interactions fluides – argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite. Thèse de doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg (2006).
- [37] H. Chamayou, J. P. Legros. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France (1989) 68-70.
- [38] W. P. GATES, J. S. ANDERSON, M.D. RAEN, G. J. CHURCHMAN. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Austria and characterisation of its acid activation products. *Applied Clay Science* 20 (2002)189-197.
- [39] Y. SARIKAYA, M. ONAL, B. BARAN, T. ALEMDAROGLU. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Clays and Clay Minerals* 18 (2000) 557-562.
- [40] E. BOJEMUELLER, A. NENNEMANN, G. LAGALY. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science* 18 (2001) 277-284.
- [41] P. KUMAR, R. V. JASRA, T. S. G. BHAT. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 1440-1448.
- [42] E. GONZALEZ-PRADAS, et al. Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52 (1991) 211-218.
- [43] P. KOMADEL, D. SCHMIDT, J. MADEJOVA, B. CICEL. Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solution. *Applied Clay Science* 5 (1990) 113-122.
- [44] W. J. MILES. Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by x-ray diffraction after phosphoric acid digestion. *Analytica Chimica Acta* 286 (1994) 97-105.
- [45] L. KOTAI, et al. Utilization of nitric acid wastes from bleaching earth production. *Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 3920-3925.
- [46] H. VIALIS-TERRISSE. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2000).

- [47] O. FERRANDON, G. MAS, M. T. WAIS MOSSA. Utilisation des argiles en dépollution des eaux. *Tribune de l'eau* 51 (1998) 25-34.
- [48] H. OMAR, H. ARIDA, A. DAIFULLAH. Adsorption of ^{60}Co radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite. *Applied Clay Science* 44 (2009) 21-26.
- [49] T. VIRARAGHAVAN, A. KAPOOR. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied Clay Science* 9 (1994) 31-49.
- [50] B. BENGUELLA, A. YACOUTA-NOUR. Adsorption of Benzanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid activated bentonite. *Desalination* 235 (2009) 276-292.
- [51] A. NENNEMANN, S. KULBACH, G. LAGALY. Entrapping pesticides by coagulating smectites. *Applied Clay Science* 18 (2001) 285-298.
- [52] T. JUNMAO, W. ZHANSHENG, S. XIFANG, X. XIAOLIN. Adsorption kinetic of β - Carotene and Chlorophyll onto Acid activated Bentonite in Model oil. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 270-276.
- [53] M. Iqbal. Textile dyes. Ministry of Science and Technology (Applied Chemistry) (2008).
- [54] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55 (2004) 35-43.
- [55] L. Howard. Needles. Textile fibers, dyes, finishes, and processes. University of California, California (1986).
- [56] K. Hunger. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Edition : Wiley vch (2003).
- [57] J. J. DONZÉ. Colorants textiles. Ed. Techniques Ingénieur (1988).
- [58] R.G. Zepp, D.M. Cline. Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, 11(4) (1977) 359-366.
- [59] M. L. Lemonier et M. viguier, Les textiles et leurs entretiens. Edition Jaques Lanore, 1978.
- [60] M. Mazet, et al. Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 3(2) (1990) 129-149.
- [61] K. R. Sani, U.C Banerjee. Decolorization of triphenyl- methane dyes and textile and dye-stuff effluent by kurthia Sp. *Nzyme and microbial Technology*, 24(7) (1999) 433-437.
- [62] B. Bozkaya-Schrotter, et al. Treatment of nanofiltration membrane concentrates: Organic micropollutant and NOM removal. *Desalination and Water Treatment*, 9(1-3) (2009) 36-42.
- [63] B. Bestani, et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8441-8444.
- [64] J. Goupy. Introduction aux Plans d'expériences. Dunod. Paris (2001).
- [65] J. Goupy. Plans d'expériences pour surface de réponse. Dunod Paris 1999.

- [66] Y. Tourbier, D. Benoist, S. G. Tourbier. Plans d'expériences : Construction et Analyse. Lavoisier 1994.
- [67] G. Sado, M. CH. Sado. Plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité. Edition Afnor (2000).
- [68] V. Ponnusami, et al. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis. Journal of hazardous materials. 142 (2007) 397-403.
- [69] J. Goupy, L. Creighton. Introduction aux plans d'expériences. 3^{ième} Ed, Dunod (2006).
- [70] V. KAFAROV ; Méthodes cybernétiques et technologie chimique ; Ed Mir ; Moscou ; (1974).
- [71] G. Saporta. Théorie et méthode de la statistique. Technip (1978).
- [72] P. Ozil. Plans d'expériences : Méthodes de Taguchi. Fascicule I. Grenoble, France (1997).
- [73] P. Robert. J. P. Scharff. Chimie industrielle. Masson (1997).
- [74] Vincent Rocher. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie (2008).
- [75] S. Paumier. Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile – eau pour des suspensions de smectites. Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2007).
- [76] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson (1997).
- [77] A. LECLoux. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux. Mémoires Société des Sciences de Liege, Belgium, Fasc 1 (1971) 169-209.
- [78] F. Rouquerol, et al. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'Ingénieur P1050 (2003).
- [79] C. K. LEE, K. S. LOW, P. Y. GAN. Removal of some organic dyes by acid treated spent bleaching earth. Environmental Technology, 20 (1999) 99-104.
- [80] J. CHARPIN, B. RASNEUR. Mesure des surfaces spécifiques. Technique de l'Ingénieur P1045 (1982).
- [81] S. LOWELL, J. E. SHIELDS. Powder surface area and porosity. Springer Science and Business Media, 2 (2013).
- [82] C. MEZITI. Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2016).
- [83] N. HADDAK, M. IDIRENE. Elimination du vert de malachite en solution aqueuse par un adsorbant. Mémoire de master. Université Abderrahmane Mira-Bejaia (2018).
- [84] N. Gillbert. Statistique Edition HRW Ltée Montréal (1978).

- [85] Montgomery. D. C. Design and Analysis of Experiments. 8th edition. John Wiley and Sons New York (2012).
- [86] Carmona. M. E. R, Da Silva. M. A. P, Leite. S. G. F. Biosorption of chromium using factorial experimental design. Process Biochem, 40 (2) (2005) 779-788.
- [87] Santos. S. C, Boaventura. R. A. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. Applied Clay Science, 42(1-2) (2008)137-145.

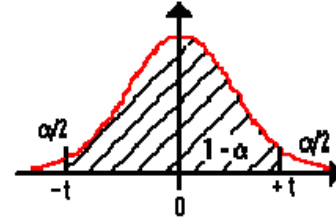
Annexe 1

Table de la Loi de Student – Test t

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à ν degrés de liberté : valeur t ayant la probabilité α d'être dépassée en valeur absolue :

$$P(-t < T < t) = 1 - \alpha.$$

$$\text{Ou : } P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$$



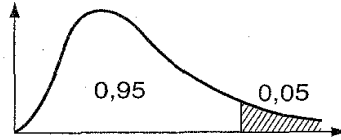
| | | | | | |
|--|--------------------|--|-------------------------------|--|--------------------------|
| | α bilatéral | | $1 - \alpha / 2$ (unilatéral) | | ν (degré de liberté) |
|--|--------------------|--|-------------------------------|--|--------------------------|

| | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.001 |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.55 | 0.6 | 0.65 | 0.7 | 0.8 | 1.3764 | 0.85 | 0.9 | 0.95 | 0.975 | 0.99 | 0.995 | 0.9975 | 0.9995 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.1584 | 0.3249 | 0.5095 | 0.7265 | 1 | 1.3764 | 1.9626 | 3.0777 | 6.3137 | 12.706 | 31.821 | 63.656 | 127.32 | 636.58 |
| 2 | 0.1421 | 0.2887 | 0.4447 | 0.6172 | 0.8165 | 1.0607 | 1.3862 | 1.8856 | 2.92 | 4.3027 | 6.9645 | 9.925 | 14.089 | 31.6 |
| 3 | 0.1366 | 0.2767 | 0.4242 | 0.5844 | 0.7649 | 0.9785 | 1.2498 | 1.6377 | 2.3534 | 3.1824 | 4.5407 | 5.8408 | 7.4532 | 12.924 |
| 4 | 0.1338 | 0.2707 | 0.4142 | 0.5686 | 0.7407 | 0.941 | 1.1896 | 1.5332 | 2.1318 | 2.7765 | 3.7469 | 4.6041 | 5.5975 | 8.6101 |
| 5 | 0.1322 | 0.2672 | 0.4082 | 0.5594 | 0.7267 | 0.9195 | 1.1558 | 1.4759 | 2.015 | 2.5706 | 3.3649 | 4.0321 | 4.7733 | 6.8685 |
| 6 | 0.1311 | 0.2648 | 0.4043 | 0.5534 | 0.7176 | 0.9057 | 1.1342 | 1.4398 | 1.9432 | 2.4469 | 3.1427 | 3.7074 | 4.3168 | 5.9587 |
| 7 | 0.1303 | 0.2632 | 0.4015 | 0.5491 | 0.7111 | 0.896 | 1.1192 | 1.4149 | 1.8946 | 2.3646 | 2.9979 | 3.4995 | 4.0294 | 5.4081 |
| 8 | 0.1297 | 0.2619 | 0.3995 | 0.5459 | 0.7064 | 0.8889 | 1.1081 | 1.3968 | 1.8595 | 2.306 | 2.8965 | 3.3554 | 3.8325 | 5.0414 |
| 9 | 0.1293 | 0.261 | 0.3979 | 0.5435 | 0.7027 | 0.8834 | 1.0997 | 1.383 | 1.8331 | 2.2622 | 2.8214 | 3.2498 | 3.6896 | 4.7809 |
| 10 | 0.1289 | 0.2602 | 0.3966 | 0.5415 | 0.6998 | 0.8791 | 1.0931 | 1.3722 | 1.8125 | 2.2281 | 2.7638 | 3.1693 | 3.5814 | 4.5868 |
| 11 | 0.1286 | 0.2596 | 0.3956 | 0.5399 | 0.6974 | 0.8755 | 1.0877 | 1.3634 | 1.7959 | 2.201 | 2.7181 | 3.1058 | 3.4966 | 4.4369 |
| 12 | 0.1283 | 0.259 | 0.3947 | 0.5386 | 0.6955 | 0.8726 | 1.0832 | 1.3562 | 1.7823 | 2.1788 | 2.681 | 3.0545 | 3.4284 | 4.3178 |
| 13 | 0.1281 | 0.2586 | 0.394 | 0.5375 | 0.6938 | 0.8702 | 1.0795 | 1.3502 | 1.7709 | 2.1604 | 2.6503 | 3.0123 | 3.3725 | 4.2209 |
| 14 | 0.128 | 0.2582 | 0.3933 | 0.5366 | 0.6924 | 0.8681 | 1.0763 | 1.345 | 1.7613 | 2.1448 | 2.6245 | 2.9768 | 3.3257 | 4.1403 |
| 15 | 0.1278 | 0.2579 | 0.3928 | 0.5357 | 0.6912 | 0.8662 | 1.0735 | 1.3406 | 1.7531 | 2.1315 | 2.6025 | 2.9467 | 3.286 | 4.0728 |
| 16 | 0.1277 | 0.2576 | 0.3923 | 0.535 | 0.6901 | 0.8647 | 1.0711 | 1.3368 | 1.7459 | 2.1199 | 2.5835 | 2.9208 | 3.252 | 4.0149 |
| 17 | 0.1276 | 0.2573 | 0.3919 | 0.5344 | 0.6892 | 0.8633 | 1.069 | 1.3334 | 1.7396 | 2.1098 | 2.5669 | 2.8982 | 3.2224 | 3.9651 |
| 18 | 0.1274 | 0.2571 | 0.3915 | 0.5338 | 0.6884 | 0.862 | 1.0672 | 1.3304 | 1.7341 | 2.1009 | 2.5524 | 2.8784 | 3.1966 | 3.9217 |
| 19 | 0.1274 | 0.2569 | 0.3912 | 0.5333 | 0.6876 | 0.861 | 1.0655 | 1.3277 | 1.7291 | 2.093 | 2.5395 | 2.8609 | 3.1737 | 3.8833 |
| 20 | 0.1273 | 0.2567 | 0.3909 | 0.5329 | 0.687 | 0.86 | 1.064 | 1.3253 | 1.7247 | 2.086 | 2.528 | 2.8453 | 3.1534 | 3.8496 |
| 21 | 0.1272 | 0.2566 | 0.3906 | 0.5325 | 0.6864 | 0.8591 | 1.0627 | 1.3232 | 1.7207 | 2.0796 | 2.5176 | 2.8314 | 3.1352 | 3.8193 |
| 22 | 0.1271 | 0.2564 | 0.3904 | 0.5321 | 0.6858 | 0.8583 | 1.0614 | 1.3212 | 1.7171 | 2.0739 | 2.5083 | 2.8188 | 3.1188 | 3.7922 |
| 23 | 0.1271 | 0.2563 | 0.3902 | 0.5317 | 0.6853 | 0.8575 | 1.0603 | 1.3195 | 1.7139 | 2.0687 | 2.4999 | 2.8073 | 3.104 | 3.7676 |
| 24 | 0.127 | 0.2562 | 0.39 | 0.5314 | 0.6848 | 0.8569 | 1.0593 | 1.3178 | 1.7109 | 2.0639 | 2.4922 | 2.797 | 3.0905 | 3.7454 |
| 25 | 0.1269 | 0.2561 | 0.3898 | 0.5312 | 0.6844 | 0.8562 | 1.0584 | 1.3163 | 1.7081 | 2.0595 | 2.4851 | 2.7874 | 3.0782 | 3.7251 |
| 26 | 0.1269 | 0.256 | 0.3896 | 0.5309 | 0.684 | 0.8557 | 1.0575 | 1.315 | 1.7056 | 2.0555 | 2.4786 | 2.7787 | 3.0669 | 3.7067 |
| 27 | 0.1268 | 0.2559 | 0.3894 | 0.5306 | 0.6837 | 0.8551 | 1.0567 | 1.3137 | 1.7033 | 2.0518 | 2.4727 | 2.7707 | 3.0565 | 3.6895 |
| 28 | 0.1268 | 0.2558 | 0.3893 | 0.5304 | 0.6834 | 0.8546 | 1.056 | 1.3125 | 1.7011 | 2.0484 | 2.4671 | 2.7633 | 3.047 | 3.6739 |
| 29 | 0.1268 | 0.2557 | 0.3892 | 0.5302 | 0.683 | 0.8542 | 1.0553 | 1.3114 | 1.6991 | 2.0452 | 2.462 | 2.7564 | 3.038 | 3.6595 |
| 30 | 0.1267 | 0.2556 | 0.389 | 0.53 | 0.6828 | 0.8538 | 1.0547 | 1.3104 | 1.6973 | 2.0423 | 2.4573 | 2.75 | 3.0298 | 3.646 |
| 31 | 0.1267 | 0.2555 | 0.3889 | 0.5298 | 0.6825 | 0.8534 | 1.0541 | 1.3095 | 1.6955 | 2.0395 | 2.4528 | 2.744 | 3.0221 | 3.6335 |
| 32 | 0.1267 | 0.2555 | 0.3888 | 0.5297 | 0.6822 | 0.853 | 1.0535 | 1.3086 | 1.6939 | 2.0369 | 2.4487 | 2.7385 | 3.0149 | 3.6218 |

Annexe 2

Table de Fisher

Valeurs f de la variable de FISHER-SNEDECOR $F(\gamma_1, \gamma_2)$ ayant la probabilité 0.05 d'être dépassées



| $v_1 \backslash v_2$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 237 | 239 | 241 | 242 | 243 | 244 | 245 | 245 | 246 | 246 | 247 | 247 |
| 2 | 18.5 | 19.0 | 19.2 | 19.2 | 19.3 | 19.3 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 |
| 3 | 10.1 | 9.55 | 9.28 | 9.12 | 9.01 | 8.94 | 8.89 | 8.85 | 8.81 | 8.79 | 8.76 | 8.74 | 8.73 | 8.71 | 8.70 | 8.69 | 8.68 | 8.67 |
| 4 | 7.71 | 6.94 | 6.59 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 | 6.04 | 6.00 | 5.96 | 5.94 | 5.91 | 5.89 | 5.87 | 5.86 | 5.84 | 5.83 | 5.82 |
| 5 | 6.61 | 5.79 | 5.41 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 | 4.82 | 4.77 | 4.74 | 4.70 | 4.68 | 4.66 | 4.64 | 4.62 | 4.60 | 4.59 | 4.58 |
| 6 | 5.99 | 5.14 | 4.76 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 4.06 | 4.03 | 4.00 | 3.98 | 3.96 | 3.94 | 3.92 | 3.91 | 3.90 |
| 7 | 5.59 | 4.74 | 4.35 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 | 3.73 | 3.68 | 3.64 | 3.60 | 3.57 | 3.55 | 3.53 | 3.51 | 3.49 | 3.48 | 3.47 |
| 8 | 5.32 | 4.46 | 4.07 | 3.84 | 3.69 | 3.58 | 3.50 | 3.44 | 3.39 | 3.35 | 3.31 | 3.28 | 3.26 | 3.24 | 3.22 | 3.20 | 3.19 | 3.17 |
| 9 | 5.12 | 4.26 | 3.86 | 3.63 | 3.48 | 3.37 | 3.29 | 3.23 | 3.18 | 3.14 | 3.10 | 3.07 | 3.05 | 3.03 | 3.01 | 2.99 | 2.97 | 2.96 |
| 10 | 4.90 | 4.10 | 3.71 | 3.48 | 3.33 | 3.22 | 3.14 | 3.07 | 3.02 | 2.98 | 2.94 | 2.91 | 2.89 | 2.86 | 2.85 | 2.83 | 2.81 | 2.80 |
| 11 | 4.84 | 3.98 | 3.59 | 3.36 | 3.20 | 3.09 | 3.01 | 2.95 | 2.90 | 2.85 | 2.82 | 2.79 | 2.76 | 2.74 | 2.72 | 2.70 | 2.69 | 2.67 |
| 12 | 4.75 | 3.89 | 3.49 | 3.26 | 3.11 | 3.00 | 2.91 | 2.85 | 2.80 | 2.75 | 2.72 | 2.69 | 2.66 | 2.64 | 2.62 | 2.60 | 2.58 | 2.57 |
| 13 | 4.67 | 3.81 | 3.41 | 3.18 | 3.03 | 2.92 | 2.83 | 2.77 | 2.71 | 2.67 | 2.63 | 2.60 | 2.58 | 2.55 | 2.53 | 2.51 | 2.50 | 2.48 |
| 14 | 4.60 | 3.74 | 3.34 | 3.11 | 2.96 | 2.85 | 2.76 | 2.70 | 2.65 | 2.60 | 2.57 | 2.53 | 2.51 | 2.48 | 2.46 | 2.44 | 2.43 | 2.41 |
| 15 | 4.54 | 3.68 | 3.29 | 3.06 | 2.90 | 2.79 | 2.71 | 2.64 | 2.59 | 2.54 | 2.51 | 2.48 | 2.45 | 2.42 | 2.40 | 2.38 | 2.37 | 2.35 |
| 16 | 4.49 | 3.63 | 3.24 | 3.01 | 2.85 | 2.74 | 2.66 | 2.59 | 2.54 | 2.49 | 2.46 | 2.42 | 2.40 | 2.37 | 2.35 | 2.33 | 2.32 | 2.30 |
| 17 | 4.45 | 3.59 | 3.20 | 2.96 | 2.81 | 2.70 | 2.61 | 2.55 | 2.49 | 2.45 | 2.41 | 2.38 | 2.35 | 2.33 | 2.31 | 2.29 | 2.27 | 2.26 |
| 18 | 4.41 | 3.55 | 3.16 | 2.93 | 2.77 | 2.66 | 2.58 | 2.51 | 2.46 | 2.41 | 2.37 | 2.34 | 2.31 | 2.29 | 2.27 | 2.25 | 2.23 | 2.22 |
| 19 | 4.38 | 3.52 | 3.13 | 2.90 | 2.74 | 2.63 | 2.54 | 2.48 | 2.42 | 2.38 | 2.34 | 2.31 | 2.28 | 2.26 | 2.23 | 2.21 | 2.20 | 2.18 |
| 20 | 4.35 | 3.49 | 3.10 | 2.87 | 2.71 | 2.60 | 2.51 | 2.45 | 2.39 | 2.35 | 2.31 | 2.28 | 2.25 | 2.22 | 2.20 | 2.18 | 2.17 | 2.15 |
| 21 | 4.32 | 3.47 | 3.07 | 2.84 | 2.68 | 2.57 | 2.49 | 2.42 | 2.37 | 2.32 | 2.28 | 2.25 | 2.22 | 2.20 | 2.18 | 2.16 | 2.14 | 2.12 |
| 22 | 4.30 | 3.44 | 3.05 | 2.82 | 2.66 | 2.55 | 2.46 | 2.40 | 2.34 | 2.30 | 2.26 | 2.23 | 2.20 | 2.17 | 2.15 | 2.13 | 2.11 | 2.10 |
| 23 | 4.28 | 3.42 | 3.03 | 2.80 | 2.64 | 2.53 | 2.44 | 2.37 | 2.32 | 2.27 | 2.23 | 2.20 | 2.18 | 2.15 | 2.13 | 2.11 | 2.09 | 2.07 |
| 24 | 4.26 | 3.40 | 3.01 | 2.78 | 2.62 | 2.51 | 2.42 | 2.36 | 2.30 | 2.25 | 2.21 | 2.18 | 2.15 | 2.13 | 2.11 | 2.09 | 2.07 | 2.05 |
| 25 | 4.24 | 3.39 | 2.99 | 2.76 | 2.60 | 2.49 | 2.40 | 2.34 | 2.28 | 2.24 | 2.20 | 2.16 | 2.14 | 2.11 | 2.09 | 2.07 | 2.05 | 2.04 |
| 26 | 4.23 | 3.37 | 2.98 | 2.74 | 2.59 | 2.47 | 2.39 | 2.32 | 2.27 | 2.22 | 2.18 | 2.15 | 2.12 | 2.09 | 2.07 | 2.05 | 2.03 | 2.02 |
| 27 | 4.21 | 3.35 | 2.96 | 2.73 | 2.57 | 2.46 | 2.37 | 2.31 | 2.25 | 2.20 | 2.17 | 2.13 | 2.10 | 2.08 | 2.06 | 2.04 | 2.02 | 2.00 |
| 28 | 4.20 | 3.34 | 2.95 | 2.71 | 2.56 | 2.45 | 2.36 | 2.29 | 2.24 | 2.19 | 2.15 | 2.12 | 2.09 | 2.06 | 2.04 | 2.02 | 2.00 | 1.99 |
| 29 | 4.18 | 3.33 | 2.93 | 2.70 | 2.55 | 2.43 | 2.35 | 2.28 | 2.22 | 2.18 | 2.14 | 2.10 | 2.08 | 2.05 | 2.03 | 2.01 | 1.99 | 1.97 |
| 30 | 4.17 | 3.32 | 2.92 | 2.69 | 2.53 | 2.42 | 2.33 | 2.27 | 2.21 | 2.16 | 2.13 | 2.09 | 2.06 | 2.04 | 2.01 | 1.99 | 1.98 | 1.96 |
| 32 | 4.15 | 3.29 | 2.90 | 2.67 | 2.51 | 2.40 | 2.31 | 2.24 | 2.19 | 2.14 | 2.10 | 2.07 | 2.04 | 2.01 | 1.99 | 1.97 | 1.95 | 1.94 |
| 34 | 4.13 | 3.28 | 2.88 | 2.65 | 2.49 | 2.38 | 2.29 | 2.23 | 2.17 | 2.12 | 2.08 | 2.05 | 2.02 | 1.99 | 1.97 | 1.95 | 1.93 | 1.92 |
| 36 | 4.11 | 3.26 | 2.87 | 2.63 | 2.48 | 2.36 | 2.28 | 2.21 | 2.15 | 2.11 | 2.07 | 2.03 | 2.00 | 1.98 | 1.95 | 1.93 | 1.92 | 1.90 |
| 38 | 4.10 | 3.24 | 2.85 | 2.62 | 2.46 | 2.35 | 2.26 | 2.19 | 2.14 | 2.09 | 2.05 | 2.02 | 1.99 | 1.96 | 1.94 | 1.92 | 1.90 | 1.88 |
| 40 | 4.08 | 3.23 | 2.84 | 2.61 | 2.45 | 2.34 | 2.25 | 2.18 | 2.12 | 2.08 | 2.04 | 2.00 | 1.97 | 1.95 | 1.92 | 1.90 | 1.89 | 1.87 |
| 42 | 4.07 | 3.22 | 2.83 | 2.59 | 2.44 | 2.32 | 2.24 | 2.17 | 2.11 | 2.06 | 2.03 | 1.99 | 1.96 | 1.93 | 1.91 | 1.89 | 1.87 | 1.86 |
| 44 | 4.06 | 3.21 | 2.82 | 2.58 | 2.43 | 2.31 | 2.23 | 2.16 | 2.10 | 2.05 | 2.01 | 1.98 | 1.95 | 1.92 | 1.90 | 1.88 | 1.86 | 1.84 |
| 46 | 4.05 | 3.20 | 2.81 | 2.57 | 2.42 | 2.30 | 2.22 | 2.15 | 2.09 | 2.04 | 2.00 | 1.97 | 1.94 | 1.91 | 1.89 | 1.87 | 1.85 | 1.83 |
| 48 | 4.04 | 3.19 | 2.80 | 2.57 | 2.41 | 2.29 | 2.21 | 2.14 | 2.08 | 2.03 | 1.99 | 1.96 | 1.93 | 1.90 | 1.88 | 1.86 | 1.84 | 1.82 |
| 50 | 4.03 | 3.18 | 2.79 | 2.56 | 2.40 | 2.29 | 2.20 | 2.13 | 2.07 | 2.03 | 1.99 | 1.95 | 1.92 | 1.89 | 1.87 | 1.85 | 1.83 | 1.81 |
| 55 | 4.02 | 3.16 | 2.77 | 2.54 | 2.38 | 2.27 | 2.18 | 2.11 | 2.06 | 2.01 | 1.97 | 1.93 | 1.90 | 1.88 | 1.85 | 1.83 | 1.81 | 1.79 |
| 60 | 4.00 | 3.15 | 2.76 | 2.53 | 2.37 | 2.25 | 2.17 | 2.10 | 2.04 | 1.99 | 1.95 | 1.92 | 1.89 | 1.86 | 1.84 | 1.82 | 1.80 | 1.78 |
| 65 | 3.99 | 3.14 | 2.75 | 2.51 | 2.36 | 2.24 | 2.15 | 2.08 | 2.03 | 1.98 | 1.94 | 1.90 | 1.87 | 1.85 | 1.82 | 1.80 | 1.78 | 1.76 |
| 70 | 3.98 | 3.13 | 2.74 | 2.50 | 2.35 | 2.23 | 2.14 | 2.07 | 2.02 | 1.97 | 1.93 | 1.89 | 1.86 | 1.84 | 1.81 | 1.79 | 1.77 | 1.75 |
| 80 | 3.96 | 3.11 | 2.72 | 2.49 | 2.33 | 2.21 | 2.13 | 2.06 | 2.00 | 1.95 | 1.91 | 1.88 | 1.84 | 1.82 | 1.79 | 1.77 | 1.75 | 1.73 |
| 90 | 3.95 | 3.10 | 2.71 | 2.47 | 2.32 | 2.20 | 2.11 | 2.04 | 1.99 | 1.94 | 1.90 | 1.86 | 1.83 | 1.80 | 1.78 | 1.76 | 1.74 | 1.72 |
| 100 | 3.94 | 3.09 | 2.70 | 2.46 | 2.31 | 2.19 | 2.10 | 2.03 | 1.97 | 1.93 | 1.89 | 1.85 | 1.82 | 1.79 | 1.77 | 1.75 | 1.73 | 1.71 |
| 125 | 3.92 | 3.07 | 2.68 | 2.44 | 2.29 | 2.17 | 2.08 | 2.01 | 1.96 | 1.91 | 1.87 | 1.83 | 1.80 | 1.77 | 1.75 | 1.72 | 1.70 | 1.69 |
| 150 | 3.90 | 3.06 | 2.66 | 2.43 | 2.27 | 2.16 | 2.07 | 2.00 | 1.94 | 1.89 | 1.85 | 1.82 | 1.79 | 1.76 | 1.73 | 1.71 | 1.69 | 1.67 |
| 200 | 3.89 | 3.04 | 2.65 | 2.42 | 2.26 | 2.14 | 2.06 | 1.98 | 1.93 | 1.88 | 1.84 | 1.80 | 1.77 | 1.74 | 1.72 | 1.69 | 1.67 | 1.66 |
| 300 | 3.87 | 3.03 | 2.63 | 2.40 | 2.24 | 2.13 | 2.04 | 1.97 | 1.91 | 1.86 | 1.82 | 1.78 | 1.75 | 1.72 | 1.70 | 1.68 | 1.66 | 1.64 |
| 500 | 3.86 | 3.01 | 2.62 | 2.39 | 2.23 | 2.12 | 2.03 | 1.96 | 1.90 | 1.85 | 1.81 | 1.77 | 1.74 | 1.71 | 1.69 | 1.66 | 1.64 | 1.62 |
| 1000 | 3.85 | 3.00 | 2.61 | 2.38 | 2.22 | 2.11 | 2.02 | 1.95 | 1.89 | 1.84 | 1.80 | 1.76 | 1.73 | 1.70 | 1.68 | 1.65 | 1.63 | 1.61 |
| ∞ | 3.84 | 3.00 | 2.60 | 2.37 | 2.21 | 2.10 | 2.01 | 1.94 | 1.88 | 1.83 | 1.79 | 1.75 | 1.72 | 1.69 | 1.67 | 1.64 | 1.62 | 1.60 |

Résumé :

Dans cette étude on a testé une argile naturelle activée appliquée dans la raffinerie des huiles alimentaires pour éliminer un polluant organique (vert de malachite). Le matériau a été caractérisé par la DRX, IRTF et la méthode BET. La quantité du colorant adsorbée par la terre décolorante a été modélisée par la méthode des plans d'expériences, par un plan factoriel complet à deux niveaux (2^4) et à quatre facteurs (la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration de la solution en colorant et la température de la solution). Cette modélisation a abouti à une fonction mathématique (modèle) de premier degré. L'analyse du modèle a montré que trois facteurs (temps de contact, concentration de la solution et température de la solution) ont un effet positif sur la réponse, par contre la masse d'adsorbant à un effet négatif sur la réponse. L'analyse du modèle a mis également en évidence l'existence d'interactions significatives.

Mots clés : Adsorption, argile, vert de malachite, plan d'expérience.

Abstract:

In this study, activated natural clay applied in the food oil refinery was tested to remove an organic pollutant (malachite green). The material has been characterized by DRX, IRTF and BET method. The quantity of the dye adsorbed by the bleaching earth was modeled by the experimental design method, by a complete two-level (2^4) and four-factorial factorial design (adsorbent mass, contact time, concentration) of the solution in coloring and the temperature of the solution). This modeling has resulted in a mathematical function (model) of first degree. The analysis of the model showed that three factors (contact time, solution concentration and solution temperature) have a positive effect on the response, while the adsorbent mass has a negative effect on the response. The analysis of the model also highlighted the existence of significant interactions.

Key words: Adsorption, clay, malachite green, experimental design.