

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option :

Génie chimique

Thème

**Adsorption des colorants par les résines
fonctionnalisées**

Etudiantes

BOUMEZIREN Linda

BOUBEKEUR Dissa

Devant le jury :

M^r HAMMOU Toufik

Président

M^r BEY Said

Promoteur

M^{me} BELAID Taous

Examinatrice

M^r OUAZINE Louanas

CO- Promoteur

Promotion 2018

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage à mettre en lumière ce modeste travail.

Nous remercions M^r S.BEY et M^r L.OUAZINE nos encadreurs à l'Université de Bejaia pour leurs conseils fructueux, disponibilité et suggestions qui nous ont permis de mener à terme notre projet.

Nous tenons à remercier également le jury d'avoir accepté l'évaluation de notre travail.

Rien n'aurait été possible sans le soutien de nos proches, merci à vous, rien n'a su nous motiver davantage que votre appui.

Lynda et Dissa

Dédicace

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant.
Je dédie ce travail :*

*A ma chère et douce maman qui rêvait tant de voire ses
enfants arrivais à ce stade d'étude.*

*A mon très chère papa qui ma toujours aidé et soutenus tout
au long de mon cursus.*

*A mon très cher frères YANI
A mes adorables sœurs : LIZA, SARA, ZOUINA*

A toute ma famille.

*A tous mes amis de la promotion 2017/2018, avec lesquels j'ai
partagé mes moments de joie et de bonheur.*

*Je tiens, à dédier ce travail en signe de respect et de
reconnaissance à une personne très chère qui a partagé mes
joies et mes peines, qui a été toujours à mes côtés : TAHAR*

*A toute personne qui m'ont encouragé et aidé au long de
mes études*

Dissa

Dédicace

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant.
Je dédie ce travail :*

*A ma chère et douce maman qui rêvait tant de voire ses
enfants arrivais à ce stade d'étude.*

*A mon très chère papa qui ma toujours aidé et soutenus tout
au long de mon cursus.*

A mes adorables frères: Rachid, Bissal, Sofiane, Jugurtha.

A toute ma famille

*A tous mes amis de la promotion 2017/2018, avec lesquels j'ai
partagé mes moments de joie et de bonheur.*

*Je tiens, à dédier ce travail en signe de respect et de
reconnaissance à une personne très chère qui a partagé mes
joies et mes peines, qui a été toujours à mes côtés : DJAMEL*

*A toute personne qui m'ont encouragé et aidé au long de
mes études*

Lynda

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1 Introduction 4

I.2 Historique 4

I.3 Définition et structure d'un colorant 4

I.4. Classification des colorants 5

I.4.1 Colorant naturels 5

I.4.2 Colorant synthétiques 5

I.4.2.1. Classification chimique 5

I.4.2.2 Classification tinctoriale 9

I.5 Applications des colorants 11

I.6 Toxicité des colorants 11

I.7 Traitements des colorants..... 12

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction..... 15

II.2. Définition générale de l'adsorption 15

II.2.1. L'adsorption physique ou physisorption 15

II.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption 16

II.3. Applications industrielles 17

II.4. Principaux adsorbants 17

II.4.1. Charbons actifs..... 17

II.4.3. Gel de silice..... 18

II.4.4. Échangeur d'ion 18

II.5. Caractéristiques des adsorbants 19

II.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption 19

II.6.1. La porosité..... 19

Sommaire

II.6.2. Nature de l'adsorbant, chimie de surface	19
II.6.3. Température	19
II.6.4. Surface spécifique	20
II.7. Mécanisme d'adsorption	20
II.8. Cinétique d'adsorption.....	20
II.8.1. Modèles de la cinétique d'adsorption	20
II.8.1.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre	20
II.8.1.3. Diffusion intra-particulaire	21
II.9. Isothermes d'adsorption.....	22
II.9.2. Modèles des isothermes	23
II.9.2.1. Isotherme de Langmuir.....	23
II.9.2.2. Isotherme de Freundlich	24
II.9.2.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich	25
II.9.2.4. Isotherme de Temkin	26

Chapitre III : Plans d'expériences

III.1. Introduction	28
III.2. Terminologie	28
III.2.1. Facteur	28
III.2.2. Effet d'un facteur	29
III.2.3. La réponse	29
III.2.4. Notion de surface de réponse.....	30
III.2.5. Formules de codage	30
III.3. Classification des plans d'expériences	31
III.3.1. Plans factoriels fractionnaires.....	31
III.3.2. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k	32
III.3.2.1. Calcul des coefficients du modèle.....	32
III.3.2.2. Analyse statistique	33
III.3.3. Plans composites centrés	36
III.3.3.1. Construction du plan composite.....	36
III.3.3.2. Propriétés des plans composites.....	37

Sommaire

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1. Introduction	39
IV.2. Matériels utilisés	39
IV.3. Produits chimiques utilisés.....	39
IV.4. Caractérisation de la résine et du colorant.....	42
IV.4.1. Analyse infrarouge FT-IR	42
IV.4.2. Analyse structurale BET.....	42
IV.4.3. Analyse thermogravimétrique ATG-ATD.....	42
IV.4.4. Analyse granulométrique.....	42
IV.5. Procédé d'adsorption.....	43
IV.5.1 Procédure de dosage du colorant par spectrophotométrie UV-Visible	44
IV.5.1.1. Détermination de λ_{max}	44
IV.5.1.2. Établissement de la courbe d'étalonnage	44
IV.6. Plan d'expérience	45
IV.6.1. Modélisation du procédé d'adsorption du colorant rouge cibacrone sur la résine par la méthode des plans d'expérience	45
IV.6.2. Programmation des essais.....	45
IV.6.2.1. Choix des facteurs.....	45
IV.6.2.2. Choix de la réponse.....	46
IV.6.2.3. Choix du plan expérimental	46
IV.6.3. Expérimentation.....	46

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Caractérisation du colorant et de la résine	48
V.1.1. La distribution de la taille des particules et détermination de la surface spécifique des résines.....	48
V.1.2. La taille et distribution de tailles des particules	48
V.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	49
V.1.4. Analyse à la spectroscopie infrarouge (IR-TF).....	50
V.2. Etude de l'influence du temps du contact et de la concentration initiale	52
V.2.1. Influence du temps du contact	52
V.2.2. Effet de la concentration initiale	53
V.3. Modélisation du procédé d'adsorption du colorant rouge cibacrone sur la résine par la méthode des plans d'expérience	55

Sommaire

V.3.1. Elaboration de l'équation des modèles	57
V.3.2. Analyse des modèles et exploitation.....	60
V.3.2.1. Effet des paramètres	60
V.3.2.2. Analyse de la variance.....	61
V.3.2.3. Effets des interactions	61
V.3.3. Analyse et interprétation des réponses	61
V.3.3.1. Surface de réponse	61
V.3.3.2. Découpe de réponse	61
V.3.3.3. Optimisation des deux réponses simultanément	61
V.4. Modélisation de la Cinétique d'adsorption.....	61
V.4.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre	61
V.4.2. La cinétique de pseudo-second ordre.....	61
V.4.3. La diffusion intra-particulaire	61
V.5. Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	61
V.5.1. Étude de l'isotherme d'adsorption :.....	61
Conclusion générale	79

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Figure (I-1): Structure moléculaire d'un colorant azoïque	6
Figure (I-2) : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.....	6
Figure (I-3) : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde	7
Figure (I-4) : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	7
Figure (I-5) : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.....	8
Figure (I-6) : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	8
Figure (I-7) : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.....	9
Figure (I-8) : Structure moléculaire d'un colorant acide ou anionique	9
Figure (I-9) : Structure moléculaire d'un colorant basique ou cationique.....	10

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Figure (II-1) : Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption physique.....	16
Figure (II-2) : Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption chimique.....	16
Figure (II-3) : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption d'après Giles et al..	23

Chapitre III : Plans d'expériences

Figure (III-1): Domaine de variation du facteur.....	29
Figure (III-2) : Effet d'un facteur.....	29
Figure (III-3) : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse	30
Figure (III-4) : Plan composite pour 2 facteurs.....	37

Liste des figures

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Figure (IV-1) : Structure chimique du Poly (styrène-co-divinyl benzène) fonctionnalisé avec du chlorure d'ammonium.	40
Figure (IV-2) : Structure chimique du colorant Rouge cibacrone.	41
Figure (IV-3) : Schéma de l'installation du procédé d'adsorption.	44
Figure (IV-4) : Courbes d'étalonnages de colorant.	45

Chapitre V : Résultats et discussions

Figure (V-1) : Distribution de tailles et fréquence cumulée en nombre de taille des résines.	49
Figure (V-2) : les courbes thermogravimétriques ATG et ATD de la résine.	50
Figure (V-3) : Spectre infrarouge de la résine.	51
Figure (V-4) : Spectre infrarouge du colorant rouge de cibacrone.	51
Figure (V-5): Evolution de la quantité adsorbée du rouge cibacrone par la résine en fonction du temps de contact.	53
Figure(V-6) : Effet de la concentration initiale sur (a) l'efficacité (%) et (b) la capacité d'adsorption du rouge cibacrone par les résines.	54
Figure (V-7) : Diagramme des valeurs prédites en fonction de celles obtenues expérimentalement. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la capacité d'adsorption.	59
Figure (V-8) : Diagramme de l'effet de Pareto chart. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.	61
Figure(V-9) : Les effets individuels des paramètres. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.	63
La figure (V-10) : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.	64

Liste des figures

Figure (V-11) :La surface de réponse de l'efficacité d'adsorption	65
Figure (V-12) :La surface de réponse de la quantité adsorbée.....	66
Figure (V-13) : Surface de découpe de l'efficacité d'adsorption.....	68
Figure (V-14) : Surface de découpe de la quantité adsorbée	69
Figure (V-15) : Optimisation des paramètres expérimentaux pour les deux réponses E et qe simultanément.....	70
Figure (V-16) : Tracé du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du rouge cibacrone par les résines.....	71
Figure (V-17): Tracé du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du rouge cibacrone par les résines.....	72
Figure (V-18) : Courbe du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du rouge cibacrone par les résines.....	73
Figure (V-19) : Isotherme d'adsorption du rouge cibacrone sur la résine.....	74
Figure (V-20) : modèles des isothermes	76

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Tableau (I-1) : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	5
Tableau (I-2) : Les différentes méthodes de traitements	12

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Tableau (IV-1) : Caractéristique des produits utilisés	41
Tableau (IV-2) : Les paramètres étudiés.....	46
Tableau (IV-3) : Matrice des essais	47

Chapitre V : Résultats et discussions

Tableau (V-1) : Diamètres caractéristiques des résines.....	49
Tableau (V-2) : Bondes d'adsorption des groupements fonctionnels caractérisant les constituants de la résine et du colorant.	52
Tableau (V-3) : Matrice des essais avec les valeurs expérimentales et les valeurs des repenses prédites.	55
Tableau (V-4) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse E.	56
Tableau (V-5) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse q.....	56
Tableau (V-6) : Coefficients significatifs et non significatifs obtenus après l'analyse DOE et comparaison des valeurs P-Value.	58
Tableau (V-7) : Paramètres du modèle pseudo-premier ordre avec R^2 le coefficient de corrélation.	71
Tableau (V-8) : Paramètres du modèle du second-ordre	73

Liste des tableaux

Tableau (V-9) : Les valeurs du coefficient intercepte C, coefficient de diffusion K_D et R^2 pour différents pH.	74
Tableau (V-10) : Les constantes des isothermes obtenues après application des différents modèles.	77
Tableau (V-11) : valeurs de la constante de Langmuir R_L	77

Liste des abréviations

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

PE : Plan d'Expérience

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATD : Analyse Thermo Différentielle

FT-IR : Infrarouge à Transformée de Fourier

UV-Visible : Ultra-violet-visible

BET : Brunauer Emmett Teller

DOE : Design Of Experiments

IC : Intervalles de Confiance

Introduction générale

Introduction générale

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc.

Ces colorants sont de plus en plus synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [1].

Dans les industries textiles, les rejets polluants entraînent de sérieux problèmes sur l'environnement à cause de leur coloration intense, leurs teneurs élevées en matières organiques difficilement biodégradables (détergeant, tensioactifs ...), en matières en suspension et en sels [2].

Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques [3].

En outre, les colorants peuvent affecter les organismes aquatiques plantes parce qu'elles réduisent la transmission du soleil à travers l'eau. De plus, les colorants peuvent conférer une toxicité à la vie aquatique et peuvent être mutagènes, cancérigènes et causer de graves dommages aux êtres humains, tels qu'un dysfonctionnement des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [4].

L'augmentation de la demande en eau et l'évolution de la législation sur les rejets nécessitent le recours à des procédés très performants de traitement des eaux polluées [2].

Il existe de nombreuses techniques de suppression des colorants issus des eaux usées [5].

Certaines d'entre elles ont une certaine efficacité : coagulation et/ou floculation, technologies membranaires (comme l'osmose inverse, la nano filtration et la dialyse), les technologies d'oxydation chimique (notamment le réactif de Fenton avec du peroxyde d'hydrogène, et photo-catalyse avec rayonnement UV), l'oxydation biochimique et l'utilisation d'adsorbants (par exemple charbon actif, adsorbants inorganiques tels que la silice ou les argiles, résines synthétiques échangeuses d'ions, adsorbants à base de chitine et similaires [6].

Parmi ces techniques, l'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'élimination du colorant [5].

Introduction générale

Le processus d'adsorption a un avantage sur les autres méthodes de traitement en raison de son fonctionnement sans boues, et l'élimination complète des colorants, même à partir de solutions diluées [6].

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique de séparation dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant. L'un des supports solides considérés dans cette étude comme adsorbant est la résine.

Dans les expériences de conception statistique, les facteurs impliqués dans une expérience à leurs niveaux respectifs, sont variés simultanément. Ainsi, beaucoup d'informations peuvent être prises avec un nombre minimum d'expériences essais. Les expériences factorielles complètes sont celles dans lesquelles les effets de plus d'un facteur sur la réponse sont étudiés. Les avantages les plus importants sont que les effets des paramètres individuels et leurs importances relatives dans un processus donné sont obtenues, mais aussi les effets interactionnels de deux ou plus variables peuvent également être connus [7].

Le présent mémoire reprend la démarche et la chronologie de cette étude et se décline sous la forme suivante :

Le premier chapitre a été consacré aux généralités sur les colorants. Ainsi sont décrit l'historique, définition et structure, classification, toxicité et traitements des colorants.

Dans le deuxième chapitre, nous avons donné la définition de l'adsorption, cité ses différents types et quelques adsorbants, décrit son mécanisme, les modèles des isothermes et sa cinétique.

Nous avons présenté, dans le troisième chapitre les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences.

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

Le chapitre Cinque est consacré à la modélisation de l'adsorption du colorant par la résine en utilisant la technique des plans d'expériences. En exploitant les résultats des paramètres retenus, afin de mieux comprendre la variation de la quantité de colorant adsorbée et l'efficacité d'adsorption en fonction de ces paramètres, de connaître les

Introduction générale

facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables.

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

Chapitre I
Généralités sur les colorants

I.1 Introduction

Dans la vie quotidienne les colorants sont omniprésents. Ce sont des composés chimiques organiques qui peuvent être naturels ou de synthèses. Ils se fixent sur une matière durablement afin de changer sa couleur. On les retrouve dans l'industrie textile, pharmaceutiques, ainsi que dans l'agroalimentaire.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la structure des colorants et leurs définitions, ainsi que leur historique. Puis nous décrirons les différentes familles des colorants chimiques, leurs applications, et leur toxicité sur l'environnement et les organismes vivants. Finalement, nous évoquons les principales techniques de dépollution des rejets industriels.

I.2 Historique

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique, il l'appela "mauve". L'industrie des colorants synthétiques était alors née [8]. aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [9].

I.3 Définition et structure d'un colorant

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [10]. Enfaite, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [1]. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux

de transition [1]. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [11]. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant.

Tableau (I-1) : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [12].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N=N-);	Amine primaire (-NH ₂);
Nitroso(-N=O);	Amine secondaire (NHR);
Carbonyle (>C=O);	Amine tertiaire (NR ₂);
Vinyle (-CH=CH-);	Hydroxy (-OH);
Nitro(-NO ₂);	Alcoyle (-OR);
Thiocarbonyle (>C=S).	Donneurs d'électrons (-Cl).

I.4. Classification des colorants

I.4.1 Colorants naturels

Un colorant naturel, comme son nom l'indique, est une substance colorée qui provient d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal.

Les plus connus sont les chlorophylles qui donnent la couleur verte (E 140), la betterave rouge (E 162), le charbon médicinal végétal qui donne la couleur noire (E 153), et la riboflavine (E 101) donne aux beurres et margarines blanches leur couleur jaune etc...

I.4.2 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats.

I.4.2.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

I.4.2.1.1 Les Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence du groupement chromophore N=N reliant deux molécules généralement des aryles. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue trois type de colorant azoïques à savoir les mono azoïques, diazoïques et poly azoïques [13]. Ce type de colorant est caractérisé par les groupements réactifs qui forment des liaisons covalentes avec les groupes de –OH, –NH ou –SH des fibres (coton, laine, soie, nylon) [14].

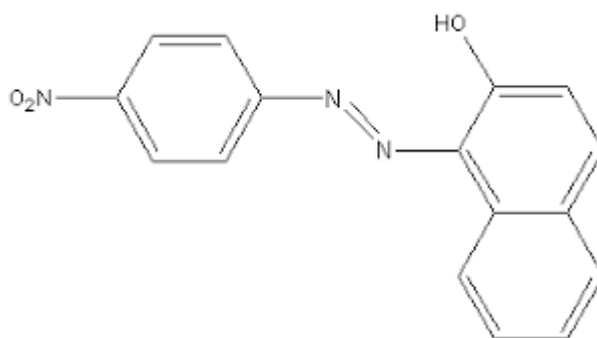


Figure (I-1): Structure moléculaire d'un colorant azoïque [15].

I.4.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques

Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques sont les plus important après les colorants azoïques, et trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques, la plupart du temps ils représentent les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [16].

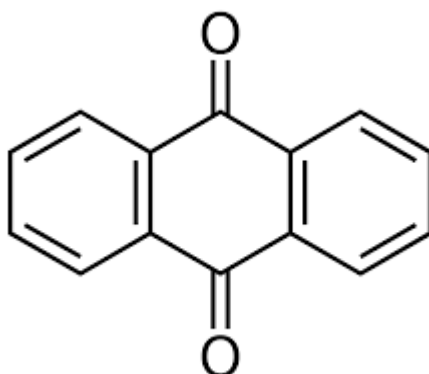


Figure (I-2) : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [17].

I.4.2.1.3 Les colorants indigoïdes

Leurs appellation est extrait de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise, Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, additifs en produits pharmaceutiques et confiserie, ainsi que dans les diagnostics en médecine ou médicaux, le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même [17].

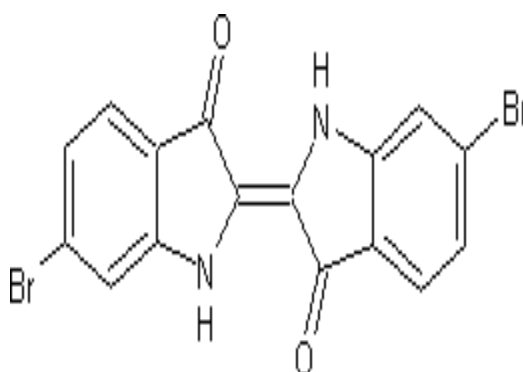


Figure (I-3) : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [17].

I.4.2.1.4 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc ... [1]. Ils sont aussi utilisés comme agents de traçage dans des produits tels que les cosmétiques, drogues, encres, textiles, cuir, etc... [18].

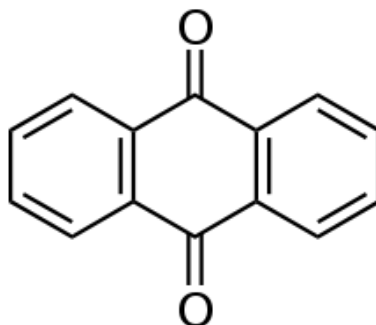


Figure (I-4): Structure moléculaire d'un colorant xanthène [19].

I.4.2.1.5 Les colorants phtalocyanines

Leur structure complexe est basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...), le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable. Leurs applications importantes concernent le domaine des pigments [1].

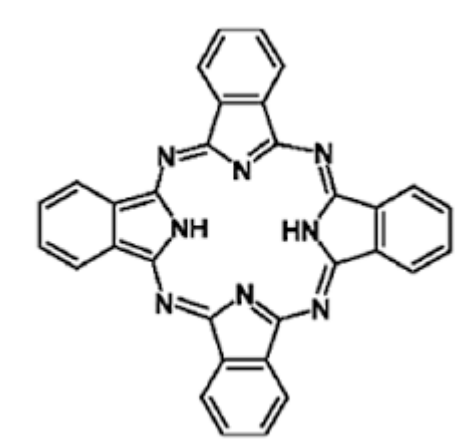


Figure (I-5) : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine [17].

I.4.2.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [19].

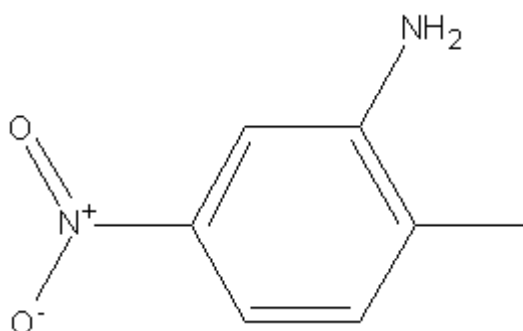


Figure (I-6) : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [19].

I.4.2.1.7 Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Ce sont des dérivés du méthane pour qui les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote. On les retrouve dans le domaine industriel et médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [15].

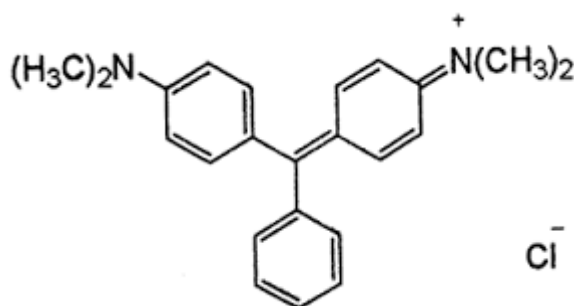


Figure (I-7) : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane [15].

I.4.2.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

I.4.2.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des acides sulfoniques organiques, les formes disponibles dans le commerce sont habituellement des sels de sodium, qui présentent une bonne solubilité dans l'eau. En fonction de leur importance, les colorants acides sont principalement utilisés avec certains types de fibres comme les polyamides, la laine, la soie, l'acrylique modifié et les fibres de polypropylène, ainsi que les mélanges des fibres précitées avec d'autres fibres comme le coton, la rayonne, acrylique, etc... [6].

Les colorants anioniques comprennent de nombreux composés des classes les plus variées de colorants, qui présentent des différences de structure caractéristiques mais possèdent en commun des substituant ioniques hydro solubilisant [4].

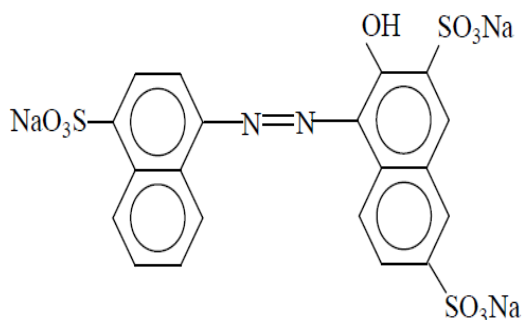


Figure (I-8) : Structure moléculaire d'un colorant acide ou anionique [6].

I.4.2.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une grande affinité pour se lier aux sites anioniques (typiquement SO_3) dans l'acrylique et certaines autres fibres [20].

Un colorant basique caractérisé par sa substantivité pour les types acides de fibres acryliques et pour le coton tannin-mordant, tandis qu'un colorant cationique est défini comme un colorant qui se dissocie en solution aqueuse pour donner une couleur chargée positivement d'ion. [21].

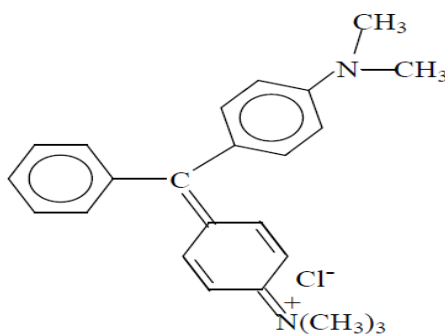


Figure (I-9) : Structure moléculaire d'un colorant basique ou cationique [21].

I.4.2.2.3 Les Colorants réactifs

Au cours des dernières années, les colorants réactifs ont été les plus couramment utilisés en raison de leurs avantages tels que de meilleures conditions de traitement de teinture et des couleurs vives. De plus, l'utilisation de colorants réactifs augmente rapidement en raison de l'utilisation accrue de fibres cellulosiques. Les colorants réactifs généralement contiennent des groupes fonctionnels tels que azoïque, anthraquinone,

phtalocyanine, formazine et oxazine comme chromophore. Parmi les colorants réactifs, environ 66% sont des colorants azoïques non métallisé [22]. Les Colorants réactifs forment une liaison covalente entre la fibre et la molécule de colorant. Ils sont solubles dans l'eau, ils ont une très haute résistance au lavage et un taux modéré de diffusion [23].

I.5 Applications des colorants

➤ Industrielles

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans [24] :

- l'industrie textile ;
- l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- l'industrie des cosmétiques ;
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier) ;
- Pour les carburants et les huiles.

I.6 Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites [25].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ou il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de cationique sont les plus toxiques, bien qu'ils soient très toxiques, il est difficile d'évaluer leur comportement dans les eaux naturelles. On peut s'attendre à ce que les colorants cationiques s'adsorbent fortement dans les sédiments, ce qui réduira leurs effets toxiques [26].

En revanche, l'exposition aux amines aromatiques peut entraîner une méthémoglobinémie. Les amines oxydent le fer hémique de l'hémoglobine de Fe (II) en Fe (III), bloquant la liaison à l'oxygène. Cela se traduit par des symptômes caractéristiques comme la cyanose des lèvres et du nez, la faiblesse et les vertiges. La mesure dans laquelle diverses amines aromatiques peuvent provoquer une méthémoglobinémie varie toutefois largement [27].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes sur l'homme et l'animal [12].

I.7 Traitements des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement, ceci est dû en grande partie à leur degré de fixation et par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer.

En raison de leur composition extrêmement hétérogène, les rejets textiles sont difficiles à traiter efficacement, pour obtenir un traitement efficace, il est donc nécessaire de déterminer aussi précisément que possible la composition qualitative et quantitative des composés toxiques présents dans les rejets textiles. L'un des facteurs les plus importants pour évaluer l'efficacité du traitement est la possibilité de réduire les concentrations de substances chimiques dans les eaux usées. Divers méthodes physiques, chimiques et biologiques de traitement sont connues [28]. Le tableau (I.2) présente les différentes méthodes de traitements des colorants

Tableau (I-2) : Les différentes méthodes de traitements [29].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/Floculation	Chaux ; FeCl ₃ ; Poly électrolyte.	- Equipement simple ; - Décoloration relativement rapide ; - Réduction significative de la DCO.	- Formation de boues ; - Adjonction de produits chimiques nécessaires ; - Fonctionnement onéreux ; - Coagulants non réutilisables ; - Réduction spécifique de la couleur ;

			- Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
Filtration sur membranes	Osmose inverse ; Nano filtration ; Microfiltration ; Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide ; -Pas d'addition de produits chimiques ; -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur ; -Grands volumes traités.	-Investissement important ; -Sélectif ; -Encrassement rapide des membranes ; -Pré et post traitement nécessaires.
Adsorption	Carbone activé, Silice.	-réduction efficace de la couleur ; -technologie simple ; -faible cout d'utilisation Pour certains adsorbants.	-investissement et cout de fonctionnement élevés. -lent et limité en volume ; -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; -Sélectif ; -Formation de boue.
Oxydation Chimique	Ozone ; Réactifs de Fenton ; Chloration.	-Traitement de gros volumes ; -Diminution nette de la Chloration ; -Décoloration rapide et efficace ; -Opération simple ; -Oxydant puissant.	- Investissement et coût de fonctionnement très élevés ; -Efficacité limitée pour certains colorants ; -Produits d'oxydation inconnus ; -Coût élevé ; -Produits d'oxydation inconnus, -Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes).
-Réduction Chimique	Chlorure d'étains, hydro sulfite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
-Procédés Biologiques	Aérobie, Anaérobie.	-Approprié pour les colorants Insolubles ;	-Spécifique à certains colorants ; -Décoloration variable ;

		<ul style="list-style-type: none">-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction ;-Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.	<ul style="list-style-type: none">-Grandes quantités de boues générées ;-Besoins énergétiques Importants ;-Produits de dégradation inconnus ;-Beaucoup de produits toxiques non dégradés ;-Nécessite de grands réservoirs d'aération.
--	--	--	---

Chapitre II
Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant) [30].

L'adsorption dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [31].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ils sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les procédés de traitements des eaux sont l'argile, le charbon actif, le gel de silice, l'alumine et les tamis moléculaire [32].

II.2. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

II.2.1. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible de ce fait, la désorption peut donc être totale.

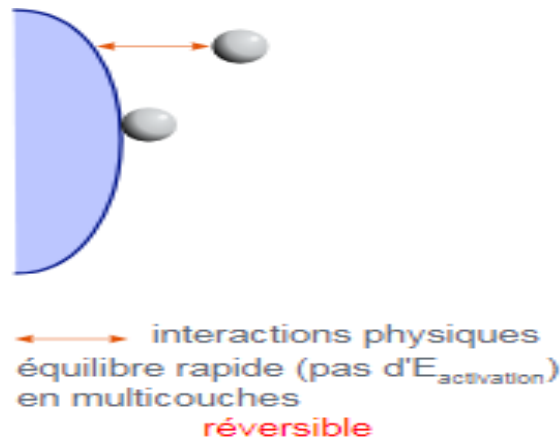


Figure (II-1) : Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption physique.

II.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption est souvent irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée. En fait, les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹ ainsi, la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire (monocouche) car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [33].

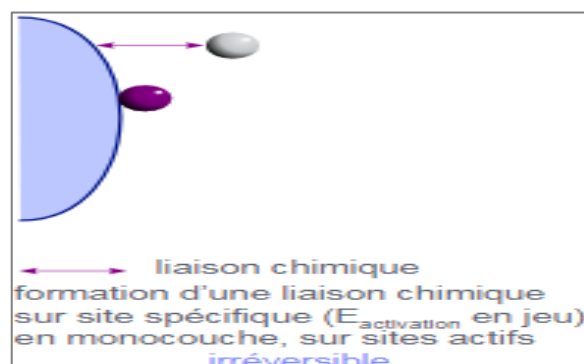


Figure (II-2) : Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption chimique.

II.3. Applications industrielles

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extractions) sont très nombreuses, les traitements les plus importants concernent [34] :

1. La décoloration des jus sucrés ;
2. La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
3. Le traitement des eaux ;
4. La dessiccation de produits organiques industriels.

II.4. Principaux adsorbants

En tant qu'adsorbants on emploie, en général, les charbons actifs et les adsorbants minéraux (gel de silice, zéolithes) ainsi que les résines synthétiques (échangeurs d'ions) [35].

II.4.1. Charbons actifs

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [36].

II.4.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des Aluminosilicates cristallin microporeux de formule globale AlO_2M , $n\text{SiO}_2$ ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [37].

II.4.3. Gel de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) est un produit présenté sous la forme de cristaux ou granulés dorés, ou de poudre blanche.

Le gel de silice est le plus couramment utilisé comme déshydratant. Malgré son nom, la silice n'est pas réellement un gel, mais un solide, on le trouve habituellement sous la forme de petites perles rondes.

La silice se trouve naturellement dans le quartz et le sable. Il est chimiquement inerte, non toxique, non inflammable et non soluble dans l'eau, tout en étant fortement hygroscopique, ce qui signifie qu'il absorbe l'eau très efficacement.

Le gel de silice a été produit synthétiquement depuis le début du 20^{ème} siècle, et est maintenant largement utilisé. Nouvelles chaussures viennent souvent avec un petit paquet de gel de silice dans la boîte pour éviter l'humidité, et de nombreuses litières pour chats sont au moins en partie composées de perles de gel de silice. Il existe de nombreuses autres applications de gel de silice en chimie, la filtration de l'eau, l'emballage, le stockage et l'industrie alimentaire [38].

II.4.4. Échangeur d'ion

Une résine échangeuse d'ions est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution.

Les polymères synthétiques des résines échangeuses d'ions sont utilisées en industrie entre autres pour la purification des acides aminés produits par fermentation (lysine) en utilisant une résine échangeuse de cations fortement acide, et pour la séparation des acides nucléiques pour les produits alimentaires à l'aide d'une résine échangeuse d'anions fortement alcaline, et la séparation des protéines (comme le blanc d'œuf) avec une résine échangeuse de cations faiblement alcaline. Une résine échangeuse d'ions cellulosique peut être utilisée pour la purification des protéines de type acide lactique comme le lait. La solution brute contenant le composé cible est chargée, et subit ensuite un échange d'ions et une adsorption, ensuite le matériau cible est désorbé en changeant l'état (les conditions) de la solution externe [39].

II.5. Caractéristiques des adsorbants

En tant qu'adsorbants, sont utilisés les solides poreux de grandes surfaces spécifiques. Ces adsorbants sont formés de canaux capillaires de différentes dimensions ; les pores. Ils sont classés selon la taille du diamètre des pores en : adsorbant macroporeux ($d > 2 \times 10^{-4}$ mm), mésoporeux (d entre 2 et 50 nm) et microporeux (d est < 2 nm). Le déroulement du procédé d'adsorption dépend beaucoup des dimensions des pores de l'adsorbant [35].

Les adsorbants sont caractérisés par leurs pouvoirs d'adsorbant, déterminé par la concentration de la substance adsorbée par unité de masse ou de volume d'adsorbant.

II.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.6.1. La porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

II.6.2. Nature de l'adsorbant, chimie de surface

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.

D'après la règle de *Lundenius* : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ". D'après la règle de *Traube* " l'optimisation des paramètres analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses " [40].

II.6.3. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées

Une augmentation de température s'accompagne d'une augmentation de l'adsorption de l'adsorbat par l'adsorbant.

II.6.4. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [36]. La capacité d'adsorption augmente généralement avec l'augmentation de la surface spécifique.

II.7. Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimique entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en quatre étapes [41] :

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- Le transfert de matière interne : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- Le transfert de matière interne : les molécules diffusent dans les micropores ;
- La réaction entre l'adsorbat et le site actif par liaison chimique ou physique.

II.8. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation d'un adsorbant dans le domaine d'adsorption.

II.8.1. Modèles de la cinétique d'adsorption**II.8.1.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre**

L'équation du pseudo-premier ordre de Lagergren [42] est généralement exprimée comme suit :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_t = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Intégrer ceci pour les conditions aux limites de $t = 0$ à $t = t$ et $q_t = 0$ à $q_t = q_t$.

L'équation (II.1) peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire comme indiqué par l'équation (II.2) [43] :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 t \quad (\text{II.2})$$

Où

K₁ : Constante de vitesse pseudo-premier ordre (min⁻¹) ;

t : Temps de contact (min) ;

q_e : Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g) à la saturation de monocouche ;

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

II.8.1.2. Modèles cinétiques pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation suivante

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

Après intégration de l'équation (II.3) suivie de sa linéarisation, Ho et McKay ont obtenu la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.4})$$

Où

t = Le temps t ;

K₂ : Constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre [g² / (mg.min)] [44] ;

Si le modèle est applicable aux données expérimentales, le tracé de la courbe **t/q_t** en fonction du temps devrait donner une droite. Les constantes **K₂** et **q_e** du modèle peuvent être obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement [45].

II.8.1.3. Diffusion intra-particulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra particulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS. Ces travaux

montrent que la concentration en adsorbat C_t est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact $t^{1/2}$, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse K_D [46].

L'expression cinétique de diffusion intra particulaire décrit par Weber et Morris est présentée par l'équation (II.5) :

$$q_t = K_D t^{1/2} + C \quad (\text{II.5})$$

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g. [t]^{0.5}) ;

C : Constante, décrit l'influence de la couche de diffusion.

II.9. Isothermes d'adsorption

II.9.1. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. [47] en quatre classes principales (figure II-3) :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II.6})$$

q_e : quantité du colorant adsorbé à l'équilibre ;

C_0 : concentration initiale du colorant ;

C_e : concentration à l'équilibre du colorant ;

V : volume de la solution utilisé ;

m : masse des résines.

- **Les courbes de type S** : S'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- **Les isothermes de type L (Langmuir)** : Sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- **Les isothermes de type C** : Sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenue lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [47].

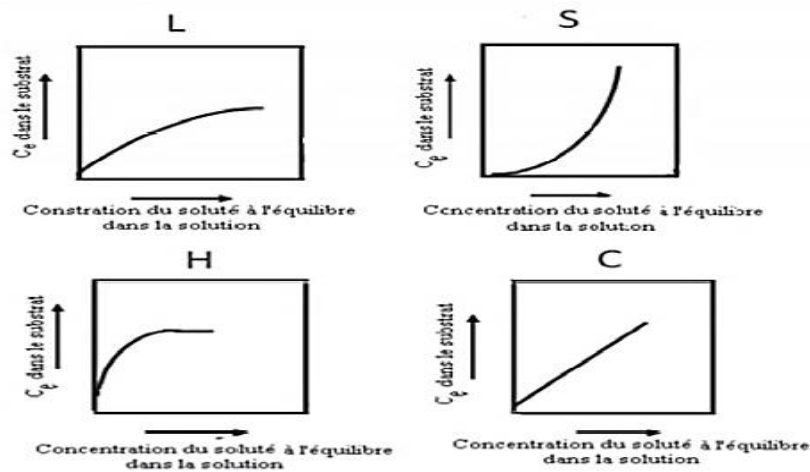


Figure (II-3) : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption d'après Giles et al. [47].

II.9.2. Modèles des isothermes

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Plusieurs modèles mathématiques sont utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption tel que les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin. Ces derniers nous permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [48].

II.9.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir s'applique dans le cas où seules les molécules de la monocouche peuvent être adsorbées sur la surface de l'adsorbant. L'adsorption de la monocouche est distinguée par le fait que la quantité adsorbée atteint une valeur maximum aux concentrations modérées. Ceci correspond à la saturation complète de la surface de l'adsorbant par une couche mono-moléculaire de l'adsorbat qui reste constante à des concentrations plus élevées en adsorbat. La formule de Langmuir peut être décrite par l'équation (II.7) [49] :

$$q_e = \frac{m}{M} = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{II.7}$$

Où :

q_e : La masse du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g). La quantité adsorbée à l'équilibre q_e est lié à la fraction de la surface solide couverte par les molécules adsorbées ;

m : La masse du soluté adsorbée (mg) ;

M : La masse de l'adsorbant (g) ;

C_e : La concentration de rouge cibacrone à l'équilibre de l'adsorbat restant en solution (mg/l) ;

q_{max} : La capacité maximale de l'adsorption (mg/g) ;

K_L : Constante de Langmuir.

La forme linéaire de l'équation (II.7) devient :

$$\frac{C_e}{q_{\max}} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (\text{II.8})$$

Ainsi **q_{max}**, et le **K_L**, les constantes de Langmuir, peuvent être obtenues à partir de la pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées de la courbe de **C_e/q_e** en fonction de **C_e**. En outre, en réalisant des expériences d'adsorption pour un certain système adsorbant-adsorbat à des températures différentes, **K_L** et **q_{max}** peuvent être obtenus en fonction de la température.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{II.9})$$

Où **K_L** (L.mg⁻¹), se réfère à la constante de Langmuir et **C₀** est noté à la concentration initiale d'adsorbat. Dans ce contexte, une valeur inférieure de **R_L** reflète que l'adsorption est plus favorable. Dans une explication plus profonde, la valeur de **R_L** indique que la nature de l'adsorption est défavorable (**R_L** > 1), linéaire (**R_L** = 1), favorable (0 < **R_L** < 1) ou irréversible (**R_L** = 0) [50].

II.9.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation (II.10) [51] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

Où **q_e** et **C_{eq}** ont la même signification que dans la formule de Langmuir. **K_F** et **n** sont des constantes n'ayant pas de signification physique.

La formule (II.4) ne permet pas de prédire le comportement souvent observé à des concentrations faibles et élevées. À faibles concentrations, **q_e** est souvent directement

proportionnelle à C_e , tandis qu'à des concentrations élevées q_e prend une valeur constante limite indépendante du C_e .

La forme linéaire de l'équation (II.10) du modèle de Freundlich est donnée par l'équation (II.11) :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II.11})$$

Le tracé de la courbe de $\log (q_e)$ en fonction de $\log (C_e)$ donne une ligne droite avec l'ordonnée à l'origine égale à $\log (K_F)$ et une pente égale à $1/n$; facteur d'hétérogénéité [52].

Si $1/n$ est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. D'autre part, si la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent. Par contre, quand la valeur de $1/n$ est supérieure à 1, le lien d'adsorption devient faible ; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption. Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente [53].

II.9.2.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (DR) est fiable à des gammes de concentrations faibles [52]. Il est généralement appliqué pour exprimer le processus d'adsorption sur des surfaces homogènes et hétérogènes [54].

L'expression non-linéaire du modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich peut être illustrée par l'équation (II.12) :

$$q_e = q_{\max} e^{(-\beta \xi^2)} \quad (\text{II.12})$$

Où sa forme linéaire est donnée par la formule (II.13) ci-après :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \xi^2 \quad (\text{II.13})$$

β : Le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) ;

ε : Le potentiel de Polanyi, qui est égal à :

$$\xi = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{II.14})$$

Où,

R : La constante des gaz parfaits (8.3145 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T : La température absolue en Kelvin (K) ;

q_{max} : L'adsorption de saturation qui représente tout le volume spécifique des micropores de l'adsorbant.

La valeur de **β** est liée à l'énergie libre d'adsorption, **E** (kJ.mol⁻¹), qui est défini comme la variation d'énergie libre exigée pour transférer une mole des ions à partir de la solution aux surfaces solides. L'énergie libre d'adsorption est donnée par la formule (II.15) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.15})$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption **E** calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [36]. Ainsi pour une énergie **E** < 8kJ.mol⁻¹, la physisorption domine le mécanisme de sorption. Pour une énergie comprise entre 8 < **E** < 16 kJ.mol⁻¹, l'échange ionique (la chimisorption) est le facteur dominant. Dans le cas où **E** > 16 kJ.mol⁻¹, la sorption est dominée par diffusion intra particule [55].

II.9.2.4. Isotherme de Temkin

Cette isotherme contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbant. En ignorant la valeur extrêmement faible et élevée des concentrations, le modèle suppose que la chaleur d'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche décroît linéairement plutôt que logarithmique avec une couverture. Comme implicite dans l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum). Le tracé de la quantité adsorbée **q_e** en fonction de **ln(C_e)** permet la détermination des constantes du modèle à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation (II.16) suivante [56] :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (\text{II.16})$$

Après linéarisation, l'équation (II.16) devient :

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (\text{II.17})$$

Tel que :

$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{II.18})$$

A_T : Constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin (L/g) ;

b_T : Constante de l'isotherme de Temkin ;

R : Constante de gaz universelle (8.314 J/molK) ;

T : Température à 298K ;

B : Constante liée à la chaleur de sorption (J/mol).

Chapitre III
Plans d'expériences

III.1. Introduction

En s'inspirant de la norme ISO3534-3, un PE peut être défini comme une organisation raisonnée d'essais. Une difficulté importante de la méthodologie réside alors dans la manière de choisir les points d'études de façon optimale. Dans l'industrie, la connaissance de la méthode des PE apparait aujourd'hui comme un préalable d'une part à l'amélioration de la qualité des produits et des procédés, et d'autre part à la réduction des temps de développement. la méthode des plans d'expériences permet en effet d'obtenir un maximum d'information à un cout minimale [57]. En résumé les avantages les plus reconnus [58] :

- ❖ Diminution du nombre des essais ;
- ❖ Nombre élevé de facteurs étudiés ;
- ❖ Détection des interactions entre facteurs ;
- ❖ Meilleure précision sur les résultats ;
- ❖ Modélisation ;
- ❖ Optimisation.

III.2. Terminologie

Dans la science des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés, dont nous essayerons de préciser la signification et donner la définition.

III.2.1. Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (Figure III-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [59].

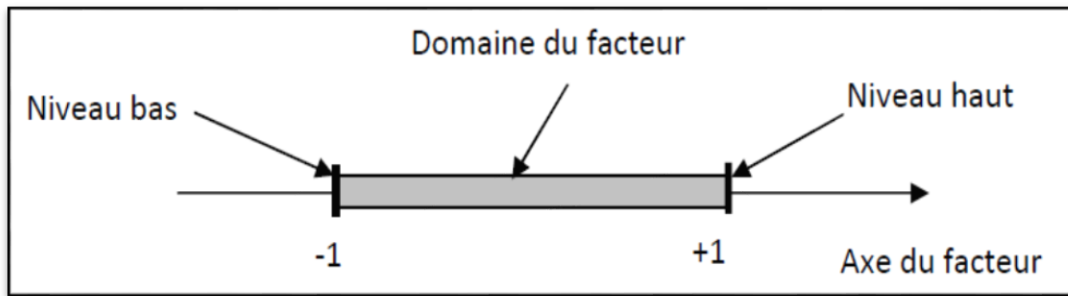


Figure (III-1) : Domaine de variation du facteur [59].

III.2.2. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient y_1 et y_2 ces valeurs (Figure III-2) [60].

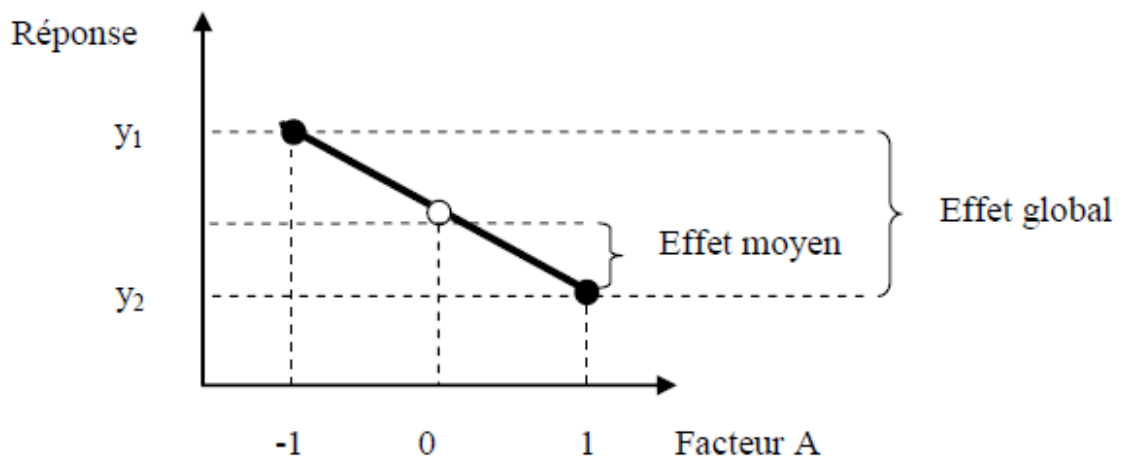


Figure (III-2) : Effet d'un facteur [60].

Nous distinguons :

- L'effet global $y_2 - y_1$;
- L'effet moyen $\frac{(y_2 - y_1)}{2}$.

III.2.3. La réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses [59].

III.2.4. Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs [57,61].

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure III-3).

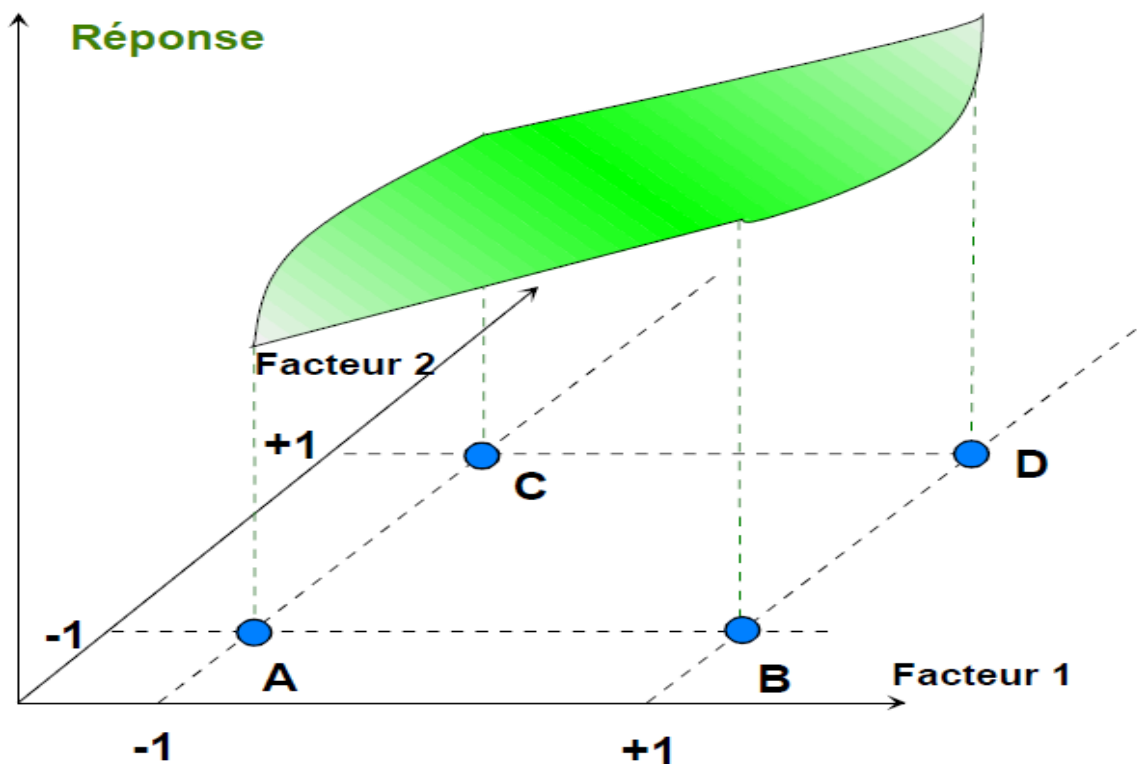


Figure (III-3) : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse [57,61].

III.2.5. Formules de codage

Pour établir un modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, sa nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites. La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [62] :

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

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III.2})$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

X_1, X_2, \dots, X_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlables (variables réelles) ;

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

Z_{\min} : Valeur minimale de la variable réelle ;

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

K : le nombre de facteurs indépendants.

III.3. Classification des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- ❖ Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres ;
- ❖ Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Nous nous contenterons ici de présenter les plans d'expériences factoriels qui sont les plus simples et les plus utilisés [63].

III.3.1. Plans factoriels fractionnaires

Un plan fractionnaire 2^{k-p} est un plan factoriel permettant d'étudier k facteurs prenant chacun deux niveaux mais avec un nombre d'essais p fois moins que le plan factoriel complet correspondant [64].

L'idée consiste à réduire le nombre d'essais en utilisant un plan complet d'ordre inférieur au nombre de facteurs à étudier et en se servant des interactions entre les facteurs de ce plan complet pour étudier les facteurs supplémentaires. De tels plans factoriels fractionnaires à deux niveaux seront noté 2^{k-p} où k représente le nombre de facteurs étudiés et p la différence entre le nombre de facteurs étudiés et le nombre de facteurs du plan complet utilisé [63].

III.3.2. Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus simples et plus rapides à mettre en œuvre, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. Le nombre d'expériences à réaliser se calcule par :

Le nombre d'expériences = 2^k . où k est le nombre de facteurs étudiés.

Ces plans sont basés sur le principe que dans bien des cas, on admet que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau minimal à un niveau maximal. Il suffit alors d'étudier seulement ce qui se passe aux bords du domaine de variation du facteur [65].

III.3.2.1. Calcul des coefficients du modèle

Le plan d'expériences peut se retranscrire sous la forme

$$(Y) = (X) (\text{Coefficients}) + (E) \quad (\text{III.4})$$

Avec :

(Y) le vecteur des résultats d'essais ;

(X) la matrice du modèle ;

(Coefficients) le vecteur des estimations des coefficients ;

(E) la matrice d'erreur.

La matrice (X) n'étant pas souvent une matrice carrée, nous avons recourt pour résoudre ce problème à l'écriture matricielle de la méthode des moindres carrés, dont l'équation est [66].

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

III.3.2.2. Analyse statistique

III.3.2.2.1. Vérification de la signification des coefficients

- **Cas où chaque essai est répété m fois**

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^{pm} y_{iu}}{m} \quad (i=1, 2 \dots N) \tag{III.6}$$

Puis les variances de sondage :

$$S^2 = \frac{\sum_{u=1}^m ((y_{iu} - \bar{y}_i)^2)}{m-1} \quad (i=1, 2 \dots N) \tag{III.7}$$

Avec :

m: le nombre de répétitions pour chaque essai ;

N : le nombre d'expériences.

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N S_i^2}{N} \tag{III.8}$$

Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} ((y_i - \bar{y}_0)^2)}{n_0 - 1} \tag{III.9}$$

Avec :

f = ($n_0 - 1$) degrés de liberté ;

\bar{y}_0 La moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \tag{III.10}$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse [67] :

$$H_0 = \ll b_j = 0 \gg.$$

Contre l'hypothèse $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg.$

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \tag{III.11}$$

Où :

t_j suit une loi de Student;

b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression ;

s_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$s_{b_j} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{N}} \tag{III.12}$$

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté $f (n_0-1)$, la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de $t_\alpha (f = n_0-1)$ [67].

Si :

- $t_j > t_\alpha (f)$, on rejette **H0** au risque accepté ;
- $t_j < t_\alpha (f)$, on accepte **H0** au risque accepté.

Si l'hypothèse **H0** est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [67].

III.3.2.2.2. Teste de validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, il est impératif de vérifier que ce dernier décrit correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs et cela en effectuant les tests suivants [68] :

a- Recherche de biais

Afin de chercher la nature des erreurs qui peuvent être engendrées par les variables non contrôlées, nous avons eu recours à la comparaison de la variance résiduelle, caractérisant la différence entre les valeurs mesurées et celle calculées, avec la variance de reproductibilité qui caractérise la dispersion maximum.

L'égalité ou non des deux variances résiduelle et reproductible est décidé sur la base du test de Fisher Snedecor qui s'énonce comme suit [68] :

Si

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2} < F (0.95, N-1, n_0-1) \tag{III.13}$$

Avec

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2}{n_0 - 1} \tag{III.14}$$

Et

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \tag{III.15}$$

Avec

I : Le nombre de coefficients significatifs.

Alors la variance résiduelle peut être considéré comme non significativement différente de la variation aléatoire au centre du domaine, cela est signe de l'absence de biais ce qui revient à dire que la part des variations de la réponse non expliquées par le modèle est aléatoire.

b- Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, il est possible d'effectuer le test de signification de la régression qui permet de répondre à la question suivante :

La part des variations de la réponse expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires ?

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (I-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-I)} \tag{III.15}$$

Avec \bar{y} la moyenne des rendements de cémentation des essais qui est donnée par :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \tag{III.16}$$

Si F est supérieur à celle tabulée du test de Fisher $F(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α de 0,05 et le nombre de degré de liberté $f_1 = l - 1$ et $f_2 = N - l$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [68].

c- Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination appelé aussi coefficient de régression R^2 est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = \text{variation due à la régression} / \text{variation total} \tag{III.17}$$

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur.

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degré de liberté de l'échantillon $f = N - l$ est plus petit. La formule de correction est la suivante [68] :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} \tag{III.18}$$

d- Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [69].

III.3.3. Plans composites centrés

III.3.3.1. Construction du plan composite

Le plan composite se prête bien au déroulement séquentiel d'une étude, la première séquence étant la réalisation d'un plan factoriel 2^m (ou fractionnaire 2^{m-s}). Si la validité du modèle du 1^{er} ordre n'est pas retenu, c'est-à-dire, la réponse mesurée statistiquement est différente de celle calculée au même point et s'il semble que le centre de l'expérience soit proche de l'optimum, on ajoutera d'autres essais pour établir un modèle du 2^{eme} ordre. Les

nouvelles combinaisons des traitements sont représentées par les points d'expériences à une distance α du centre du domaine expérimental et appartiennent aux axes du plan factoriel, dits points en étoile et par n_0 répétitions au centre du domaine conduisant à n essais égale à la somme [64] :

- des essais du plan factoriel (ou fractionnaire), notés n_f ;
- des essais du plan en étoile, notés n_α ;
- des essais au centre, notés n_0 .

Pour $m = 2, 3, 4$, par exemple, cela donne 9, 15 et 24 essais au lieu de 9, 27 et 81 essais par les plans 3^m [64].

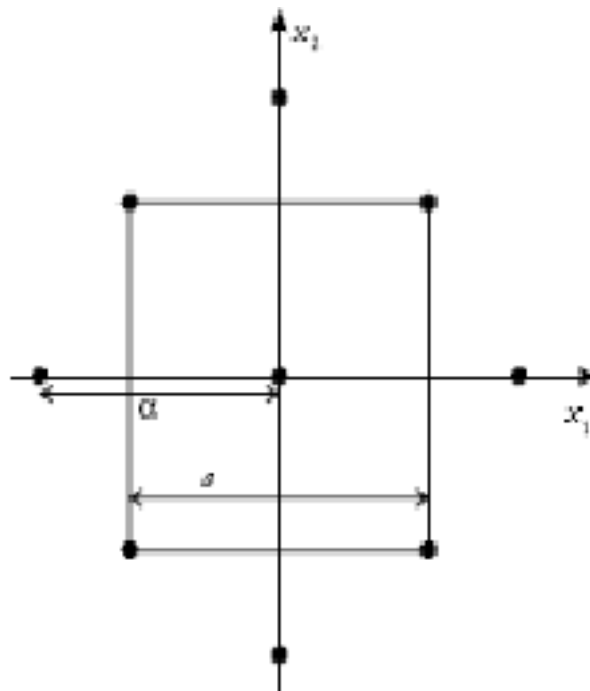


Figure (III-4) : Plan composite pour 2 facteurs.

III.3.3.2. Propriétés des plans composites

a- Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans composites est un modèle de second degré avec interactions. On ne conserve, en générale, que les interactions d'ordre deux [70].

Pour deux facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e \tag{III.19}$$

Pour trois facteurs :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + e \tag{III.20}$$

b- Matrice de calcul

Pour le plan composite à deux facteurs, la matrice de calcul X est une matrice (12,6) puisqu'il y a 12 expériences et 6 coefficients dans le modèle postulé [70].

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ 1 & -1 & +1 & -1 & +1 & +1 \\ 1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ 1 & +\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 \\ 1 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice [X] n'est pas orthogonale, la matrice [X^t X]⁻¹ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients modèles sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [11] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \tag{III.21}$$

Le vecteur solution se calcul de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} [X]^T Y \tag{III.22}$$

Les valeurs du paramètre et du nombre n₀ de points au centre sont fonction du nombre k de facteurs, du plan factoriel de base et du critère d'optimalité remplis par le plan.

Chapitre IV

Partie expérimental

IV.1. Introduction

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

IV.2. Matériels utilisés

Au cours de ce travail plusieurs instruments et appareils ont été utilisés à savoir :

❖ **Plaque chauffante :**

Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assuré par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque KIKA® WERKE

❖ **pH-mètre**

Le pH de l'eau distillée a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA muni d'une électrode combinée.

❖ **Balance analytique**

Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque OHAUS® Item : PA214.

❖ **L'étuve**

Les matériaux sont séchés en utilisant une étuve de type Memmert.

❖ **La spectroscopie Ultra-violet-visible « UV-Visible »**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé de marque Thermo SCIENTIFIC est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. De plus ce dernier est piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par extrapolation à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

IV.3. Produits chimiques utilisés

L'adsorbant utilisé est une résine à base de poly (Styrène-co-divinyl benzène) (PST-DVB) fonctionnalisée avec un groupement de chlorure d'ammonium. La structure chimique de ce dernier est représentée sur la figure (IV-1).

Les solvants organiques utilisés pour le nettoyage et lavage sont l'acétone et l'éthanol. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés pour l'ajustement du pH. Les solutions de colorant ont été préparées par la dilution d'une solution mère préparée par la dissolution de 2 g de rouge cibacrone dans un litre d'eau distillée.

La structure chimique colorant est représenté sur la figure (IV-2). Le tableau (IV-1) résume les propriétés des différents produits utilisés.

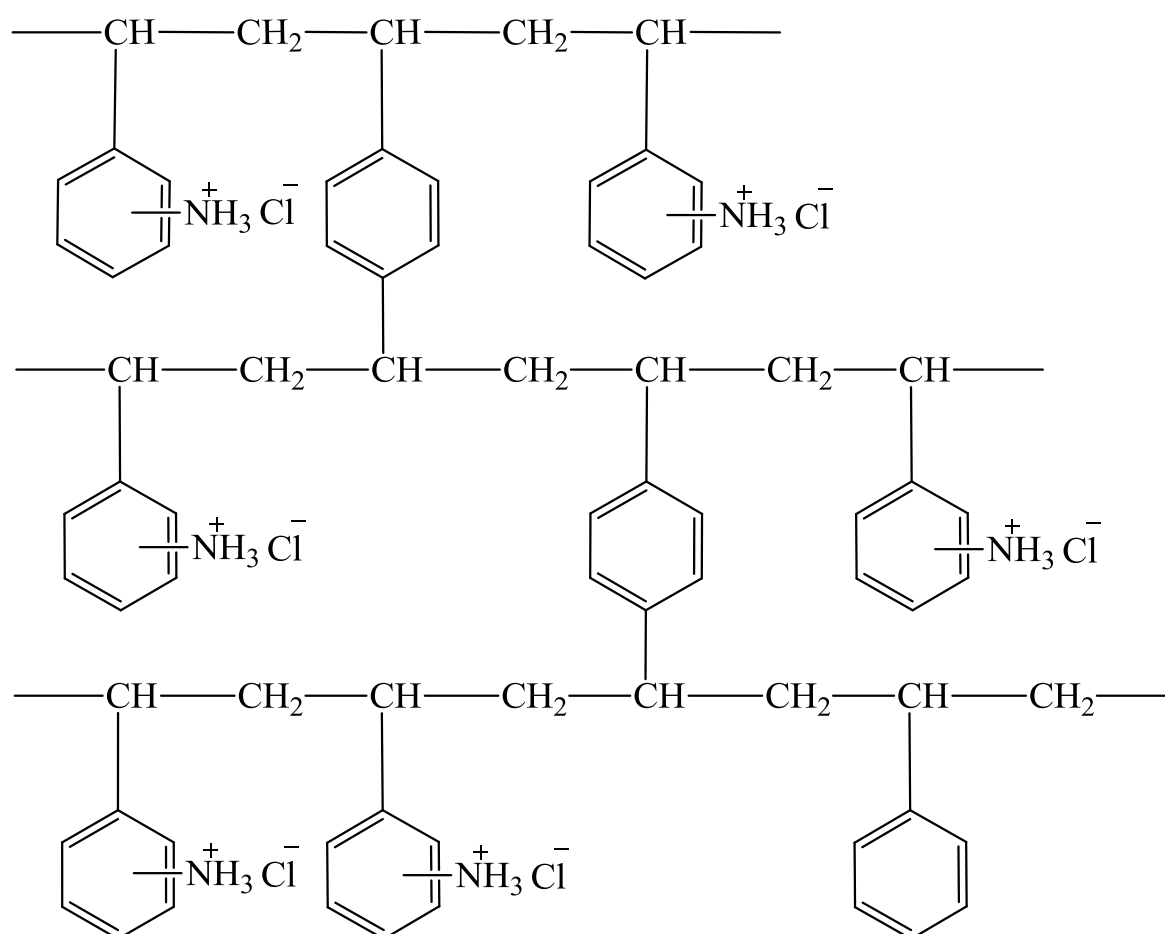


Figure (IV-1) : Structure chimique du Poly (styrène-co-divinyl benzène) fonctionnalisé avec du chlorure d'ammonium.

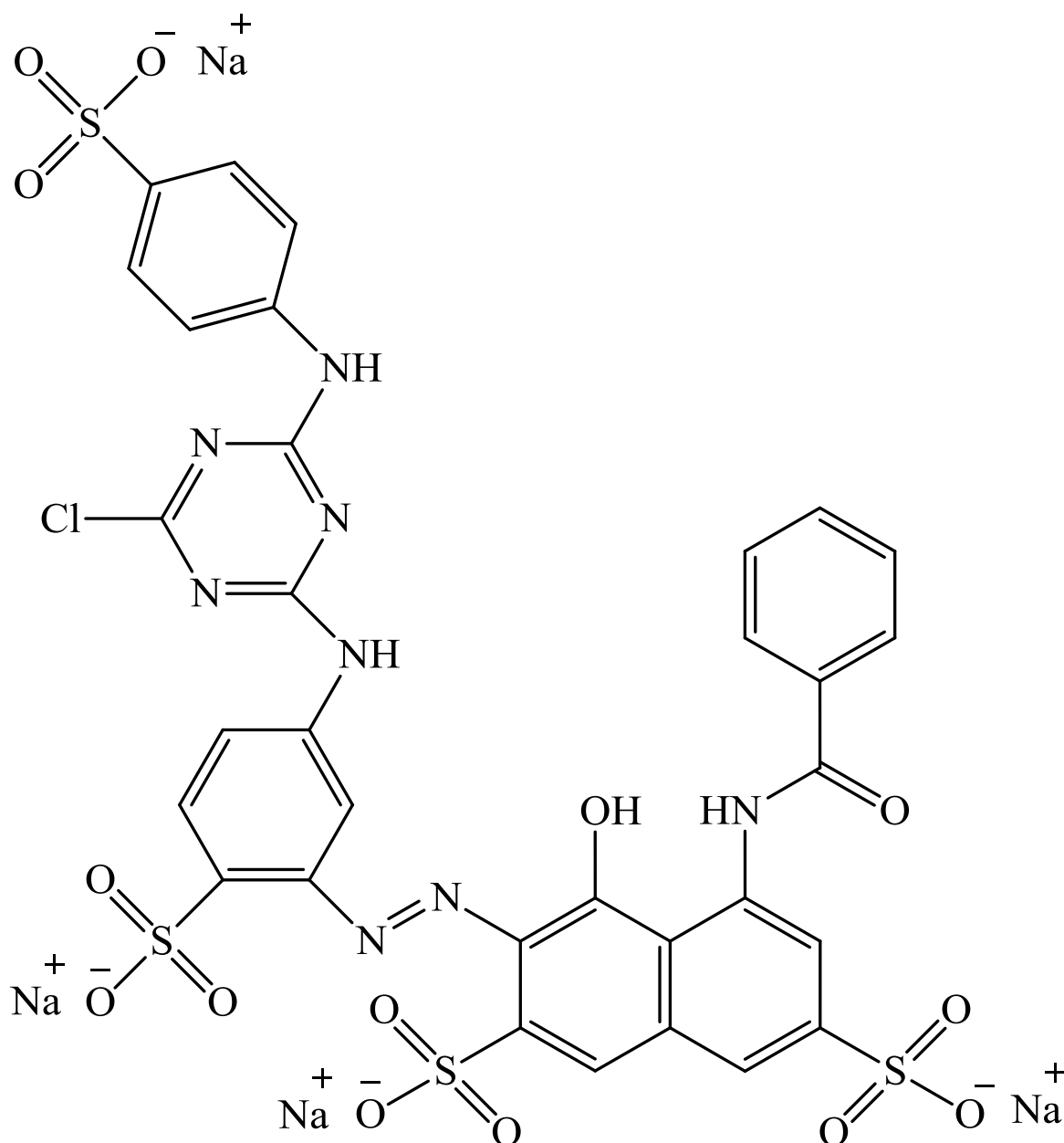


Figure (IV-2) : Structure chimique du colorant Rouge cibacron.

Tableau (IV-1) : caractéristique des produits utilisés

Produits	Formule chimique	Propriétés	Fournisseur
Acétone	CH ₃ COCH ₃	Masse molaire : 58,08 g/mol ; Point de fusion : -94,6 °C ; Point d'ébullition : 56,05 °C ;	PROLABO
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Masse molaire : 46,0684 g/mol ; Point de fusion : -114 °C ; Point d'ébullition : 79 °C ;	SIGMA-ALDRICH
L'acide chlorhydrique	HCl	Masse molaire : 36,46094 g/mol ; Point de fusion : -30 °C ;	BIOCHEM Chcmopharma

		Pureté : 37 % ; Point d'ébullition : 48 °C ;	
Hydroxyde de sodium	NaOH	Masse molaire : 40g/mol ; Pureté : 99% ;	MERCK
Rouge cibacrone		Masse molaire : 995,21 g/mol ; Solubilité dans l'eau : soluble ; Utilité : textile ; Tension de vapeur faible ; λ_{\max} : 507.	Fourni amicalement par l'unité de R'mila de textile.

IV.4. Caractérisation de la résine et du colorant

Pour pouvoir déterminer certaines caractéristiques de la résine et du colorant plusieurs techniques d'analyse ont été effectuées :

IV.4.1. Analyse infrarouge FT-IR

Afin d'identifier le groupement fonctionnel des résines, mais aussi les fonctions chimiques du colorant, une analyse IRTF des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Thermo SCIENTIFIC et de type NICOLET IN10.

IV.4.2. Analyse structurale BET

La surface spécifique des résines a été évaluée par la méthode de BET. Le gaz adsorbant était l'azote. Le BET utilisé dans notre étude est de type QuantachromeNovaWin2.

IV.4.3. Analyse thermogravimétrique ATG-ATD

Afin d'étudier leurs propriétés thermiques, les résines ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique (ATG) avec un thermogravimètre de type SETARAM TG6DTA92. Les échantillons ont été soumis à une montée en température de 10 °C/min sous une atmosphère inerte (Nitrogène) jusqu'à la température de 600°C.

IV.4.4. Analyse granulométrique

La taille et la distribution de la taille des résines ont été déterminées avec un analyseur de taille de type SETARAM. L'analyse a été effectuée en mode sèche dans la

gamme 0 à 2000 μm . Le granulomètre utilisé est de marque FRITISCH de type ANALYSTTE 22 Nana tec plus.

IV.5. Procédé d'adsorption

Des expériences en série sont effectuées en introduisant une quantité appropriée de la résine dans une colonne en verre de diamètre interne d'un centimètre, formant un lit fixe.

Un réservoir contenant 100 ml d'une solution aqueuse du colorant (rouge cibacrone) avec une concentration, un pH et un temps de contact bien connu, alimente en circuit fermé la colonne d'extraction. Cette alimentation est assurée par une pompe péristaltique avec débit réglable de type ISMATEC. La figure (III-2) représente l'installation utilisée pour l'extraction du colorant. Les différents paramètres étudiés sont :

- Le pH de la solution aqueuse à traiter ;
- La concentration de la solution du colorant ;
- La température de la solution ;
- La masse des résines.

Des échantillons de 1 ml ont été pris à des intervalles de temps bien déterminés de la solution aqueuse en utilisant une pipette, dans des tubes à essais, puis complétée de l'eau distillé jusqu'à 10 ml, pour suivre l'évolution de la concentration du colorant.

Par la suite, les échantillons ont été analysés par un spectroscope Ultra-violet-visible en fixant la longueur d'onde à 507 nm.

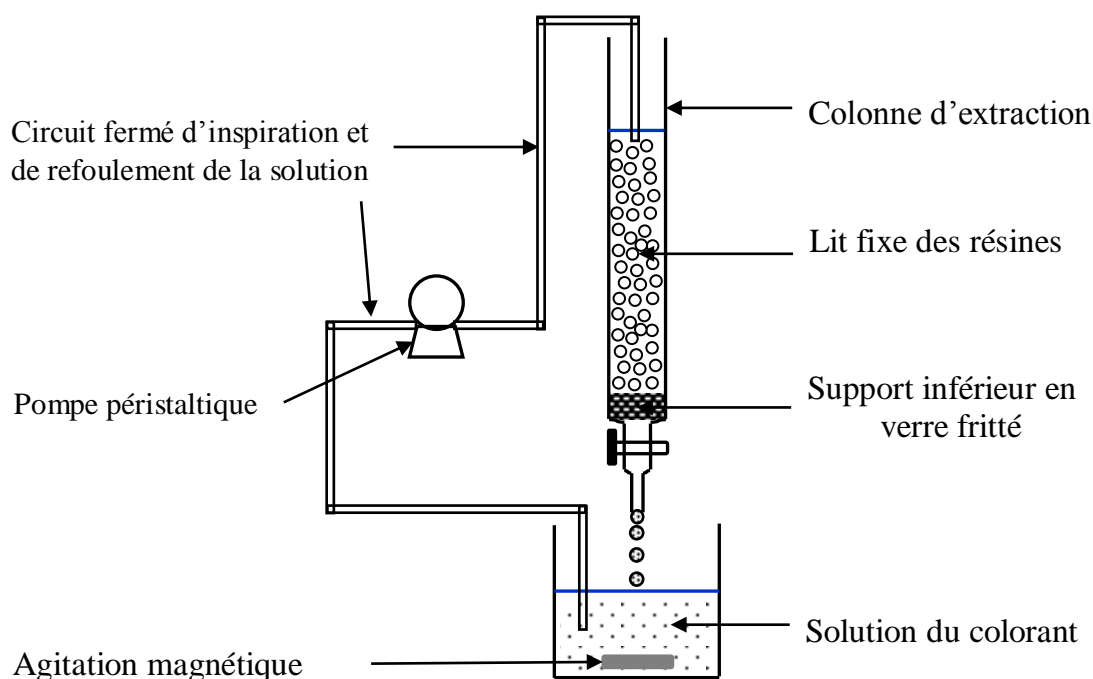


Figure (IV-3) : Schéma de l'installation du procédé d'adsorption.

IV.5.1 Procédure de dosage du colorant par spectrophotométrie UV-Visible

IV.5.1.1. Détermination de λ_{\max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié. Une concentration de 1 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1 g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant.

IV.5.1.2. Établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une ligne droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution avec des concentrations allant de 0.8 à 8 mg/L à partir d'une solution mère de colorant à 100 mg/L. Le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert obtenu est représenté sur la Figure (IV-4).

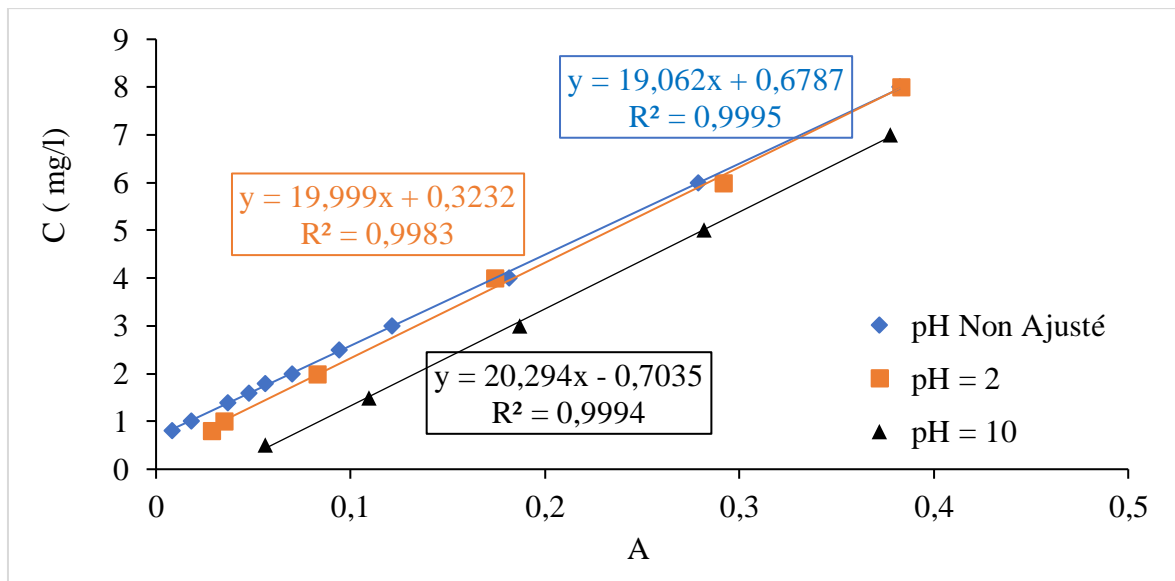


Figure (IV-4) : Courbes d'étalonnages de colorant.

IV.6. Plan d'expérience

IV.6.1. Modélisation du procédé d'adsorption du colorant rouge cibacrone sur la résine par la méthode des plans d'expérience

La recherche de l'équation du modèle qui approche le mieux le procédé d'adsorption en fonction de différents paramètres est réalisé d'une manière séquentielle.

Les principales étapes des expériences conçues statistiquement sont la détermination des variables de réponse, des facteurs et leurs niveaux, le choix des facteurs de la conception expérimentale et l'analyse statistique des données.

Les plans factoriels 2^n sont largement appliqués dans les expériences qui tiennent compte de plusieurs facteurs lorsqu'il est nécessaire d'étudier l'effet d'interaction des facteurs sur la réponse, où chacun d'eux est étudié à deux niveaux. Seuls les facteurs qui influent sur l'intervention peuvent être choisis. Seize expériences ont été réalisées en choisissant des valeurs minimales et maximales pour la température de la solution (293 K et 323 K), le pH de la solution (2 et 10), la concentration initiale de la solution 10 mg/L et (50 mg/L) et la masse de la résine (0,65 et 1,3 g).

IV.6.2. Programmation des essais

IV.6.2.1. Choix des facteurs

Pour l'étude de l'adsorption du rouge cibacrone sur la résine, nous avons retenu les quatre facteurs suivants dont les niveaux sont rassemblés dans le tableau (IV-2).

Tableau (IV-2) : les paramètres étudiés

Paramètres étudiés	Niveau (-1)	Niveau (+1)
pH	2	10
Concentration (mg/L)	10	50
Température (°C)	20	50
Masse de résine (g)	0,65	1,3

IV.6.2.2. Choix de la réponse

Les deux réponses choisies sont la quantité du colorant adsorbée par la résine à l'équilibre q_e (mg/g) et l'efficacité d'adsorption E (%). Elles sont calculées d'après les équations (IV.1) et (IV.2) :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

Où

C_e : La concentration du colorant à l'équilibre (mg/L) ;

C_0 : La concentration initiale du colorant en solution (mg/L) ;

m : La masse de résine utilisé ;

C_t : La concentration du colorant à l'instant t .

IV.6.2.3. 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 de 16 combinaisons et de quatre facteurs est retenue pour cette étude.

IV.6.3. Expérimentation

La conception expérimentale a été analysée en utilisant le logiciel minitab17, en introduisant les valeurs minimal et maximale des facteurs à étudier, qui nous permet d'obtenir la matrice des essais représenté sur le tableau (IV-3). Ainsi 21 expériences ont été réalisées en utilisant l'installation schématisée sur la figure (IV-4). Seize d'entre elles concerne la combinaison des quatre facteurs avec leurs niveaux respectifs et les autres représentent un point central avec 5 essais.

Tableau (IV-3) : matrice des essais

pH	C	T	M
1	1	1	1
0	0	0	0
1	1	-1	-1
1	-1	1	-1
1	1	-1	1
-1	-1	1	1
0	0	0	0
-1	-1	1	-1
-1	-1	-1	-1
-1	1	1	-1
-1	1	-1	-1
-1	1	1	1
0	0	0	0
1	-1	1	1
0	0	0	0
0	0	0	0
1	1	1	-1
1	-1	-1	-1
-1	1	-1	1
-1	-1	-1	1
1	-1	-1	1

La fonction de repense théorique Y décrivant soit la capacité d'adsorption q_e ou l'efficacité d'adsorption E en fonction de la concentration initiale C, la température T, le pH et la masse des résine m est donnée par l'équation (IV.3)

$$Y = a_0 + a_1 \text{pH} + a_2 C + a_3 T + a_4 m + a_{12} \text{pH} * C + a_{13} \text{pH} * T + a_{14} \text{pH} * m + a_{23} C * T + a_{24} C * m + a_{34} T * m + a_{123} \text{pH} * C * T + a_{124} \text{pH} * C * m + a_{134} \text{pH} * T * m + a_{234} C * T * m + a_{1234} \text{pH} * C * T * m \tag{IV.1}$$

Où,

a_0 est la constante du modèle ;

a_i et a_{ij} représentent les coefficients de régression correspondant aux principaux effets et interactions des facteurs, respectivement.

Chapitre V
Résultats et discussions

Dans ce présent chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus lors des manipulations ainsi que leurs interprétations.

V.1. Caractérisation du colorant et de la résine

V.1.1. La distribution de la taille des particules et détermination de la surface spécifique des résines

Nous avons procédé à la détermination de la surface spécifique de la résine par la méthode BET. La surface spécifique de la résine, $13.869\text{m}^2/\text{g}$, est moyennement faible. Elle est très inférieure à celle obtenue généralement pour le charbon actif d'environ $1013,902\text{ m}^2$.

Cette faible surface spécifique suggère une structure mésoporeuse des résines.

V.1.2. La taille et distribution de tailles des particules

Les résultats obtenus avec l'analyse granulométrique sont représentés sur la figure (V-1). La courbe décrit la distribution de taille des résines sur l'axe principal et la fréquence cumulée en nombre sur l'axe secondaire. La taille des diamètres est comprise entre $243\mu\text{m}$ et $1175\mu\text{m}$ avec un nombre maximal de particules à $694\mu\text{m}$ et $819\mu\text{m}$.

Les différents diamètres caractéristiques obtenus avec les fréquences cumulées sont représentés sur le tableau (V-1). La moities des résines (50 %) ont des diamètres inférieurs à $693,986\mu\text{m}$ et 80 % ont des diamètres compris entre $514,518\mu\text{m}$ et $948,305\mu\text{m}$. Cela témoigne d'une large distribution des diamètres de résines.

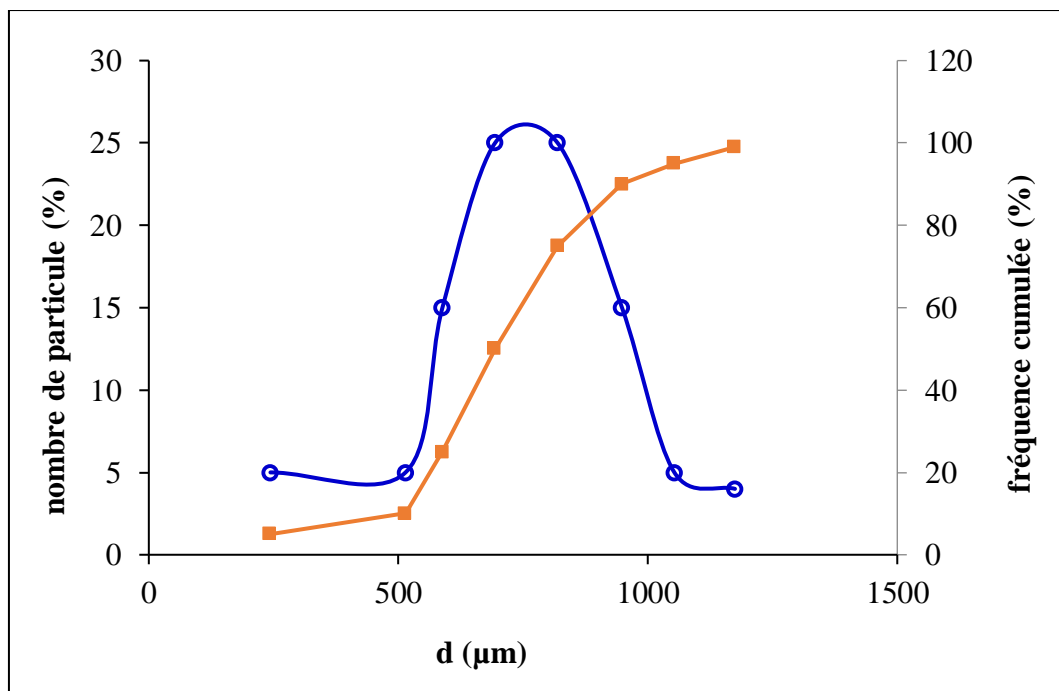


Figure (V-1) : Distribution de tailles et fréquence cumulée en nombre de taille des résines.

Tableau (V-1) : Diamètres caractéristiques des résines.

Diamètre caractéristique	Valeur (μm)
Diamètre minimal	243,704
Diamètre 10%	514,518
Diamètre 50%	693,986
Diamètre 90%	948,305
Diamètre maximal	1174,746

V.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure (V-2) présente les courbes thermogravimétriques ATG et ATD de la résine. Elle montre trois étapes de perte de masse. La première perte de masse faible (15%) est observée entre 50°C et 120°C. Cette perte de masse correspond à la perte d'eau adsorbée par l'échantillon (humidité) [71].

La deuxième perte de masse plus importante (20,23%) est enregistrée à un intervalle de température 197,60°C et 243,8°C, cette perte est due à la dégradation du groupement

fonctionnel de chlorure d'ammonium. Quant à la dernière perte de masse (28,28%) observée dans de le domaine 369,20°C et 426,7°C correspond à la dégradation du squelette polymère.

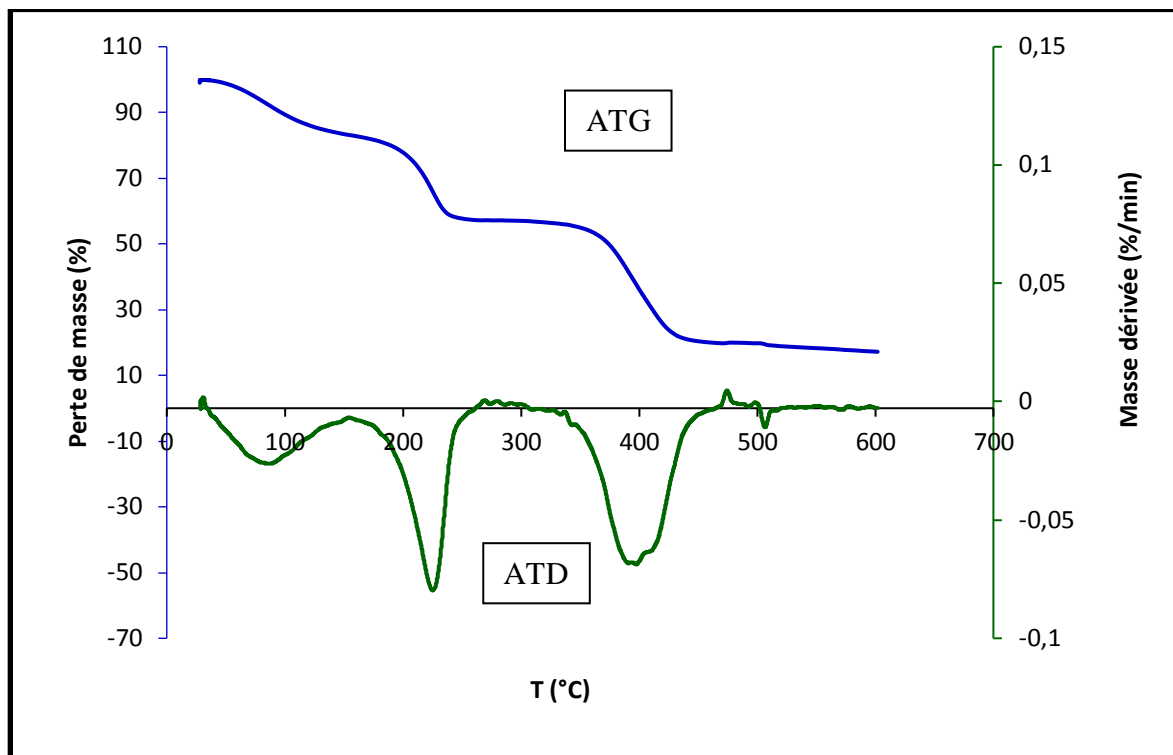


Figure (V-2) : les courbes thermogravimétriques ATG et ATD de la résine.

V.1.4. Analyse à la spectroscopie infrarouge (IR-TF)

Les spectres d'analyse infrarouge obtenus pour la résine et le colorant (rouge cibacrone) sont représentés sur les figures (IV-3) et (IV-4).

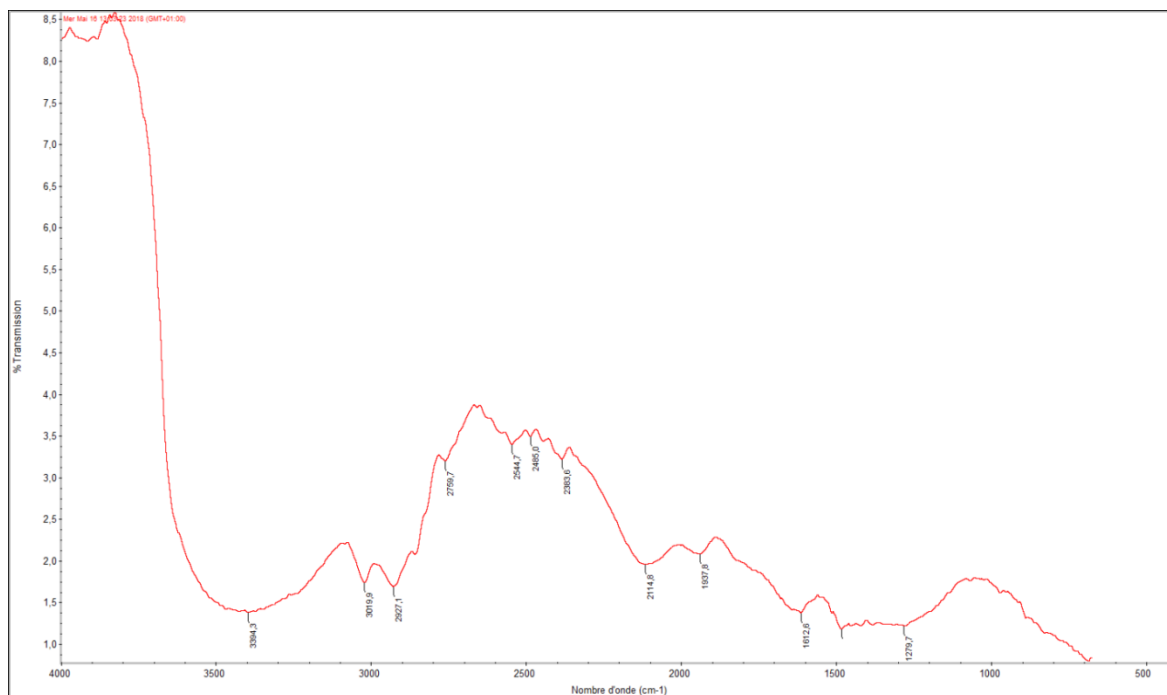


Figure (V-3) : Spectre infrarouge de la résine.

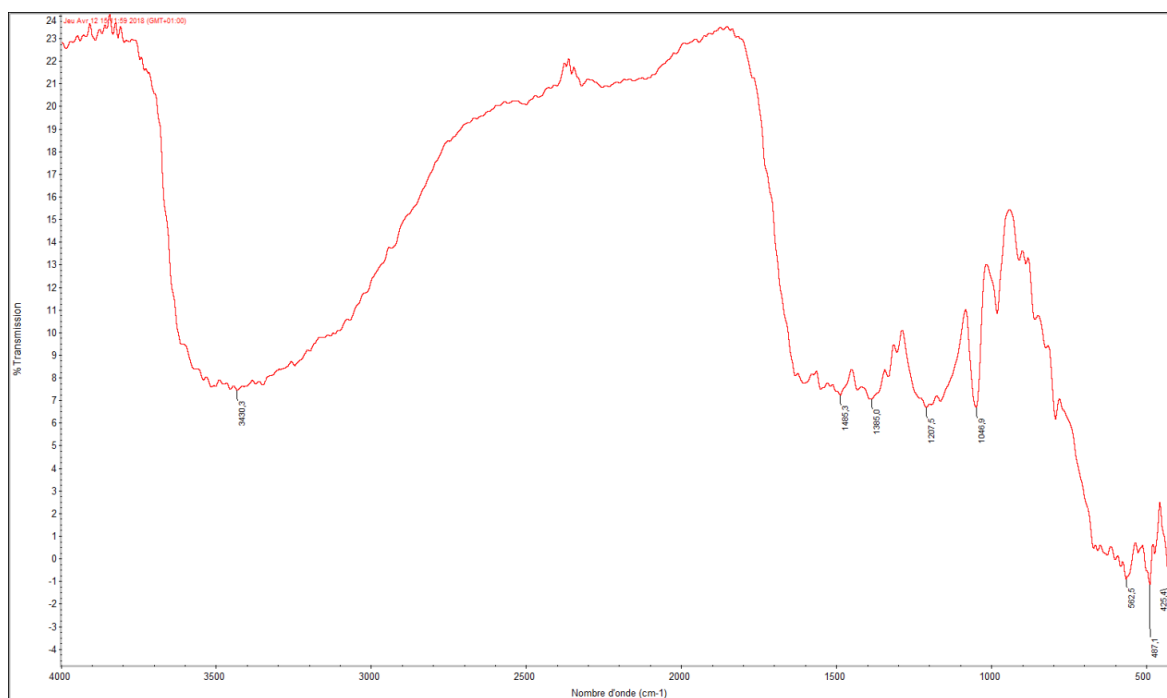


Figure (V-4) : Spectre infrarouge du colorant rouge de cibacrone.

Les bandes caractéristiques qui nous paraissent les plus significatives sont rassemblées dans le tableau (V-2) en relation avec les liaisons chimiques qu'elles représentent.

Tableau (V-2) : Bondes d'adsorption des groupements fonctionnels caractérisant les constituants de la résine et du colorant.

Composés	Pic d'adsorption (cm ⁻¹)	Liaison	Type spécifique de liaison
La résine	3394.3	N-H	Amine
	2927.1	CH ₂	/
	2759.7	C-H	/
	1612.6	C=C	Styrène, divinylbenzène
Colorant rouge cibacrone	3430,4	N-H	Amine primaire
	1207.5	C-O	Phénol
	1046.9	S=O	sulfoxyde
	562.5	C-Cl	Chloroalcane

D'après les résultats obtenus dans le cas de la résine, on remarque la présence de la double liaison C=C sur les résines qui provient du cycle benzénique du styrène et celui du divinyle benzène. Tandis que la liaison NH provient du groupement fonctionnel (chlorure d'ammonium) de la résine et cela témoigne

Dans le cas du colorant on distingue surtout les groupements phénol et sulfate par la présence de la liaison C-O et de la double liaison S=O respectivement.

V.2. Etude de l'influence du temps du contact et de la concentration initiale

V.2.1. Influence du temps du contact

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par la résine comme premier paramètre est dû à son importance pour la suite des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre ainsi que la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre.

L'étude a été réalisée, pour deux pH différents de 2 et 10, dans des conditions maintenues constantes avec une concentration initiale de 50mg/L, une masse de l'adsorbant

égale à 0,65g, un débit d'alimentation de la colonne de 0,3 ml/s et à température ambiante d'environ 20 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V-5) :

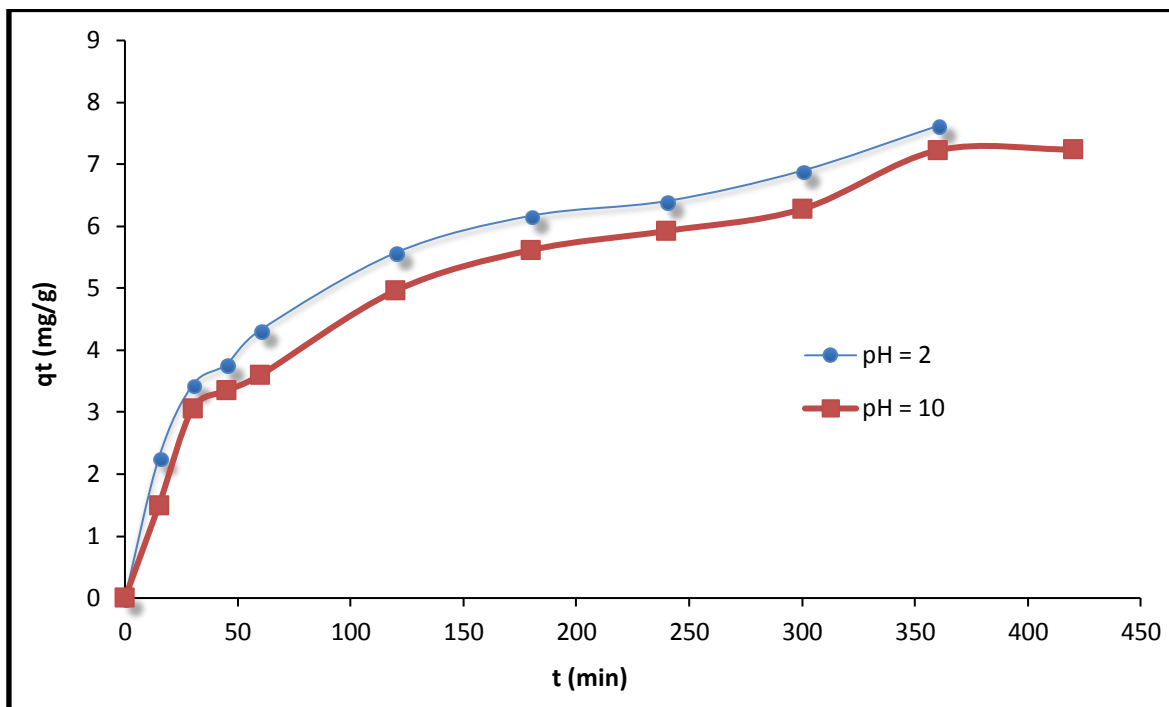


Figure (V-5) : Evolution de la quantité adsorbée du rouge cibacrone par la résine en fonction du temps de contact. C : 50mg/L ; m : 0,65g ; Q : 0,3 ml/s et T : 20°C.

La figure (V-5) montre trois étapes d'adsorption en fonction du temps. Dans la première la vitesse d'adsorption du colorant par la résine évolue rapidement pendant les 30 minutes, puis elle ralentit au cours du temps jusqu'à 360 min dans la deuxième étape, au-delà la vitesse est presque constante et atteint l'équilibre pendant la dernière étape.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption. Dans la deuxième étape la diminution de la vitesse d'adsorption est dû à la raréfaction des sites actifs et l'adsorption s'effectue par l'occupation des sites encore vacants. Au cours de la dernière étape les sites actifs de l'adsorbant se saturent et l'équilibre est atteint.

La figure (V-5) montre aussi que la quantité adsorbée est légèrement importante au milieu acide (pH =2) qu'en milieu basique (pH =10).

V.2.2. Effet de la concentration initiale

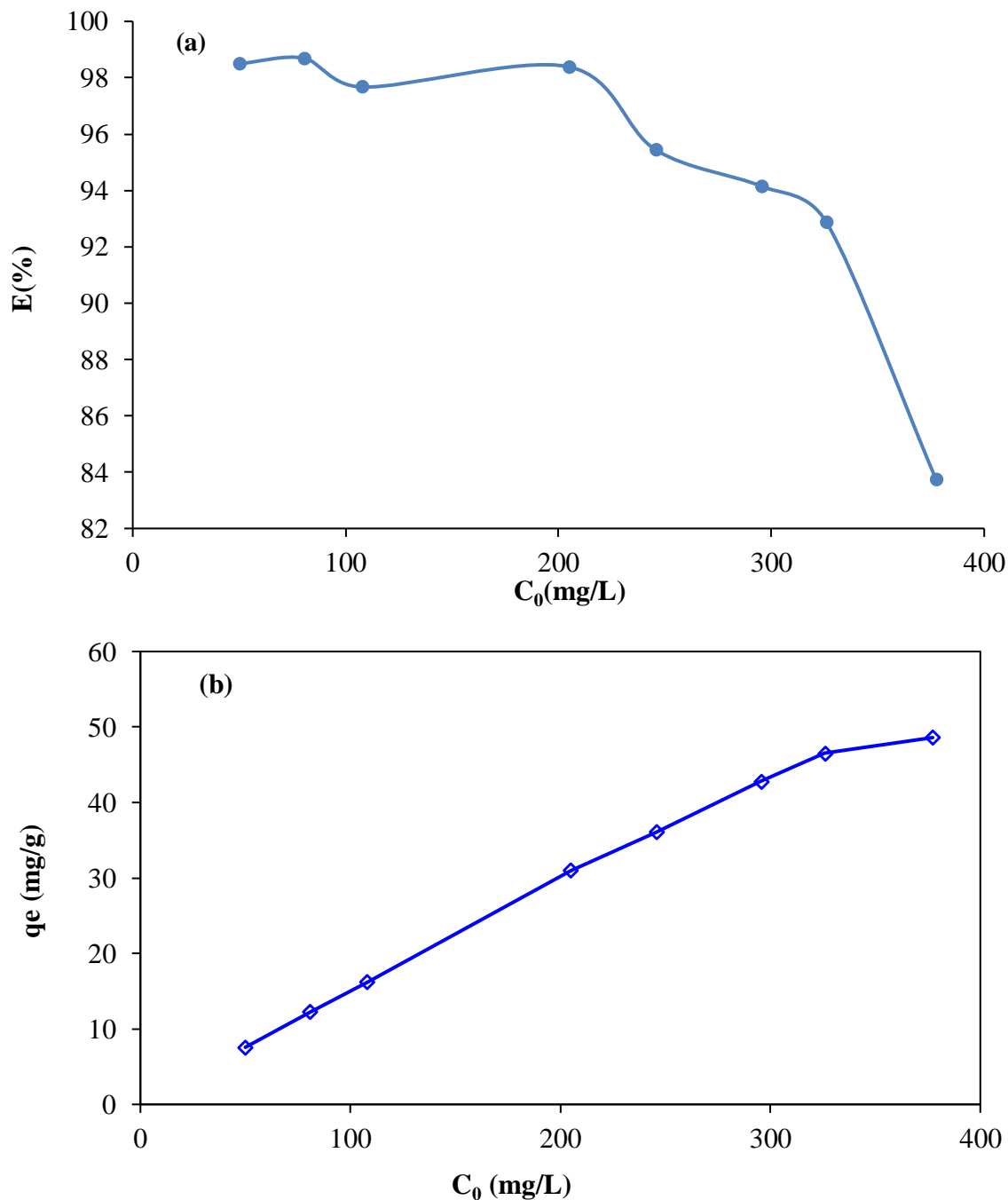


Figure (V-6) : Effet de la concentration initiale sur (a) l'efficacité (%) et (b) la capacité d'adsorption du rouge cibacrone par les résines.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale sur l'efficacité (%) et la capacité d'adsorption du rouge cibacrone par la résine, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales entre 50 et 400 mg/L.

En analysant les résultats obtenus (figure (V-6(b)), nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant jusqu'à 300 mg/L. Au-delà, la capacité d'adsorption a une tendance de stabilité et atteint 48,60 mg/g. Cette linéarité montre que le nombre de sites libres reste importante au cours de l'adsorption.

On remarque sur la figure (V-6 (a)) que l'efficacité est 100% jusqu'à la solution de 200 mg/L, c'est-à-dire que la résine adsorbe tout le colorant, au-delà l'efficacité diminue, et cette diminution est liée à l'occupation des sites actifs.

V.3. Modélisation du procédé d'adsorption du colorant rouge cibacrone sur la résine par la méthode des plans d'expérience

Les résultats de la conception expérimentale ont été analysés en utilisant le logiciel minitab17, en introduisant les valeurs minimal et maximale des facteurs à étudier, qui nous permet d'obtenir la matrice des essais et trouvé les coefficients du modèle par régression décrivant les deux réponses q_e et E. ces résultats sont représentés sur les tableaux (V-6), (V-7) et (V-8).

Tableau (V-3) : Matrice des essais avec les valeurs expérimentales et les valeurs des réponses prédites.

pH	C	T	M	E	q_e	Valeurs prédite (E)	Valeurs prédite (q_e)	Résidus (E)	Résidus (q_e)
1	1	1	1	98,310	4,477	98,664	4,635	-1,992	-1,579
0	0	0	0	95,035	3,032	95,223	3,681	-0,132	-0,809
1	1	-1	-1	95,100	7,521	95,454	7,680	-1,992	-1,579
1	-1	1	-1	97,945	1,525	98,299	1,683	-1,992	-1,579
1	1	-1	1	99,543	3,766	99,897	3,924	-1,992	-1,579
-1	-1	1	1	94,829	1,376	95,182	1,534	-1,992	-1,579
0	0	0	0	96,736	4,554	95,223	3,681	1,064	1,086
-1	-1	1	-1	91,219	1,709	91,573	1,867	-1,992	-1,579
-1	-1	-1	-1	94,650	2,849	95,004	3,007	-1,992	-1,579
-1	1	1	-1	98,499	7,561	98,853	7,720	-1,992	-1,579
-1	1	-1	-1	75,864	6,260	76,218	6,418	-1,992	-1,579
-1	1	1	1	98,384	3,890	98,738	4,048	-1,992	-1,579
0	0	0	0	96,686	4,550	95,223	3,681	1,029	1,082
1	-1	1	1	99,832	0,609	100,186	0,768	-1,992	-1,579
0	0	0	0	96,623	4,402	95,223	3,681	0,985	0,897

0	0	0	0	96,697	4,405	95,223	3,681	1,037	0,901
1	1	1	-1	97,775	6,940	98,129	7,099	-1,992	-1,579
1	-1	-1	-1	100,000	1,314	100,354	1,472	-1,992	-1,579
-1	1	-1	1	84,208	3,584	84,562	3,743	-1,992	-1,579
-1	-1	-1	1	91,741	2,277	92,095	2,435	-1,992	-1,579
1	-1	-1	1	100,000	0,712	100,354	0,870	-1,992	-1,579

Tableau (V-4) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse E.

Terme	Effet	Coefficient	T-Valeur	P-Valeur
Constante		95,223	299,65	0,000
pH	7,389	3,695	10,15	0,000
C	-2,816	-1,408	-3,87	0,012
T	4,461	2,230	6,13	0,002
m	1,974	0,987	2,71	0,042
pH*C	1,054	0,527	1,45	0,207
pH*T	-4,656	-2,328	-6,39	0,001
pH*m	-0,258	-0,129	-0,35	0,738
C*T	5,102	2,551	7,01	0,001
C*m	1,327	0,664	1,82	0,128
T*m	-0,495	-0,247	-0,68	0,527
pH*C*T	-4,186	-2,093	-5,75	0,002
pH*C*m	-0,555	-0,277	-0,76	0,481
pH*T*m	-0,010	-0,005	-0,01	0,990
C*T*m	-2,597	-1,298	-3,57	0,016
pH*C*T*m	1,148	0,574	1,58	0,176

Les coefficients de corrélation obtenus ont des valeurs de $R^2 = 98,40 \%$ et $R^2_{\text{corrigé}} 93,60 \%$.

Tableau (V-5) : Estimation des coefficients par régression pour la réponse q.

Terme	Effet	Coefficient	T-Valeur	P-Valeur
Constante		3,682	20,52	0,000
pH	-0,330	-0,165	-0,80	0,458
C	3,954	1,977	9,62	0,000
T	-0,024	-0,012	-0,06	0,955
m	-1,874	-0,937	-4,56	0,006
pH*C	0,682	0,341	1,66	0,158
pH*T	0,084	0,042	0,20	0,846
pH*m	-0,061	-0,030	-0,15	0,889
C*T	0,459	0,229	1,12	0,315

C*m	-1,268	-0,634	-3,08	0,027
T*m	0,028	0,014	0,07	0,949
pH*C*T	-0,453	-0,227	- 1,10	0,320
pH*C*m	0,093	0,046	0,23	0,831
pH*T*m	0,217	0,108	0,53	0,620
C*T*m	0,046	0,023	0,11	0,915
pH*C*T*m	0,355	0,178	0,86	0,427

Les coefficients de corrélation obtenus ont des valeurs de $R^2 = 96,29\%$ et $R^2_{\text{corrigé}} = 85,16\%$.

V.3.1. Elaboration de l'équation des modèles

En substituant les coefficients de régression obtenus dans l'équation (V-1) par leurs valeurs numériques données dans les tableaux (V-4) et (V-5), nous obtenons les (V-1) et (V-2) décrivant l'efficacité d'adsorption E et la capacité d'adsorption q_e respectivement :

$$E = 95,223 + 3,695 \text{ pH} - 1,408 C + 2,230 T + 0,987 m + 0,527 \text{ pH} * C - 2,328 \text{ pH} * T - 0,129 \text{ pH} * m + 2,551 C * T + 0,664 C * m - 0,247 T * m - 2,093 \text{ pH} * C * T - 0,277 \text{ pH} * C * m - 0,005 \text{ pH} * T * m - 1,298 C * T * m + 0,574 \text{ pH} * C * T * m^2 \tag{V.1}$$

$$q = 3,682 - 0,165 \text{ pH} + 1,977 C - 0,012 T - 0,937 m + 0,341 \text{ pH} * C + 0,042 \text{ pH} * T - 0,030 \text{ pH} * m + 0,229 C * T - 0,634 C * m + 0,014 T * m - 0,227 \text{ pH} * C * T + 0,046 \text{ pH} * C * m + 0,108 \text{ pH} * T * m + 0,023 C * T * m + 0,178 \text{ pH} * C * T * m \tag{V.2}$$

Après l'analyse DOE de notre système on a déduit les paramètres qui ont un effet significatif sur l'équation de la régression en comparant P-valeur des effets principaux et les effets d'interactions de chaque facteur à la valeur 0,05. Ainsi, si P-valeur est inférieur à 0,05, on considère que le coefficient est potentiellement significatif, et si la valeur P-valeur est supérieur à 0,05, cela indique que le coefficient du modèle n'est pas significatif [72].

Les différents coefficients significatifs et non significatif sont représentés dans le tableau (V-6).

Tableau (V-6) : Coefficients significatifs et non significatifs obtenus après l’analyse DOE et comparaison des valeurs P-Valeur.

Coefficients significatif		Coefficients non significatif	
E	q _e	E	q _e
a ₀ , a ₁ , a ₂ , a ₃ , a ₄ , a ₁₃ , a ₂₃ , a ₁₂₃ , a ₂₃₄	a ₀ , a ₂ , a ₄ , a ₂₄	a ₁₂ , a ₁₄ , a ₂₄ , a ₃₄ , a ₁₂₄ , a ₁₃₄ , a ₁₂₃₄	a ₁ , a ₃ , a ₁₂ , a ₁₃ , a ₁₄ , a ₂₃ , a ₃₄ , a ₁₂₃ , a ₁₂₄ , a ₁₃₄ , a ₂₃₄ , a ₁₂₃₄

De plus, certains coefficients dans les équations (V.1) et (V.2) sont négligeables, les formes empiriques finales du modèle pour les deux réponses deviennent

$$\hat{E} = 95,223 + 3,695 \text{ pH} - 1,408 \text{ C} + 2,230 \text{ T} + 0,987 \text{ m} - 2,328 \text{ pH}*\text{T} + 2,551 \text{ C}*\text{T} - 2,093 \text{ pH}*\text{C}*\text{T} - 0,005 \text{ pH}*\text{T}*m - 1,298 \text{ C}*\text{T}*m \tag{V.3}$$

$$\hat{q} = 3,682 + 1,977 \text{ C} - 0,937 \text{ m} - 0,634 \text{ C}*m \tag{V.4}$$

Les résultats du tableau (V-3) permettent de juger de manière plus précise la qualité de l’ajustement réalisé. La comparaison entre les colonnes V_{exp} (réponses mesurées) et V_{cal} (réponses prédites par le modèle) confirme que l’ajustement est de bonne qualité, et les valeurs ajustées (prédites) sont comprises dans les intervalles de confiance (IC) respectifs, ce qui valide le modèle du plan d’expérience avec des coefficients de régression linéaire R² de 98,40 % et 96,29 % pour les réponses E et q_e respectivement. [7]

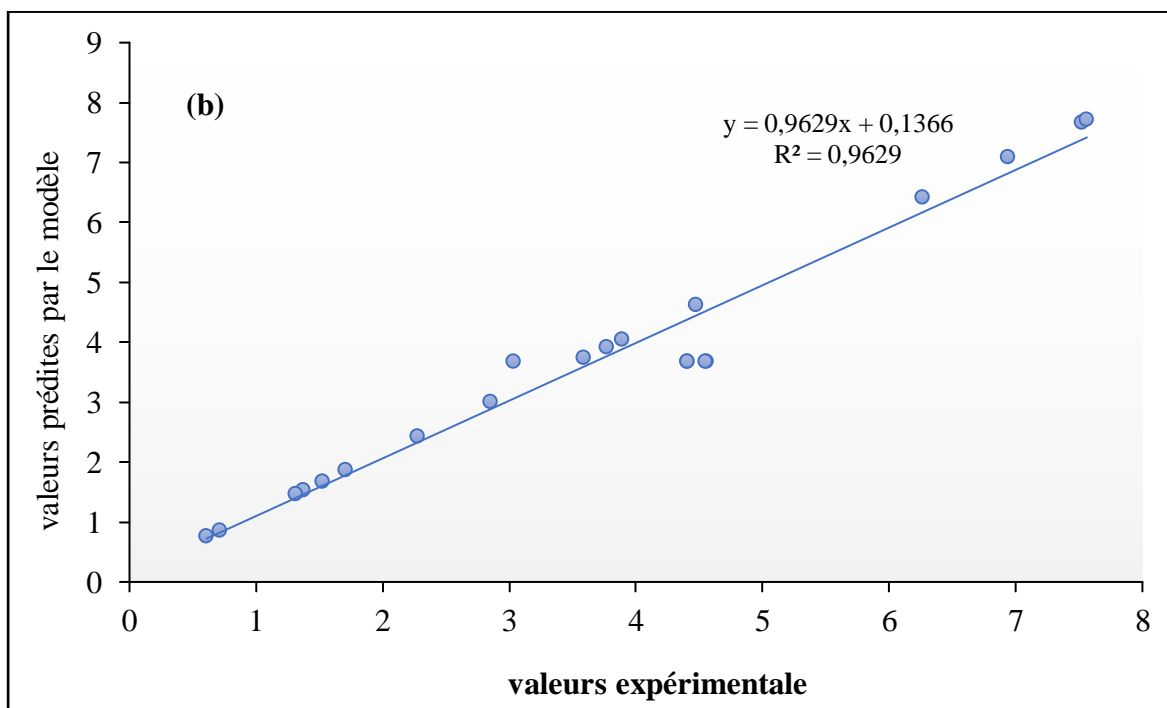
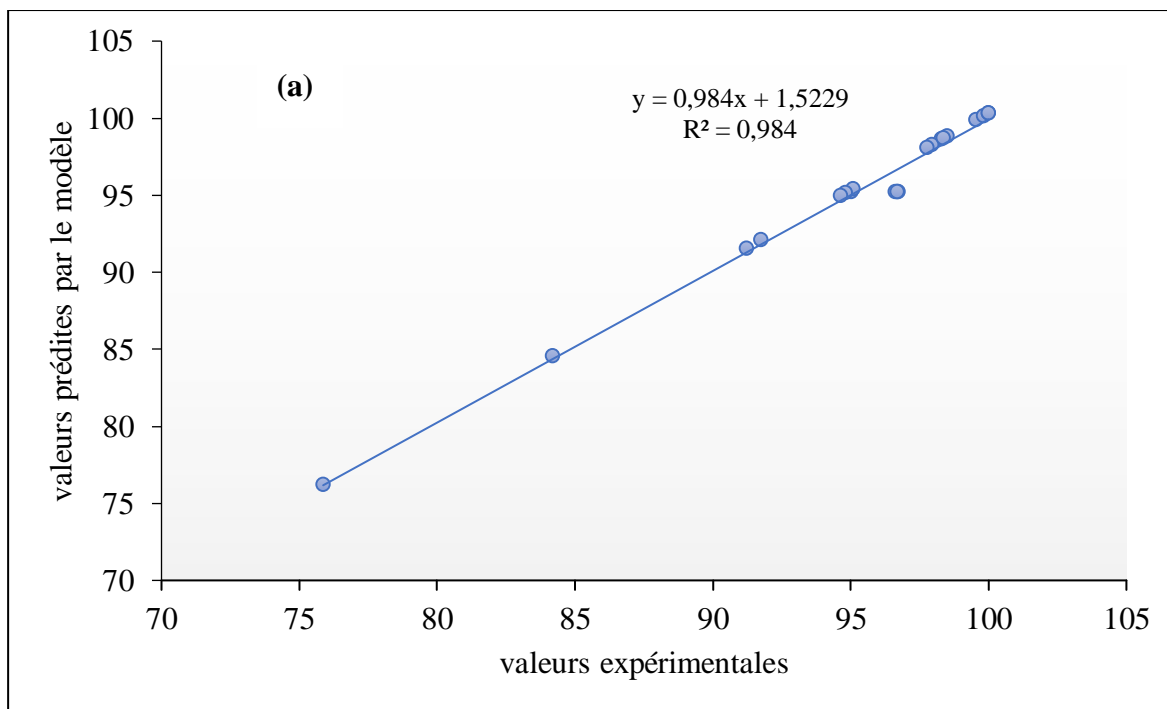


Figure (V-7) : Diagramme des valeurs prédites en fonction de celles obtenues expérimentalement. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la capacité d'adsorption.

La figure (V-7) illustre ces résultats, en traçant les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales, nous remarquons une loi linéaire des équations ; $y=0,984x+ 1,5229$ et

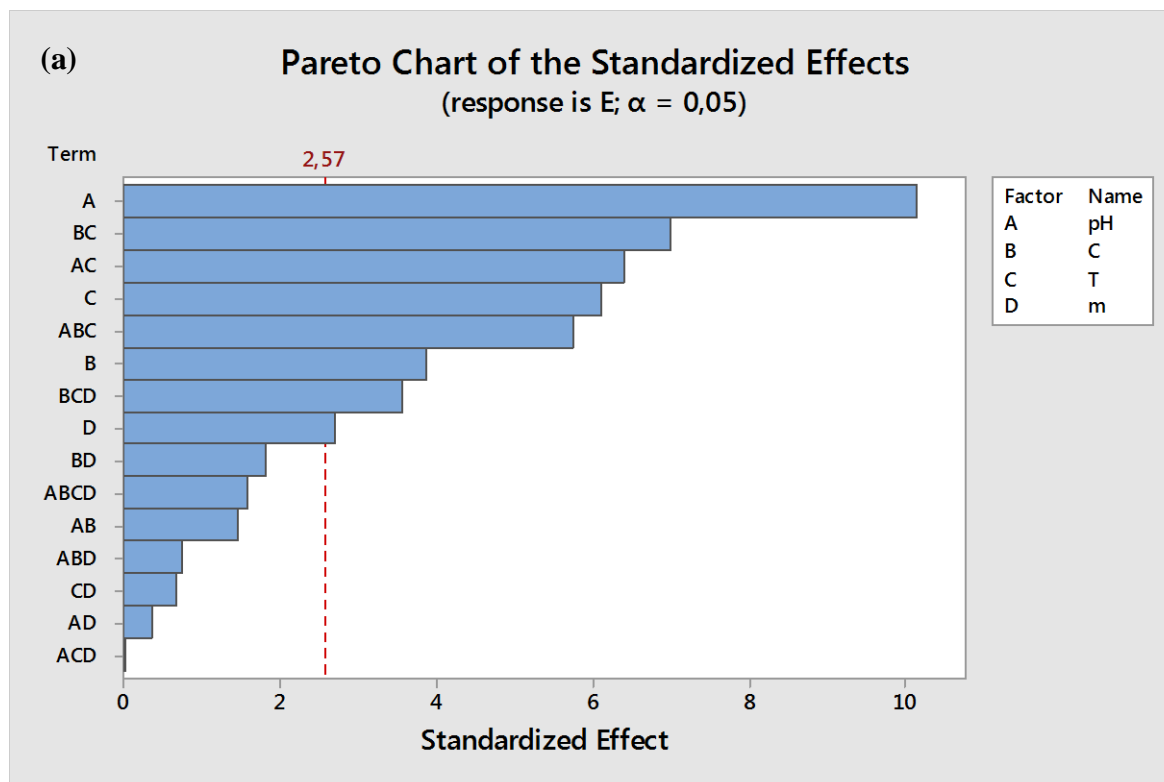
$y=0,9629x+0,1366$ avec des coefficients de régression égale à 0.984 et 0.9629 pour l'efficacité E et la capacité d'adsorption q_e respectivement. Les pentes égales à 0.984 et 0.9629 très proche de 1, ce qui montre aussi que les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites sont non significatifs.

V.3.2. Analyse des modèles et exploitation

V.3.2.1. Effet des paramètres

Le diagramme de Pareto est un champ utile pour identifier les facteurs les plus importants. L'analyse de la figure (V-8 (a)) montre que le pH de la solution est le facteur le plus influent sur l'efficacité d'adsorption. La température et la concentration de la solution ont un effet important par contre la masse des résines à un faible effet.

Sur la figure (V-8 (b)), on peut voir aussi que le facteur le plus influent sur la quantité adsorbée est la concentration du colorant. La masse des résines a un effet important par contre le pH et la température ont un faible effet sur la réponse.



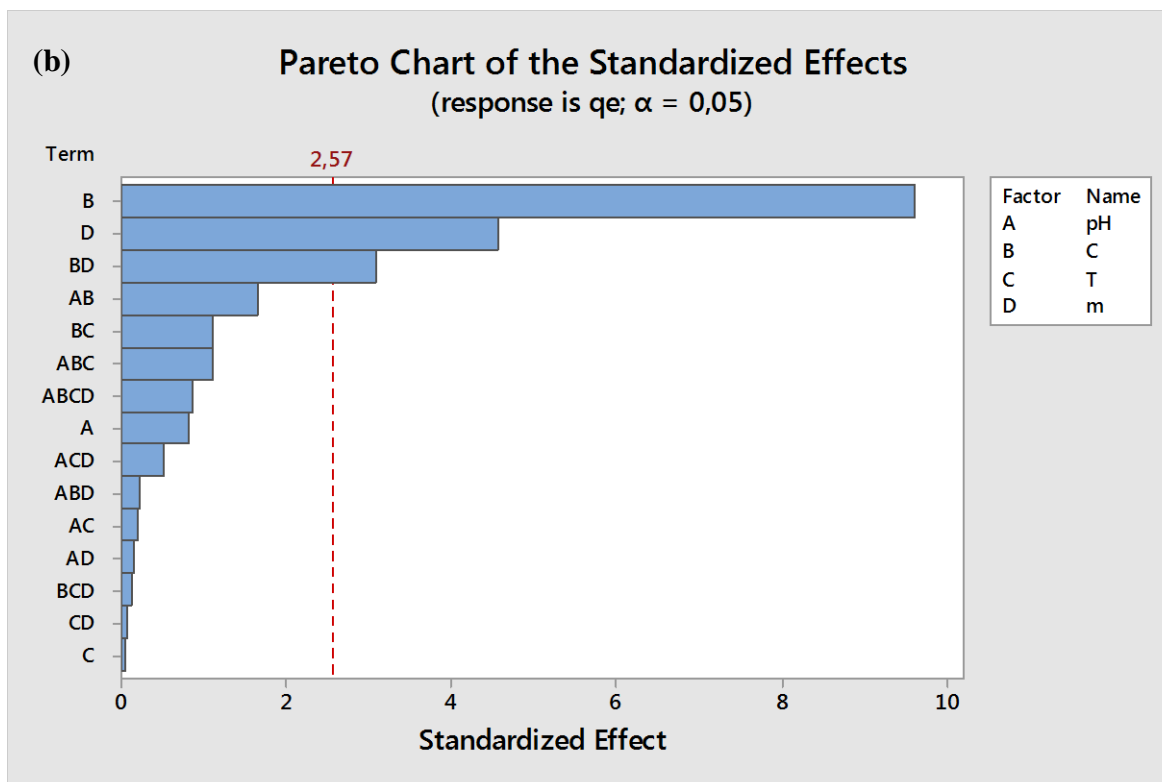


Figure (V-8) : Diagramme de l'effet de Pareto chart. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.

V.3.2.2. Analyse de la variance

D'après l'analyse de la figure (V-9 (a)) et les coefficients de l'équation (V.3), on peut déduire que le pH (A) de la solution de rouge cibacrone est la variable la plus importante sur l'efficacité d'adsorption du colorant puisque ; son coefficient est le plus grand. Le signe positif de ce coefficient (3,695) signifie que l'élimination des colorants est favorisée à des valeurs élevées de pH. L'augmentation de la valeur de pH de 2 à 10 induit une augmentation de l'efficacité d'adsorption de 91,5281% à 98,9172%. La température (C) a également un effet positif sur l'efficacité d'adsorption. Une augmentation de température de 20°C à 50 °C a entraîné une augmentation de 92,9923% à 97.4530% de l'efficacité d'adsorption du colorant. Pour la masse de la résine (D), son augmentation de 0,65 à 1,3 mg entraîne une augmentation de 94.2355 % à 96,2098 % de l'efficacité d'adsorption. Par contre, une augmentation de la concentration du colorant (B) de 10mg à 50mg/l, engendre une diminution de l'efficacité d'adsorption de 96,6308% à 93,8144 %. Donc on peut dire que le pH, la température et la masse ont un effet positif sur l'efficacité d'adsorption du colorant. Par contre la concentration du colorant a un effet négatif.

De la même façon, en analysant la figure (V-9 (b)) et l'équation (V.4), on peut déduire que le seul facteur qui a un effet positif sur la quantité adsorbée est la concentration (B). La masse de la résine et le pH de la solution ont un effet négatif. Par contre, la température n'a aucun effet sur la quantité adsorbée du colorant.

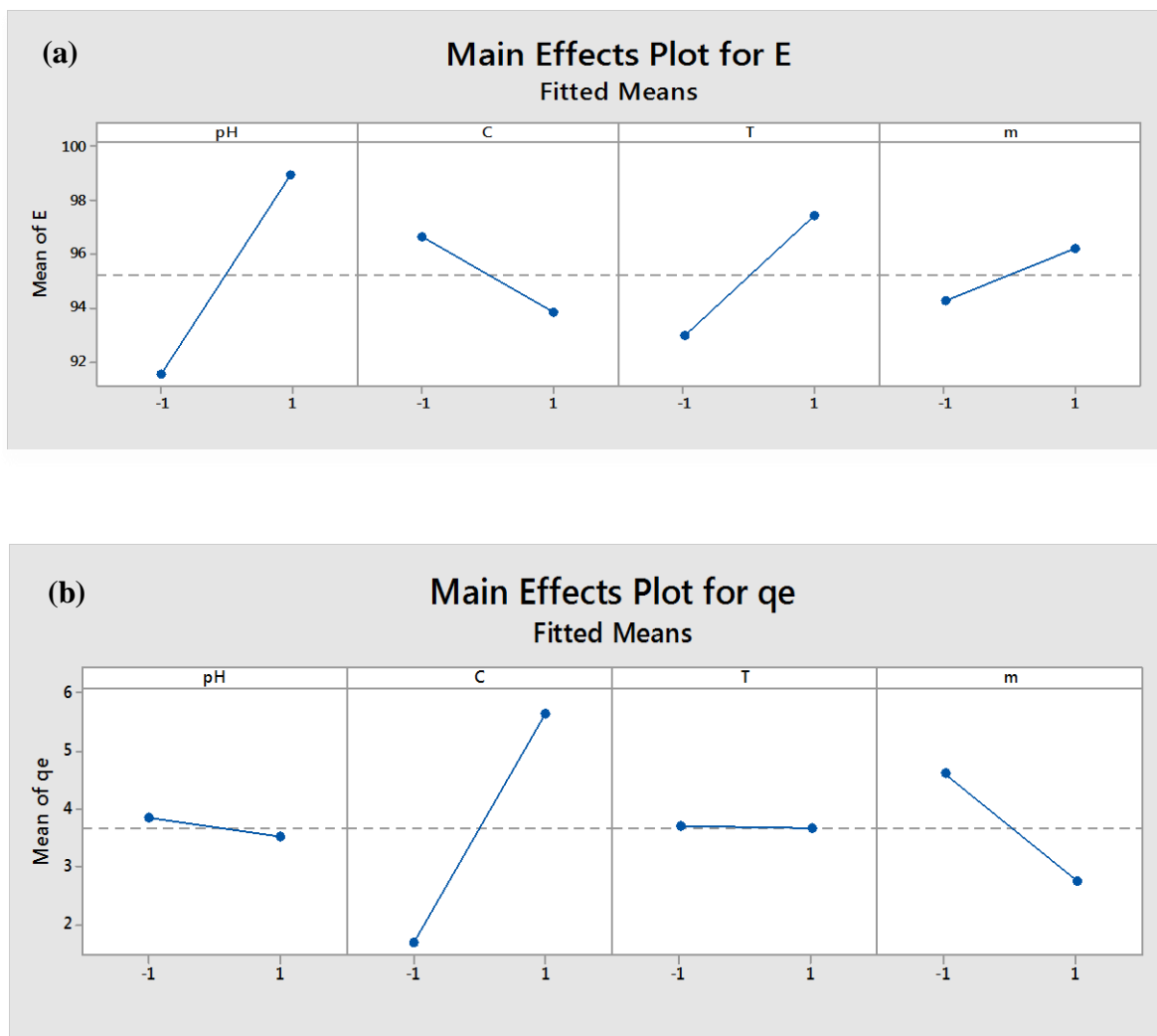


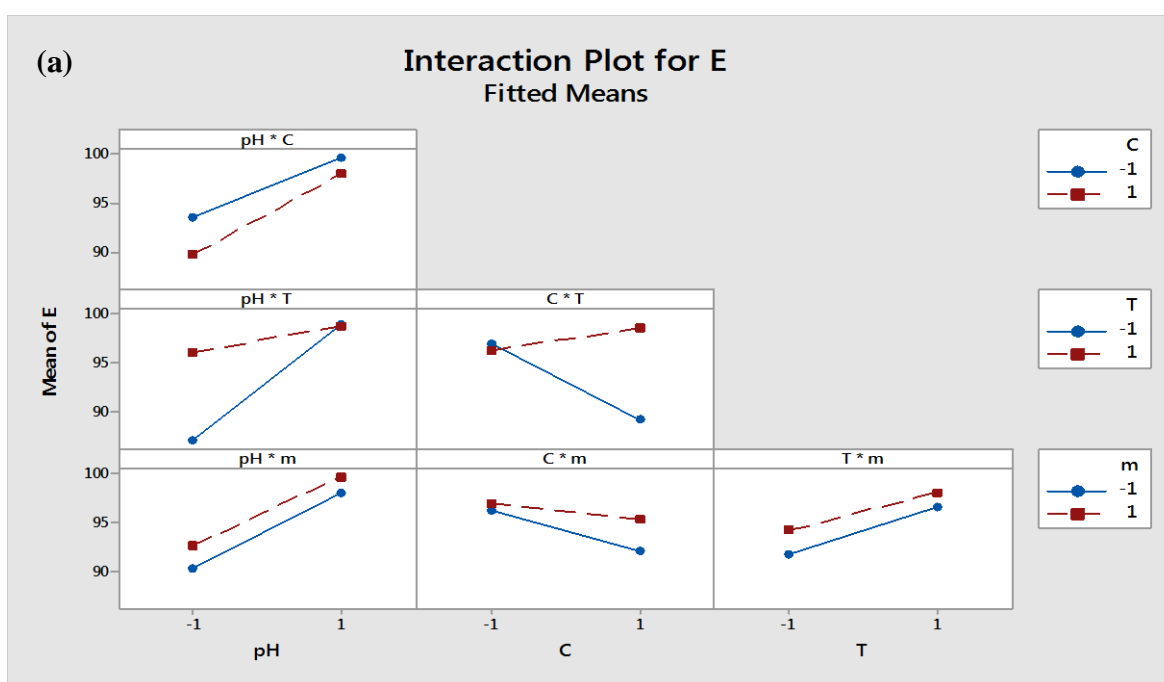
Figure (V-9) : Les effets individuels des paramètres. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.

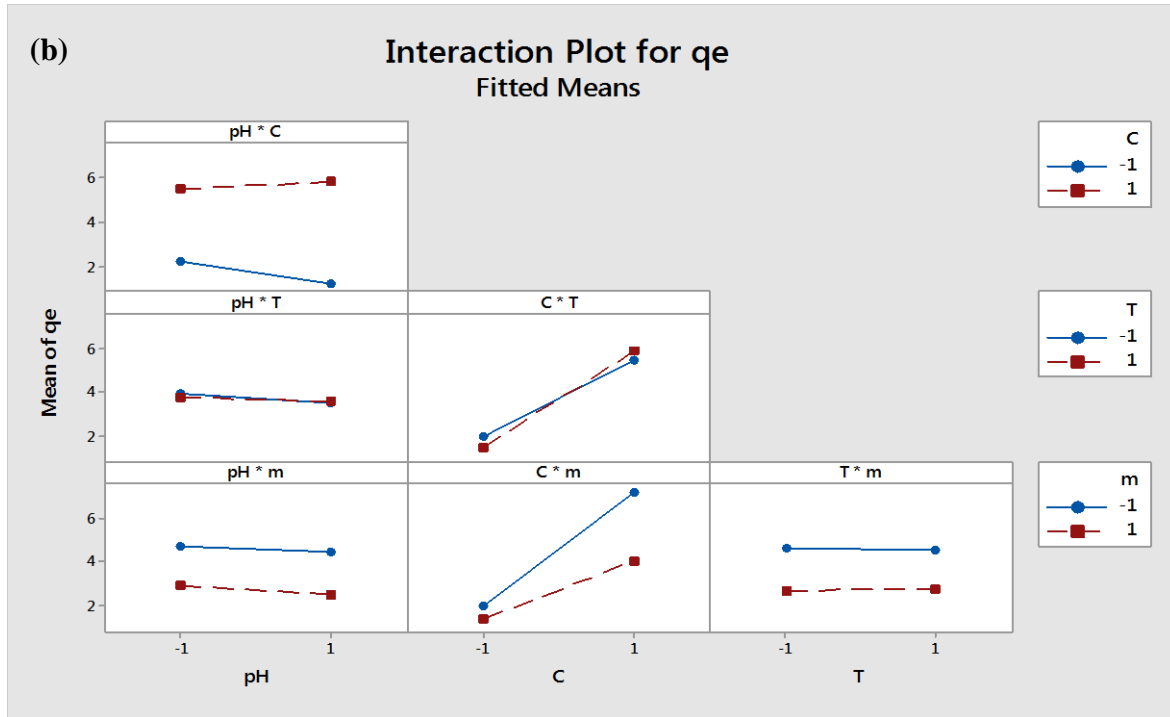
V.3.2.3. Effets des interactions

L'effet des interactions est relatif à l'influence combinée des deux paramètres en question. Certaines interactions ont un effet positif et d'autres un effet négatif sur le déroulement du processus.

La figure (V-10) représente l'effet d'interaction entre les différents paramètres à deux niveaux -1 et +1 par rapport à l'efficacité d'adsorption E et la quantité adsorbée q_e . Leur disposition d'après la figure (V-10 (a)) montre que les interactions qui sont significatives (forte interaction) sont : pH*T, C*T. D'autre part, les interactions pH*C, pH*m, C*m et T*m sont non significatives (faible interactions).

La disposition des interactions des paramètres d'après la figure (V-10 (b)) montre que les interactions qui sont significatives sont : pH*T et C*T. D'autre part, les interactions : pH*C, pH*m, C*m T*m sont non significatives.





La figure (V-10) : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres. (a) l'efficacité d'adsorption et (b) la quantité adsorbée.

V.3.3. Analyse et interprétation des réponses

V.3.3.1. Surface de réponse

Le tracé des surfaces de réponses figures (V-11) et (V-12), permettent de visualiser l'optimum de la réponse. La figure (V-11) représente les surfaces de réponse où l'efficacité d'adsorption est maximale pour les interaction C-m, C-T, pH-T, T-m, pH-m et faible pour l'interaction pH-C. La figure (V-12) représente les surfaces de réponse où la quantité adsorbée est maximale pour les interaction pH-C, pH-T, C-T, T-m, et faible pour pH-m, C-m.

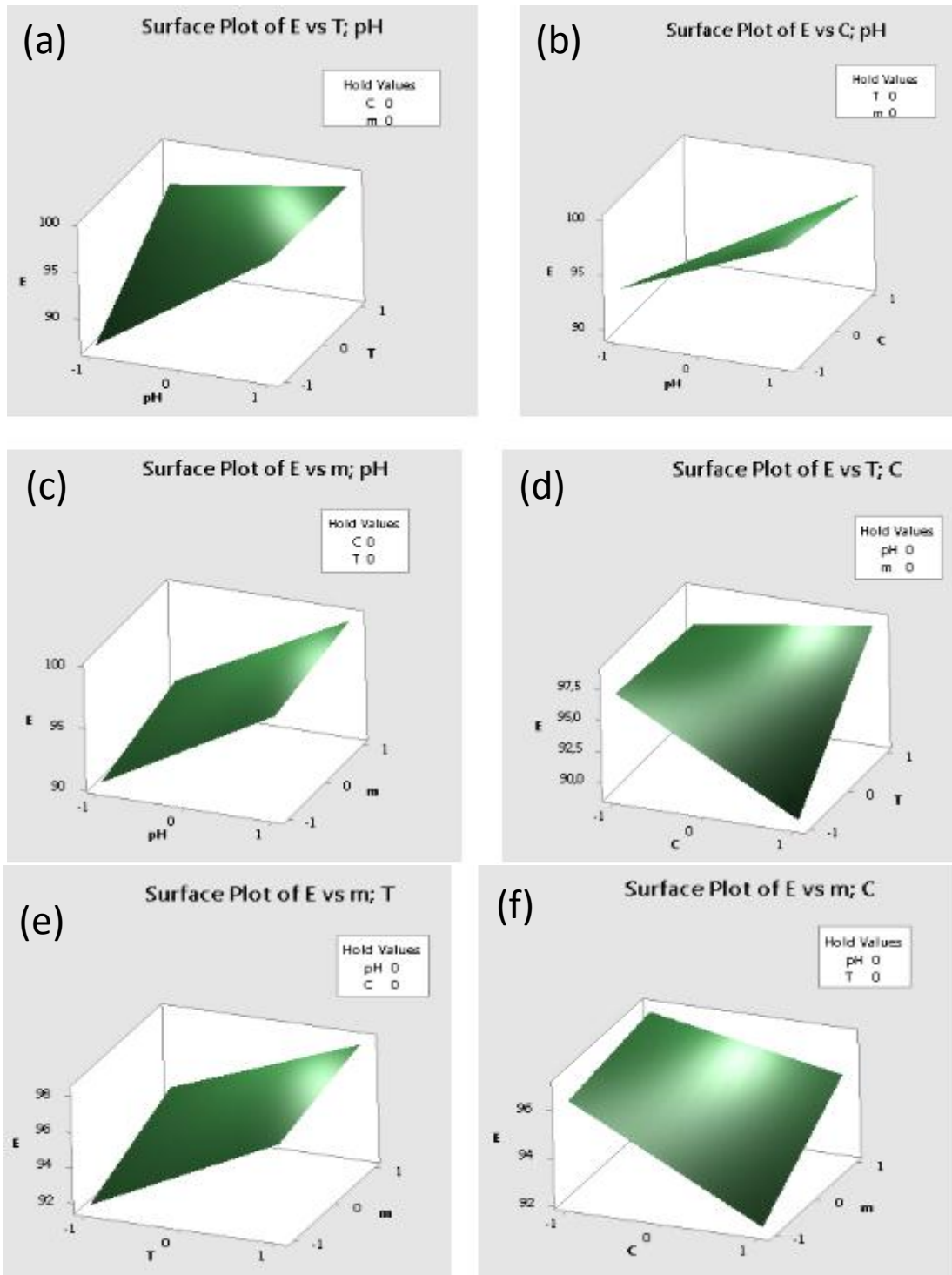


Figure (V-11) :La surface de réponse de l'efficacité d'adsorption

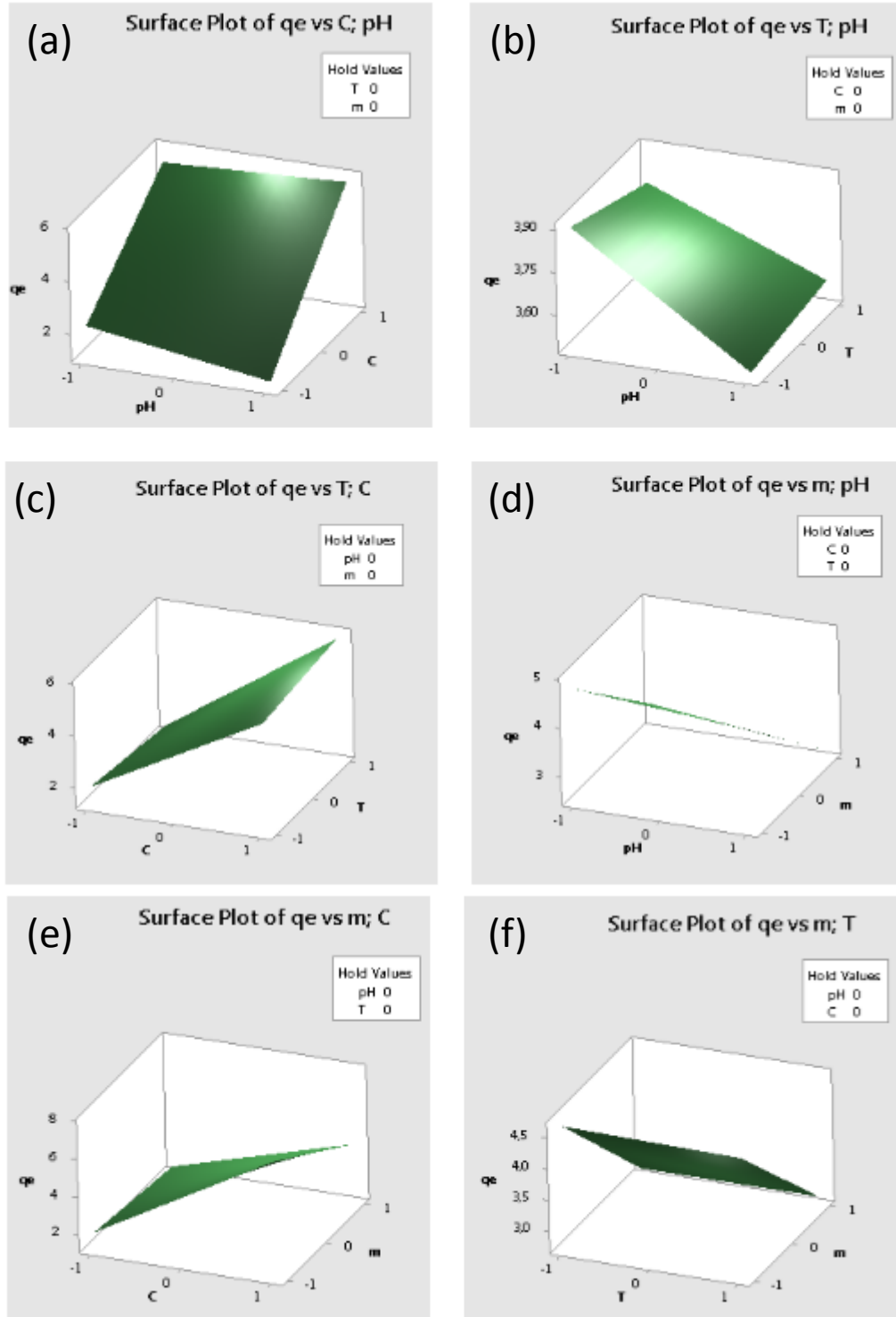


Figure (V-12) :La surface de réponse de la quantité adsorbée.

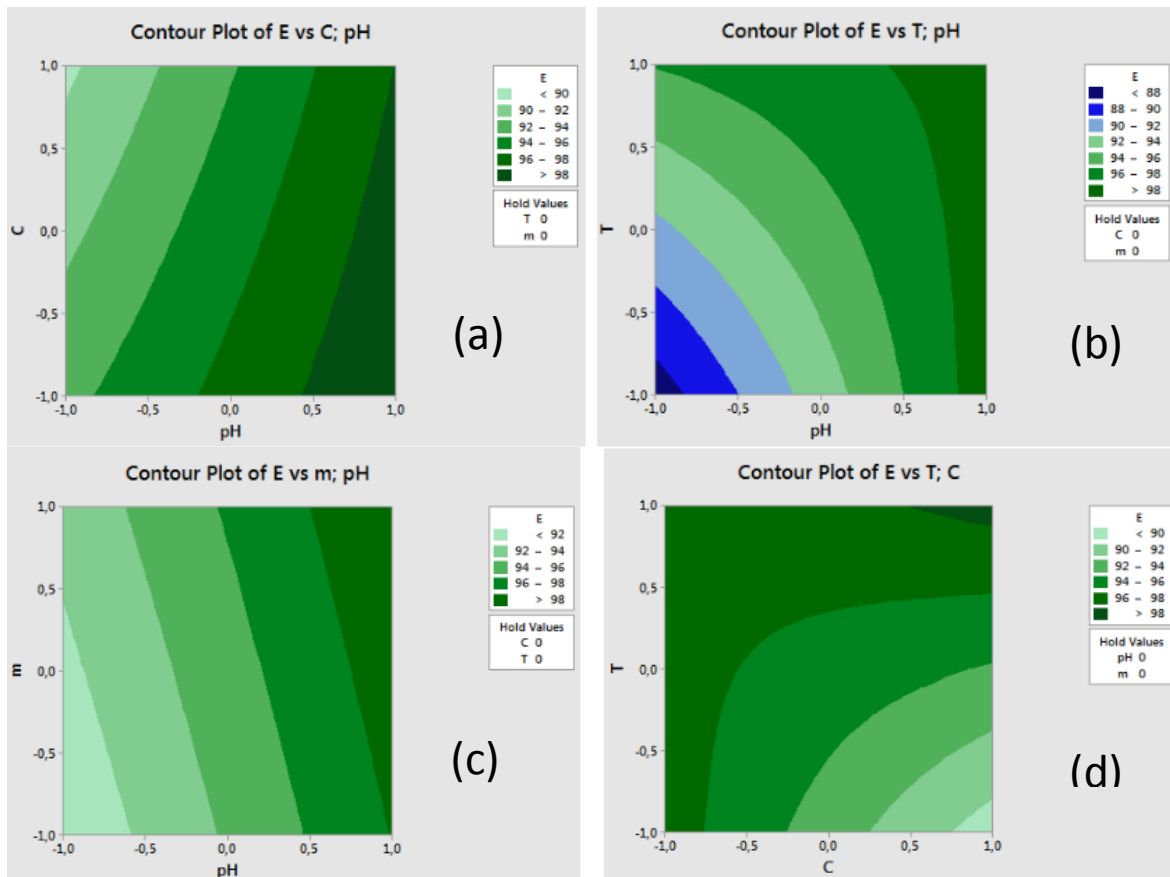
V.3.3.2. Découpe de réponse

L'équation du modèle nous a permis de tracer les plans de contour pour mieux voir l'effet des différents paramètres sur l'efficacité d'adsorption. Les courbes d'iso-réponse, dessinées dans la région expérimentale, étaient utilisées pour interpréter les résultats. Les figures (V-13) et (V-14) montrent les courbes d'iso-réponse. Dans toutes les figures (a-f), l'effet combiné de deux facteurs est étudié sur la réponse.

On remarque sur les plans de contours (a, b, c, d et f) de la figure (V-13), que la meilleure efficacité d'adsorption 98 % est obtenue lorsque on travaille avec :

- Valeurs maximales de la température et de concentration(d) ; température et masse(f) ;
- Valeurs élevées de pH et de température (b) ;
- Valeurs élevées de masse avec une valeur maximale de pH(c) ;
- Valeurs élevées de pH et concentration de faibles valeurs(a) ;

La figure (V-13 (e)) montre que l'efficacité d'adsorption du colorant est meilleure plus de 96% quand la concentration de la solution est faible et la masse de la résine est élevée.



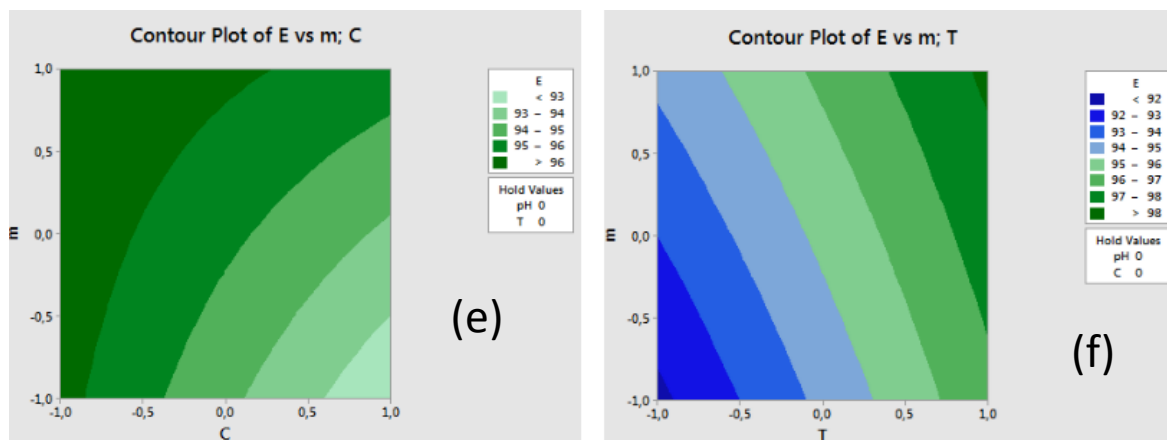


Figure (V-13) : Surface de découpe de l'efficacité d'adsorption.

Sur les plans de contours (a) de la figure (V-14), on remarque que, le pH n'a pas d'effet sur la quantité de colorant adsorbée lorsqu'on change la concentration de la solution. La figure (V-10 (b)) montre que la quantité adsorbée de colorant est plus de 3,9 mg/g quand le pH et la température sont faibles.

La figure (V-10) montre que la quantité adsorbée de colorant est supérieure à 4,5 mg/g, à des faibles valeurs de pH et de masse (c). On remarque sur le plan de contour (e), que la meilleure quantité adsorbée est obtenue lorsqu'on travaille avec des valeurs maximales de concentration et des valeurs minimales de masse. Sur les plans de contours (d) et (f), on remarque que la température n'a pas d'effet sur la quantité adsorbée lorsqu'on change la masse de la résine et la concentration de la solution.

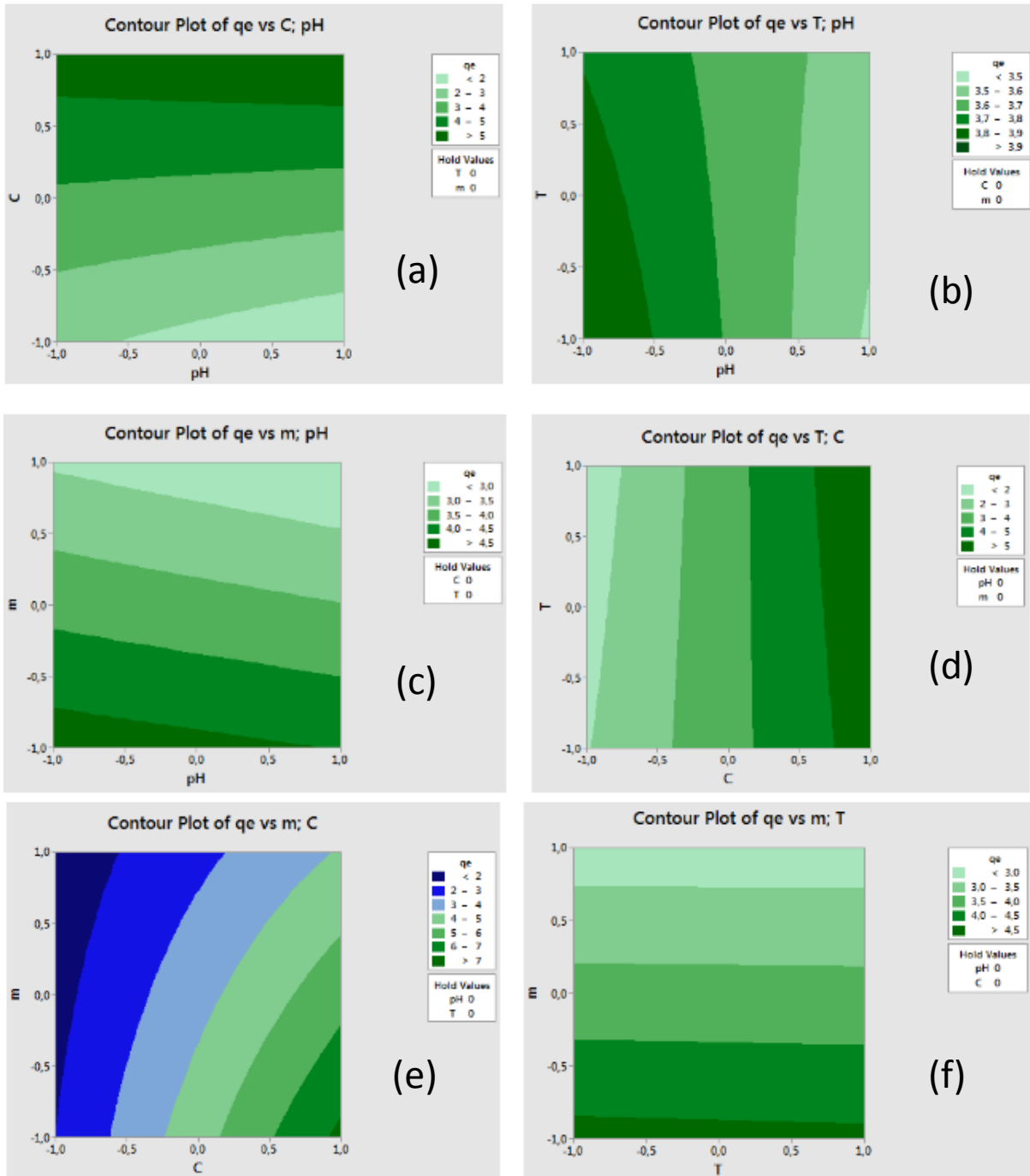


Figure (V-14) : Surface de découpe de la quantité adsorbée.

V.3.3.3. Optimisation des deux réponses simultanément

Dans cette partie il s'agit d'étudier l'optimisation de l'efficacité et la capacité d'adsorption simultanément. En effet nous souhaitons d'obtenir une efficacité proche de 100 % avec la plus grande capacité d'adsorption possible. Les conditions optimales obtenues

par le logiciel minitab17 sont représentés sur la figure (V-15). Les conditions optimales obtenues par Minitab17 en unités réduites sont : un pH de -1, une concentration de 1, une température de 1 et une masse de la résine de -1. Ces valeurs réduites correspondent à un pH de 2, une concentration de 50 mg/l, une température de 50 °C et une masse de la résine de 0,65 mg respectivement. L'efficacité d'adsorption et la quantité adsorbé prédit par le modèle pour ces conditions optimales est de 98,8531% et 7,7202 mg/g respectivement.

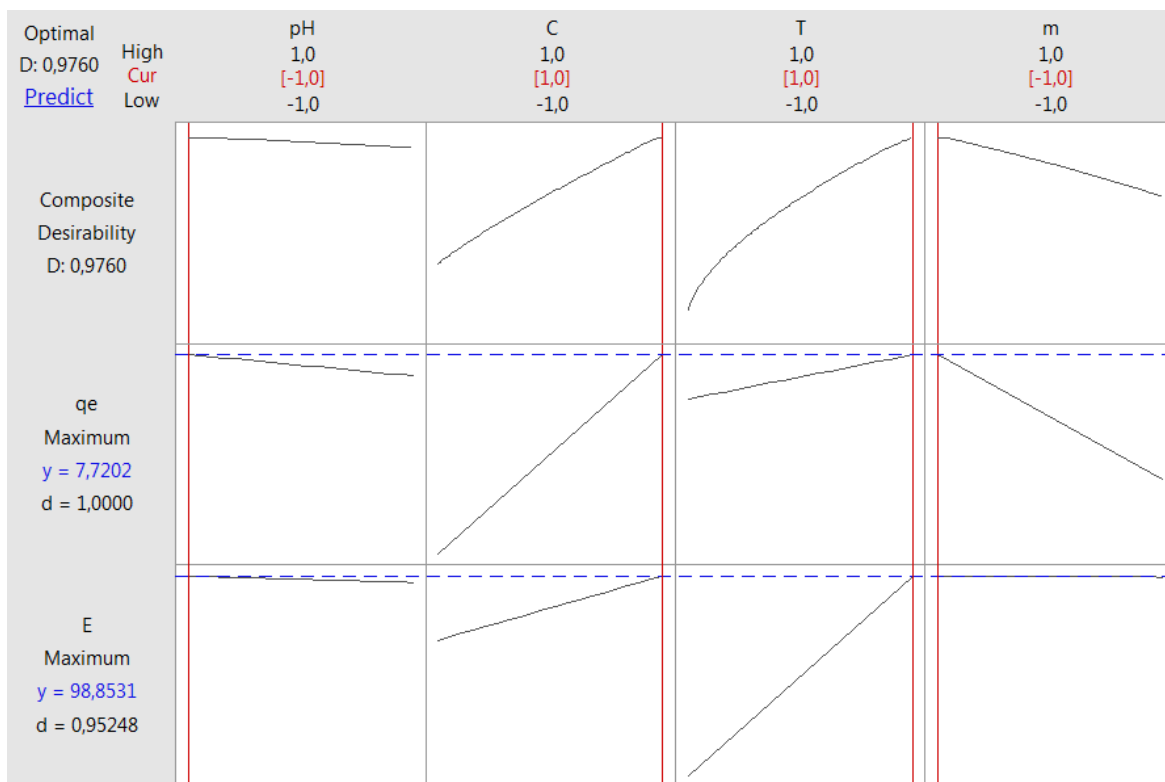


Figure (V-15) : Optimisation des paramètres expérimentaux pour les deux réponses E et q_e simultanément.

V.4. Modélisation de la Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption l'évolution de la quantité adsorbée a été déterminée à intervalle de temps régulier. Ensuite, plusieurs modèles théoriques ont été utilisées pour décrire les résultats expérimentaux obtenus à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième ordre et le modèle de Wibber-Morris.

V.4.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre

La modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle pseudo-premier ordre est réalisé par le tracé de la forme linéaire de ce dernier ; $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V-16).

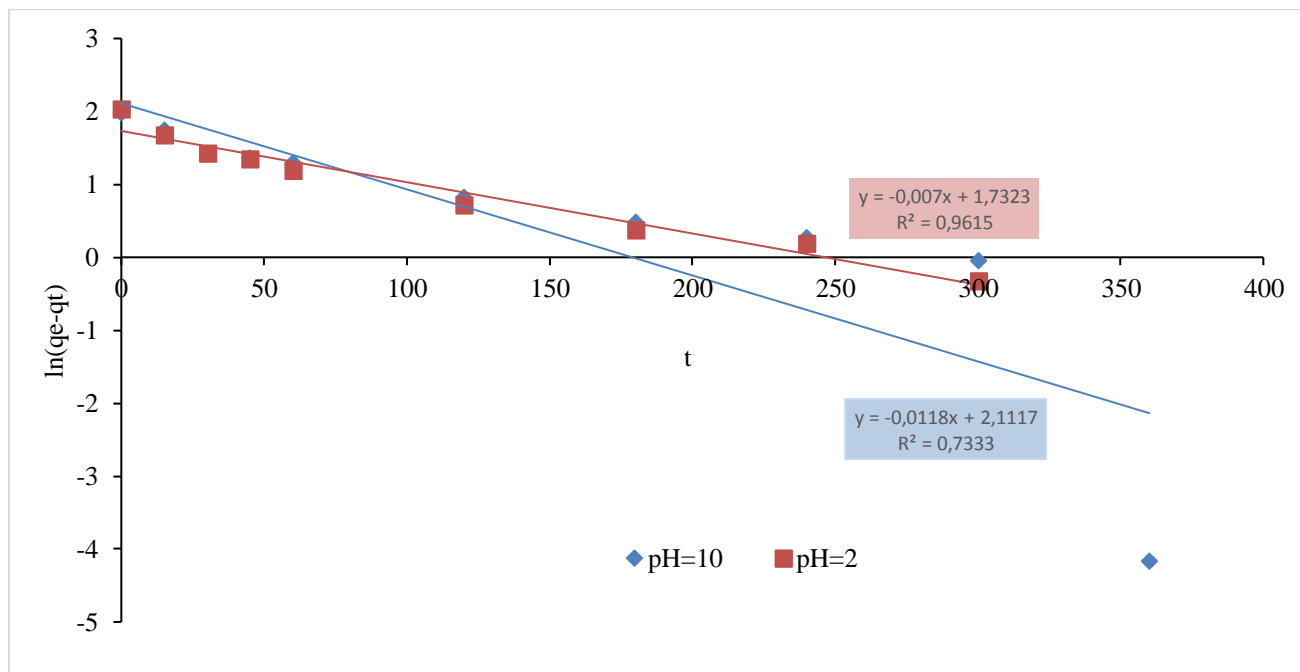


Figure (V-16) : Tracé du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du rouge cibacrone par les résines.

Les valeurs des constantes K et q_e sont déduites à partir de la pente et de l'intersection de la droite de chaque courbe avec l'axe des ordonnées. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (V-7).

Tableau (V-7) : Paramètres du modèle pseudo-premier ordre avec R^2 le coefficient de corrélation.

	Modèle pseudo-premier ordre	
	pH=2	pH=10
q_{e-exp} (mg/g)	7,6201	7,2399
K_1 (min^{-1})	0,0070	0,1180
q_{e-th}	5,6536	8,2621
R^2	0,9615	0,7333

On constate des valeurs des coefficients de corrélation R^2 de 0,7333 et 0,9615 pour des pH de 10 et 2 respectivement. Mais aussi les écarts entre les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre expérimentale ($q_{e\text{-exp}}$) et théorique ($q_{e\text{-th}}$) sont considérables. Cela indique que le modèle pseudo-premier ordre ne décrit pas la cinétique d'adsorption du rouge cibacrone par les résines.

V.4.2. La cinétique de pseudo-second ordre

La validité de l'équation du modèle pseudo-second ordre est testée en traçant t/q_t en fonction du temps. Les courbes de l'ajustement linéaire des données cinétique d'adsorption de rouge de cibacrone sont représentées sur la figure (V-17) et les constantes calculées sont regroupées dans le tableau (V-8).

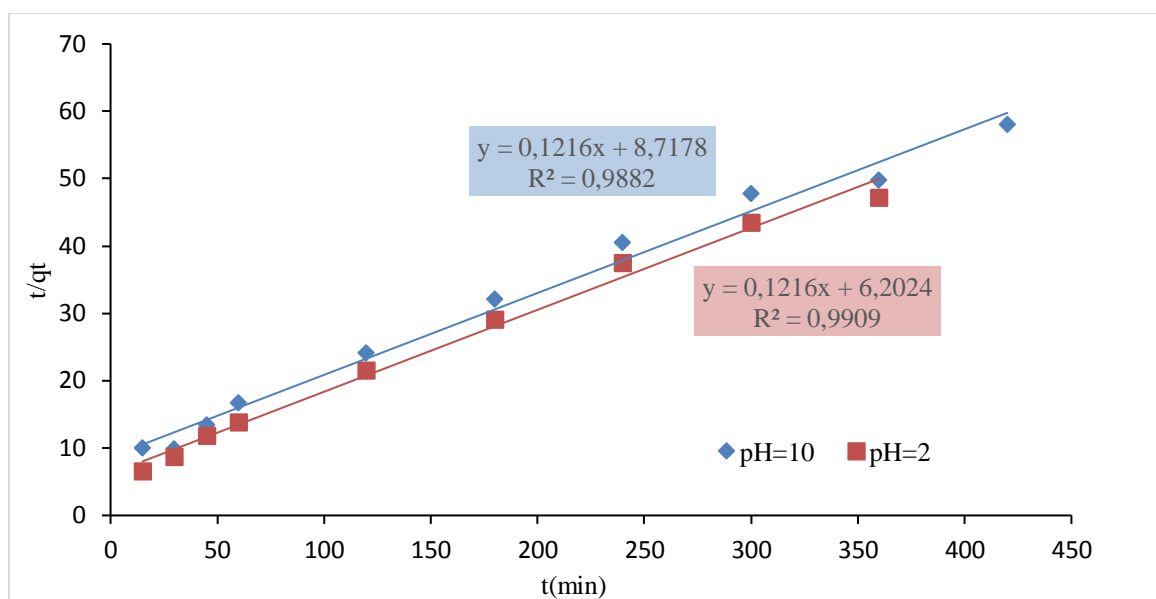


Figure (V-17): Tracé du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du rouge cibacrone par les résines.

Les droites de la figure (V-17) montrent une bonne linéarité, avec des bons coefficients de corrélation R^2 de 0,9909 et 0,9882 pour des pH de 10 et 2. On constate aussi une bonne concordance entre les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue expérimentalement et celle obtenue théoriquement. Cela indique que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption [73].

Tableau (V-8) : paramètres du modèle du second-ordre

	Colorant (rouge cibacrone)	
	pH=2	pH=10
$q_{e-exp}(mg/g)$	7.6201	7.2399
$K_2(min^{-1})$	0.0023	0.0016
q_{e-th}	8.2207	8.2263
R^2	0.9909	0.9882

V.4.3. La diffusion intra-particulaire

Le mécanisme d'adsorption a été étudié en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. L'équation de ce modèle a été déjà décrite précédemment dans le chapitre II, paragraphe (II.7.2.3).

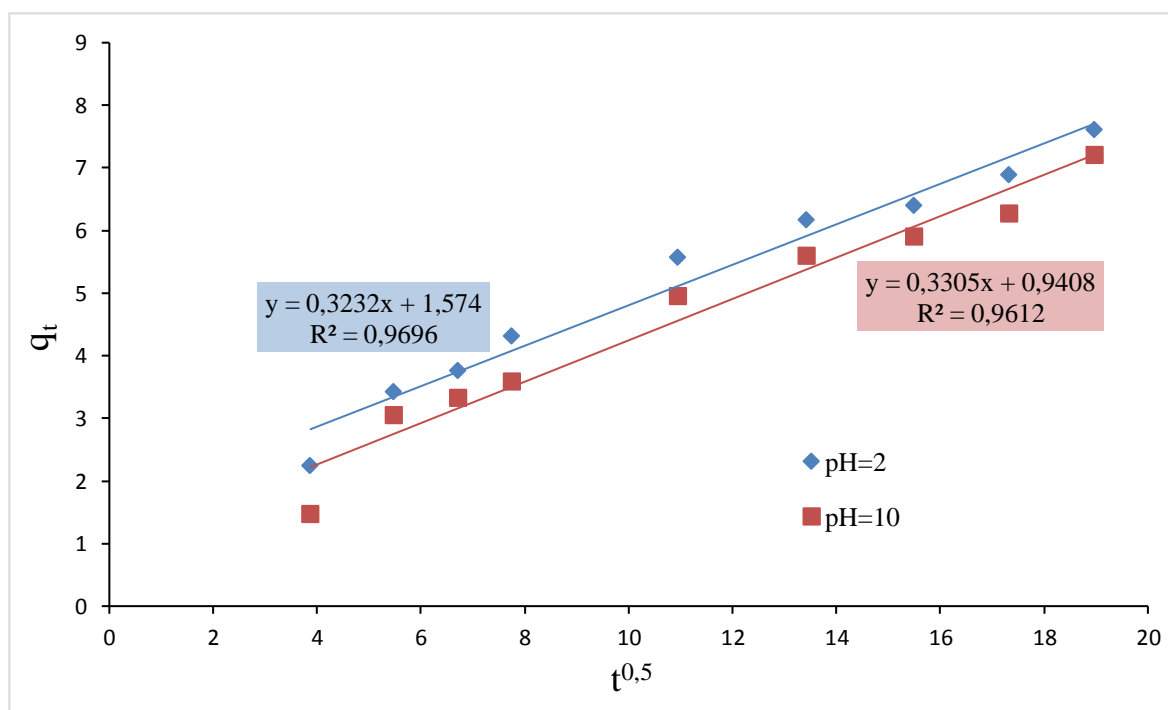


Figure (V-18) : Courbe du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du rouge cibacrone par les résines.

Les deux courbes du tracé de q_t en fonction de $t^{0,5}$ obtenus, sont des droites qui ne passent pas par l'origine indiquant, de ce fait, que la diffusion dans les pores n'est pas l'étape limitante. Les pentes et l'intersection à l'ordonnée de ces droites ont permis de déduire la

constante de diffusion **K** et l'influence de la diffusion externe décrit par **C**. Cette dernière donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Une valeur élevée de **C** correspond à un grand effet de la couche de diffusion.

Tableau (V-9) : Les valeurs du coefficient intercepte **C**, coefficient de diffusion K_D et R^2 pour différents pH.

	Paramètres		
	K	C	R ²
pH=2	0,323	1,574	96,96%
pH=10	0,330	0,940	96,12%

V.5. Modélisation d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du colorant par la résine de polystyrène divinyle benzène P (ST-DVB) ont été obtenues en portant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en étudiant la quantité adsorbée à l'équilibre ($t = 420$ min) pour différentes concentrations initiales de la solution du rouge cibacrone allant de 50 mg/l à 400 mg/l aux conditions optimales de pH (2), temps de contact (420 min), température (50 °C) et masse de résine (0.65 g). Les résultats obtenus sont représentés la figure (V-19).

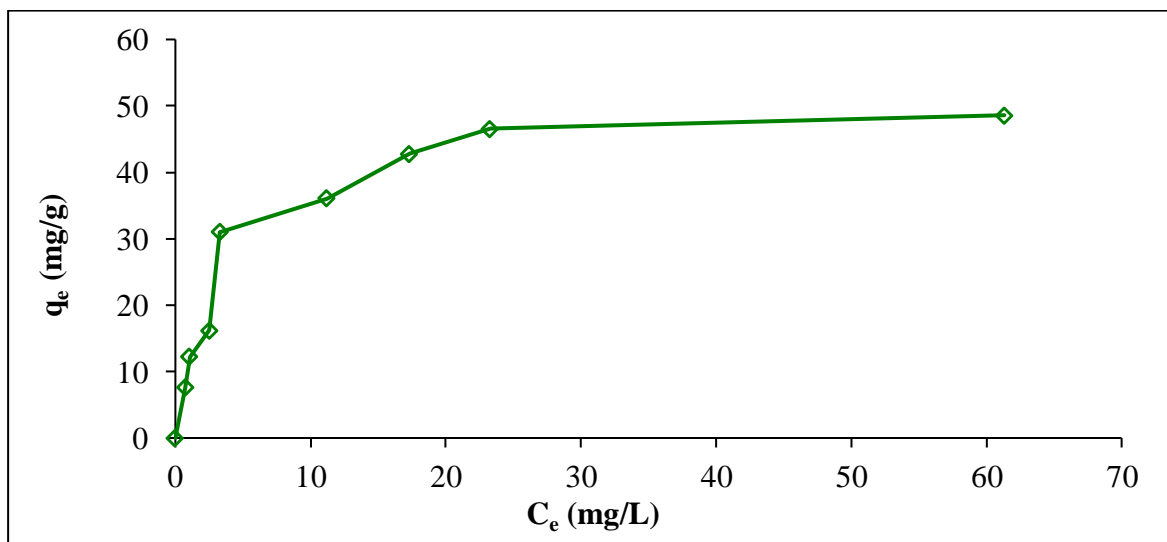


Figure (V-19) : Isotherme d'adsorption du rouge cibacrone sur la résine ($m : 0,65$ g, $Ph : 2$, $T : 50^\circ C$, $t : 420$ mn)

D'après la classification de Giles et al [47], l'isotherme d'adsorption du colorant sur la résine obtenue est de type L qui est le plus fréquent, Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

V.5.1. Étude de l'isotherme d'adsorption :

Plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Nos données expérimentales ont été comparées à quelques modèles théoriques à savoir, le modèle de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin-Radushkevich et de Temkin. Les différentes hypothèses et les expressions des modèles étudiés ont été bien détaillées dans le chapitre II.

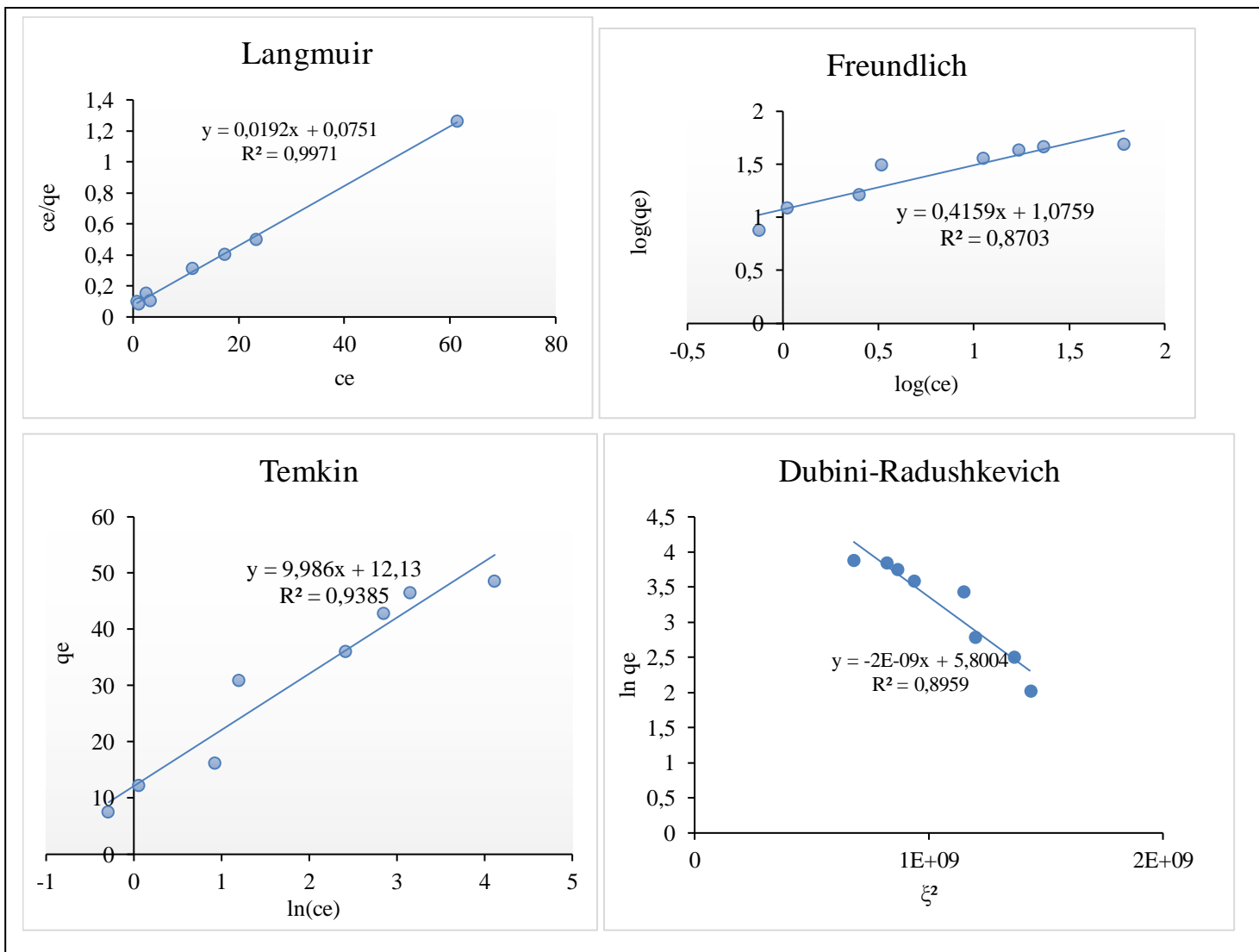


Figure (V-20) : modèles des isothermes.

Le tableau (V-10) regroupe l'ensemble des paramètres obtenu après le tracé de la forme linéaire de chaque modèle étudié

Tableau (V-10) : Les constantes des isothermes obtenues après application des différents modèles.

Modèle	Paramètres	Les valeurs
Expérimentale	q_{exp}	48.59
Langmuir	R^2	0,9971
	q_{max} (mg/g)	51,9597
	K_L (mg/g)	0,2563
Freundlich	K_F (L/mg)	11,9089
	N	2,4043
	R^2	0,8703
Temkin	K_T	3,3693
	b_T (J.mol ⁻¹)	268,91
	R^2	0,9385
Dubini-Radushkevich	q_s (mg/g)	330,4172
	K_d	2,44E-09
	E_a (KJ.mol ⁻¹)	14,3
	R^2	0,8959

Les résultats présentés dans le tableau (V-10) montrent que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption du colorant par les résines. Ce modèle à un coefficient de régression R^2 de 0,9971 proche de 1 et une capacité maximale de 51,95 mg/g très proche de celle obtenue expérimentalement qui est de 48,59.

Tableau (V-11) : valeurs de la constante de Langmuir R_L

R_L	0,072	0,049	0,037	0,019	0,015	0,012	0,011	0,009
-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

D'après le tableau (V-11), les valeurs de la constante R_L inférieur à 1, donc l'adsorption est favorable [50].

Concernant les autres modèles, les coefficients de régression R^2 obtenus sont loin de l'unité (modèle de Freundlich 0,8703, Temkin 0,9385 et Dubini-Radushkevich 0,8604) de ce

fait, le modèle de Langmuir est le seul décrivant l'isotherme d'adsorption du colorant par les résine. Donc, c'est un isotherme de type L [74].

Dans le cas de l'isotherme de Freundlich la constante $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption a une valeur de 0,4159 inférieur à 1, ce qui veut dire que le l'adsorption est favorable [75].

L'énergie d'activation E_a obtenu à partir du modèle de Dubunin-Radushkevich est de 14,3 Kj/mol supérieur à 8 Kj/mol, cela signifier que l'adsorption est régie par échange d'ions en d'autres termes par la (chimisorption).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, des résines à base de divinyle benzène fonctionnalisé avec un groupement de chlorure d'ammonium quaternaire ont été utilisées pour l'élimination par adsorption d'un colorant basique, en l'occurrence le rouge cibacrone.

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser les résines à savoir l'analyse ATG, l'analyse BET, la granulométrie et l'infrarouge.

Les résines ont un diamètre moyen de $693,986 \mu\text{m}$ avec une large distribution de la taille des particules [$243,704 ; 1174,746 \mu\text{m}$], avec une texture mésoporeuse et une surface spécifique de $13,869 \text{ m}^2/\text{g}$. Les résines ont une bonne stabilité thermique qui atteint les 200°C .

La capacité d'adsorption augmente linéairement en augmentant la concentration jusqu'à la saturation avec des temps de contact inférieur à 6 h.

La modélisation par la méthode des plans d'expérience avec le plan factoriel complet, nous a permis de conclure que le pH, la température et la masse influent positivement sur l'efficacité d'adsorption. Par contre la concentration influe négativement sur cette dernière. Concernant la capacité d'adsorption, la concentration influe positivement tandis que le pH et la masse influent négativement. La température quant à elle n'a pas d'effet notable.

La cinétique d'adsorption des colorant rouge cibacrone par les résines semble bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre et l'isotherme d'adsorption décrit par le modèle de Langmuir avec des constantes de Langmuir R_L inférieur à 1 pour toutes les concentrations.

Références

Références

- [1] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24, 3 (2011) 209-238.
- [2] T. Lakdioui, A. El Harfi. Traitement des solutions modèles colorées (indigo et rouge cibacrone) en utilisant les procédés de l'adsorption (résine anionique A500) et l'ultrafiltration. *International Journal of Innovation and Applied Studies* ISSN 2028-9324, 7, 3 (2014) 875-882.
- [3] O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologies A*, 27 (2008) 57-62.
- [4] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280 (2011) 1-13.
- [5] R. Huang, Q. Liu, J. Huo, B. Yang. Adsorption of methyl orange on to protonated crosslinked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 24–32.
- [6] A.A. Attia, W.E. Rashwan, S.A. Khedr. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 128-136.
- [7] A. Regti, R. Laamari, S. E. Stiriba, M. El Haddad. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption on to activated carbon derived from *Persea* species. *Microchemical Journal*, 130 (2017) 129–136.
- [8] L. Naidja. « Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par absorption ». Mémoire de magister, université de Constantine, (2010).
- [9] F. Bouazza. « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées ». Thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2012).
- [10] R. Fghire, H. EL Bouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou. « Caractérisation d'un colorant naturel LP GAMU : Model TEUI ». Mémoire de magister, université de Cadi Ayyad Marrakech (2006).

Références

- [11] K. Mme Madi-Azegagh. « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorant et d'autres contaminants en milieux aqueux ». Thèse de doctorat, université de Bejaia (2016).
- [12] H. Chenini. « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [13] D. R. Merouani. « Traitement de colorants azoïques et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée ». Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Ibn Badis, Mostaganem (2011).
- [14] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt. Photo oxidation of an Azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 140 (2001) 87-92.
- [15] S. Hammami. « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [16] S. Moumenine « élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant ». Thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2011).
- [17] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (2016).
- [18] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula. C. E. Grant, and D. J. Kowbel. Mutagenic activity of Rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Cancer research, 39 (1979) 4412-4417.
- [19] S. CHETIOUI. « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse ». Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [20] A. L. Andradý. Plastics and the Environmen. John Wiley& Sons, (2003).

Références

- [21] J.Shore .Colorants and auxiliaries .Society of Dyers and Colourists. Second edition, (2002).
- [22] D. J. Joo, W. S. Shin, J. H. Choi, S. J. Choi, M. C. Kim, M. H. Han, T. W. Ha, Y. H. Kim. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments*, 73 (2007) 59-64.
- [23] Y. H. BENDAHEMA. « Étude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». Thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2011).
- [24] M. N. Crepy. « Dermatoses professionnelles aux colorants ». Fiche D'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [25] H. Trabelsi. « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse ». Thèse de doctorat, universite de Monastir Tunisie, (2014).
- [26] J. C. Greene, G.L. Baughman. Effects of 46 Dyes on Population Growth of Freshwater Green Alga *selenastrum capricornutum*. University of Georgia, Athens, (1996).
- [27] H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, O. C. Hansen. Consumption, use, health and environmental aspects. Survey of azo-colorants in Denmark. 509, (1998)147-343.
- [28] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*. 54 (2002)67-79.
- [29] Z. Elodie, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé d'oxydation avancée », Thèse de Doctorat, l'université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [30] D. Leinekugel-le-cocq. « Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ». Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1(2004).
- [31] N. Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté ». Thèse de doctorat, Université ibn zohr, faculté des sciences, Agadir (2008).
- [32] D. Jung, K. Namgoo, K. Wang, G.S. Seoung, H. K. Isothermal adsorption equilibrium

Références

and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. Chemical Eng, Journal 137 (2008) 244–250.

[33] M. C. Creangă. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de TOULOUSE, (2007).

[34] C. E. Chitour. PHYSICO-CHEMIE DES SURFACES : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Office des Publications Universitaires, (2004).

[35] M. Bragnikov. Opérations unitaires. 2 (1990) 64.

[36] S. Bouacherine. « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée ». Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, (2013).

[37] N. J. Krou. « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010).

[38] Produits industriel Kara, Lubrifiants industriels, produits chimiques et nettoyage par ultrasons, gel de silice.

[39] F. Bounouira. « Les gels, aspects théoriques et applications ». Thèse de doctorat, Université Mohammed V de RABAT, (2015).

[40] O. Belaid. « Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes ». Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah de Ouargla, (2017).

[41] K. Bendellali. « Régénération d'une terre usée utilisée dans la décoloration des huiles végétales : Application de la terre régénérée à la décoloration par adsorption de solutions synthétiques ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira- Bejaia, (2012).

[42] S. K. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven. Vetenskapsakad. Handlingar, 24 (1898) 1-39.

Références

- [43] Y. S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. The Hong Kong University of Science and Technology, Process Biochemistry, 34 (1999) 451–465.
- [44] N. Mme Hadj Abdelkader - Benselka. « Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles ». Thèse doctorat, Université Mohamed Boudiaf, (2015).
- [45] G. Rivard. « Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines, thèse de doctorat ». Université du Québec Trois-Rivières, (2011).
- [46] F. Al Mardini. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2008).
- [47] C. H. Giles, T. H. Macewans, N. Nakhwa, D. Smith. 786. Studies in Adsorption. Part XI, a system of classification of solution adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of chemical Society, (1960) 3973.
- [48] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). Journal of Materials and Environmental Science, 5, 6 (2014) 1927-1939.
- [49] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40, 9 (1918) 1361-1403.
- [50] K. Y. Foo, B. H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 2-10.
- [51] Y. Miyah. Etude et modélisation de la Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les adsorbants argileux (Pyrophyllite, Calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene Blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]. Journal of the American Chemical Society, 6, 3 (2015) 699-712.

Références

- [52] B. Ihaddadene. « Etude de l'adsorption des composés organiques et minéraux par des aluminosilicates ». Thèse de doctorat, université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).
- [53] L. Zidani. « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo catalyse - comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés. Mémoire de magister, Université de Batna.
- [54] X. Chen. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. Journal of Information, 6 (2015) 14-22.
- [55] N. Gherbi. « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ». Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [56] A. O. Dada, A. P. Olaleken, A. M. Olatunya. O. Dada. Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. Journal of Applied Chemistry, 3, 1(2012) 38-45.
- [57] B. Wahdame. « Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences, thèse de doctorat ». Université de technologie de Belfort Montbéliard et de l'université de Franche-Comte, (2006) 24.
- [58] J. Goupy. « Etude comparative de divers plans d'expériences ». Revue statistique appliquée, tome, 38 (1990) 5-44.
- [59] N. Hamaidi Née Maouche. « Modélisation Optimisation du Procédé D'adsorption du Phénoldans un Réacteur Batch par les Plans D'expériences ». Thèse de Doctorat en Sciences, (2012).
- [60] G. Sado, M. Sado. « Les plans d'expériences, de l'expérimentation à la qualité ». 2^{ème} tirage, AFRNOR, (1991).
- [61] I. Yahiaoui, F. AissanI –Benissad. Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. Arabian Journal of Chemistry, 3, 3 (2010) 187-190.
- [62] J. Goupy. Les plans d'expériences. Revue MODULAD, (2006) 75-78.

Références

- [63] J. FAUCHER. « Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue ». Thèse, institue nationale polytechnique de Toulouse, (2006).
- [64] K. Kimouche. « Étude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse, thèse de doctorat ». Université Mentouri Constantine, (2008).
- [65] F. Gillon. « Modélisation et optimisation par plans d'expériences un moteur a communications électroniques ». Thèse de doctorat, université de Lille France, (1997).
- [66] F. RABIER. « Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [67] I. YAHIAOUI. « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique direct sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique ». Thèse de doctorat, université de Bejaia, (2013).
- [68] D. AMOURA. « Modélisation d'un réacteur à lit fixe par la méthode des plans d'expériences ». Application à la cémentation du cuivre par la poudre de zinc, mémoire de magister, Université Abderrahmane MIRA Bejaia, (2011).
- [69] J. Goupy. Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 80 (2006)156 -166.
- [70] J. Goupy. « Plans d'expériences pour surface de réponses ». DUNOD, Paris, (1999)255-256.
- [71] P. K. Gutch, M. Shaik. N, N-Dichloro. Poly (styrene-co-divinylbenzene) sulfonamide beads as an efficient, selective and reusable reagent for oxidation of thiols to disulfides. Synthetic Chemistry Division, 56 (2017) 1082-1088.
- [72] L. M. Camacho, J. A. Fox, J. O. Ajedegba. Optimization of electrodiolys metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology. Desalination, 403 (2017) 136-143.
- [73] N. Tazerouti, M. Amrani, Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. Revue des sciences de l'eau, N° 3, 23 (2010) 233–245.

Références

[74] A. Boukraa, F. Messemmeche. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre. Science des matériaux (Laboratoire LARHYSS), N°01, 07 (2016) 25-41.

[75] D. Balarak, F. K. Mostafapour, H. Azarpira, A. Joghataei. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Ampicilin unto Montmorillonite Nanoparticles. Journal of Pharmaceutical Research International, 20 (2017) 1-9.

Résumé

L'élimination du colorant rouge cibacrone est étudiée en utilisant des résines. Les études sont menées sous diverses conditions afin de voir l'influence de chaque paramètre sur le procédé d'adsorption dans un système continu.

La technique des plans d'expérience est exploitée dans l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant de la masse de l'adsorbant et de la température sur la quantité et l'efficacité d'adsorption. Un modèle de régression est proposé. L'analyse statistique montre qu'il simule bien les résultats expérimentaux. La méthode des surfaces de réponse a permis d'optimiser la quantité du colorant adsorbée en agissant sur les conditions opératoires.

On a focalisé notre intérêt en premier lieu sur la cinétique d'adsorption en fonction des facteurs influençant le phénomène, les capacités maximales d'adsorption et l'efficacité d'adsorption en monocouche obtenue, la cinétique était bien corrélée avec le pseudo-modèle du second ordre.

En deuxième lieu, on a testé quatre modèles à savoir le modèle de Langmuir et celui de Freundlich, Temkin et Dubini-Radushkevich et on a abouti au fait que le mécanisme d'adsorption suit le modèle de Langmuir.