

Université A. MIRA - Bejaia  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

## Mémoire de Master

Présenté par :

-ALITOUCHE Ikram

- KHOUKHI Melissa

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

*Modélisation de l'adsorption du rouge Congo sur un adsorbant argileux par un plan Box-Behnken.*

Soutenu le : 25/06/2023

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom     | Département d'affiliation | Qualité   |
|------------------|---------------------------|-----------|
| BELABBAS Imad    | Chimie                    | Président |
| BERKANI Madjid   | Chimie                    | Examineur |
| BOUNOURI Yassine | Chimie                    | Encadrant |

2022-2023

# Remerciement



*Avant tout, nous voulons remercier Allah le tout puissant pour nous avoir accordées la santé, la force et la volonté pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers notre encadrant monsieur **BOUNOURI Yassine** pour son dévouement constant, sa disponibilité et son expertise tout au long de notre projet. Ses conseils éclairés et sa capacité à nous motiver ont été essentiels pour notre réussite. Nous sommes sincèrement reconnaissants d'avoir bénéficié de son accompagnement exceptionnel.*


*Nous vifs remerciements vont également aux membres de jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail.*

*Nous tenons également remercier tout nous enseignant pendant notre parcours universitaire.*

*Un merci particulier à nos parents pour leurs amour leurs sacrifices et leurs patiences.*

*Un énorme merci pour nous amis pour leurs soutiens.*

*Et enfin nous tenons à remercier toute personne ayant contribué à la réalisation de ce mémoire.*





## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes précieux parents, qui ont été ma source d'inspiration et de soutien constant. Grace à votre amour et votre soutien indéfectibles que j'ai pu devenir la personne que je suis aujourd'hui. Je ne pourrai jamais assez vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi. Que cette dédicace témoigne de mon amour éternel et de ma reconnaissance infinie envers vous, mes plus chers parents.*

*À mes chers frères et sœurs : **Feriel, Imene et Larbi.***

*À toute la famille **Khoukhi**, ainsi que la famille **Belagh.***

*À tous mes chers oncles et tantes. À tous mes cousins et cousines.*

*À mon grand-père **Mouhandcherif** et à ma grand-mère **Djerroud tekfa***

*À notre cher encadrant monsieur **Bounouri.***

*À ma chère binôme **Ikram** et toute la famille **Alitouche.***

*À toutes mes copines, et à tous mes amies.*

*À mes chers entraîneurs de karaté du club **Mezzaia**, pour les 15 ans d'expérience partagés ensemble. Grâce à leur soutien, j'ai pu atteindre mon grade actuel et participer avec succès à de nombreuses compétitions.*

*À toute personne qui m'aime, que j'aime!*

*Melissa*



# *Dédicace*



*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents **Fatah** et **Samira** pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragements, et aucune dédicace ne saura à la hauteur de leurs exprimer la profondeur de mes sentiments.*

*Mon seul et unique frère **Lotfi** et à ma précieuse sœur **Nour el houda**.*

*Ma chère binôme **Melissa** pour sa compréhension et son soutien.*

*Ma chère **grand-mère** et mes très chères **Oncles et tantes, Cousins et cousines**.*

*Une spéciale dédicace à mes adorables cousines **Assia** et **Razan**.*

*Toutes mes copines : **Djamila, Siham, Yasmine, Lilia** pour leur encouragement.*

*Tous les étudiants de la promotion 2022/2023 **CHIMIE ANALYTIQUE**.*

*En fin à toute personne qui m'est cher au cœur, qui m'a encouragé et soutenu de loin.*

*Que Dieu nous rassemble tous au paradis.*

***Ikram***



# Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

**INTRODUCTION**.....1

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

**I.1. Généralités sur l'adsorption**.....3

I.1.1. Définition .....3

I.1.2. Type d'adsorption.....3

I.1.3. Mécanisme d'adsorption.....4

I.1.4. Les facteurs influençant sur l'adsorption .....4

I.1.5. Les Isothermes d'adsorption .....5

I.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....6

I.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....8

I.1.6. Modèle cinétique d'adsorption .....9

**I.2. Les argiles**.....10

I.2.1. Définition .....10

I.2.2. Structure microscopique des minéraux argileux.....11

I.2.2.1. La couche tétraédrique .....11

I.2.2.2. La couche octaédrique.....11

I.2.2.3. Le feuillet .....11

I.2.3. Classification des argiles .....12

I.2.4. Propriétés des argiles .....12

I.2.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC) .....13

I.2.4.2. Gonflement et hydratation .....13

I.2.4.3. Surface spécifique .....13

I.2.5. Traitement des argiles .....13

I.2.5.1. Traitement chimique.....13

I.2.5.2. Traitement thermique .....14

I.2.5.3. Organophilisation .....14

I.2.6. Application des argiles .....14

**I.3. Généralités sur les colorants** .....15

I.3.1. Définition et structure d'un colorant.....15

I.3.2. Classification des colorants.....15

I.3.3. Application des colorants.....17

|   |           |
|---|-----------|
| I.3.4. Toxicité des colorants.....  | 17        |
| I.3.5. Méthodes de traitement des colorants.....                          | 18        |
| I.3.5.1. Traitements biologiques.....                                     | 18        |
| I.3.5.2. Traitement physiques.....  | 19        |
| I.3.5.3. Traitement chimique.....   | 19        |
| <b>I.4. Généralités sur les plans d'expériences.....</b>                  | <b>19</b> |
| I.4.1. Définition.....  | 19        |
| I.4.2. L'avantage du plan d'expérience.....                               | 20        |
| I.4.3. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience.....                | 20        |
| I.4.4. Terminologie.....  | 21        |
| I.4.4.1. Le facteur.....  | 21        |
| I.4.4.1.1. Le domaine d'étude.....  | 21        |
| I.4.4.2. La réponse.....  | 22        |
| I.4.4.2.1. Surface de réponse.....  | 22        |
| I.4.5. Les types des plans d'expérience.....                              | 23        |
| I.4.5.1. Le plan Box-Behnken.....   | 24        |
| I.4.5.1.1. Avantage du plan de Box-Behnken.....                           | 24        |
| I.4.5.1.2. Modèle mathématique.....                                       | 24        |
| I.4.5.1.3. Estimation des paramètres.....                                 | 25        |
| I.4.5.1.4. Analyse des résultats.....                                     | 25        |
| I.4.5.1.4.1. Vérification de la signification des coefficients.....       | 25        |
| I.4.5.1.4.2. Validation du modèle.....                                    | 26        |
| I.4.5.1.4.3. Coefficient de détermination.....                            | 27        |
| I.4.5.1.4.4. Analyse des résidus.....                                     | 27        |
| <b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES</b>                 |           |
| II.1. Matériel utilisé.....   | 28        |
| II.1.1. Réactifs.....   | 28        |
| II.1.1.1. L'argile.....   | 28        |
| II.1.1.2. Le colorant (Rouge Congo).....                                  | 28        |
| II.2. Méthodes expérimentales.....  | 30        |
| II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....                               | 30        |
| II.2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ..... | 31        |
| II.2.3. Mesures texturales.....   | 31        |
| II.2.4. Analyse par Spectroscopie UV-Visible.....                         | 33        |



---

|  |           |
|--|-----------|
| II.3. Le protocole expérimental.....                                   | 34        |
| <b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION</b>                          |           |
| III.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile.....               | 35        |
| III.1.1. Caractérisation minéralogique par DRX.....                    | 35        |
| III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 36        |
| III.1.3. Propriétés texturales.....                                    | 37        |
| III.2. Résultat de modélisation par le plan box behenken.....          | 38        |
| III.2.1. Modélisation.....   | 39        |
| III.2.1.1. Programmation des essais.....                               | 39        |
| III.2.1.2. Résultats des expériences.....                              | 40        |
| III.2.1.3. Analyse statistique du modèle.....                          | 41        |
| III.2.1.3.1. Vérification de la signification des coefficients.....    | 41        |
| III.2.1.4. Analyse de la variance.....                                 | 42        |
| III.2.1.5. Coefficient de détermination.....                           | 44        |
| III.2.1.6. Diagnostic du modèle.....                                   | 44        |
| III.2.1.7. Les effets principaux.....                                  | 47        |
| III.2.1.8. Analyse des surfaces de réponse.....                        | 48        |
| <b>CONCLUSION.....</b>   | <b>52</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>                                     |           |

## LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

|  |  |
|--|--|
| $\alpha$   | Pente de la droite transformée BET.  |
| $\beta$  | Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.                               |
| $\delta$   | Coefficient d'affinité de la vapeur.   |
| $d_{hk}(\text{nm})$                              | Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter- réticulaire hkl). |
| $\theta$   | Angle d'incidence des Rayons.  |
| $\varepsilon$                                    | Coefficient d'extinction molaire (l/mol.cm).                                     |
| $\lambda$ (nm)                                   | Longueur d'onde des rayons X.  |
| $\lambda_{max}$ (nm)                             | Longueur d'onde maximale.  |
| $\sigma$ ( $\text{\AA}^2$ )                      | Surface occupée par une molécule de vapeur.                                      |
| W (tr/min)                                       | Vitesse d'agitation.   |
| A  | Absorbance.  |
| $a_j$  | le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.                     |
| C  | Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié.                    |
| $C_e$ (mg/l)                                     | Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre.                      |
| $C_0$ (mg/l)                                     | Concentration initiale du colorant.  |
| $C_t$ (mg/l)                                     | Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t.                      |
| $E_A$  | énergie d'attraction.  |
| $E_C$  | énergie de cohésion.   |
| $I_0$  | Intensité du faisceau incident.  |
| I  | Intensité du faisceau émergent de la solution.                                   |
| $l$  | Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).                          |
| % <i>élimination</i>                             | Taux d'élimination.  |
| $K_F$  | Coefficient de Freundlich.   |
| $K_L$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )                     | Constante de Langmuir caractéristique.   |
| $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )                      | Constante de vitesse du premier ordre.   |
| $k_2$ ( $\text{mg. g}^{-1} .\text{min}^{-1}$ )   | Constante de vitesse du second ordre.  |
| $k_d$ ( $\text{mg. g}^{-1} .\text{min}^{-1/2}$ ) | Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.                            |
| Kd   | Coefficient de distribution.   |
| N ( $\text{mol}^{-1}$ )                          | Nombre des expériences.  |
| 1/n  | Paramètre de Freundlich.   |
| m (g)  | Masse de l'adsorbant.  |
| $q_e$ (mg/g)                                     | Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.                  |
| $q_{max}$ (mg/g)                                 | Capacité maximale d'adsorption.  |
| $q_t$ (mg/g)                                     | Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.                  |



|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| R (J/mol.K)                           | Constante des gaz parfait.                      |
| R <sup>2</sup>                        | Coefficient de détermination.                   |
| R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub>      | Coefficient de détermination corrigé.           |
| S                                     | Variance de sondage.                            |
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)  | Surface spécifique calculée par la méthode BET. |
| S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)  | Surface microporeuse.                           |
| S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)  | Surface spécifique externe.                     |
| t (min)                               | temps de contact.                               |
| t <sub>j</sub>                        | Coefficient de Student.                         |
| T (°C ou K)                           | Température.                                    |
| V (ml)                                | Volume de la solution.                          |
| V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Volume adsorbé.                                 |
| V <sub>M</sub> (l/mol)                | Volume molaire.                                 |
| V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Volume des micropores.                          |
| V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Volume total.                                   |
| Y <sub>i</sub>                        | Résultats expérimentaux.                        |
| ŷ <sub>i</sub>                        | Résultats calculé à partir du modèle.           |

### **Sigles**

|       |  |
|-------|--|
| DRX   | Diffraction des Rayons X.                          |
| IRTF  | Infrarouge à Transformée de Fourier.               |
| BET   | Brunauer Emmett et Teller.                         |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry. |
| UV    | Ultra – Violet.                                    |
| RC    | Rouge Congo.                                       |
| PEX   | Plan d'expérience.                                 |
| BDDT  | Brunauer Deming Deming et Teller.                  |
| DCO   | Demande chimique en oxygène.                       |
| PBB   | Plan box behnken.                                  |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1.</b> Schéma représentant le phénomène d'adsorption.....   | 3  |
| <b>Figure I.2.</b> Représentation schématique du processus d'adsorption et ses étapes.....  | 4  |
| <b>Figure I.3.</b> Les différents types des isothermes d'adsorption.....  | 6  |
| <b>Figure I.4.</b> Classification des isothermes d'adsorption de Giles et al.....   | 8  |
| <b>Figure I.5.</b> Structure d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.....   | 11 |
| <b>Figure I.6.</b> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....  | 12 |
| <b>Figure I.7.</b> Domaine de variation.....  | 21 |
| <b>Figure I.8.</b> Domaine d'étude définie par l'expérimentateur.....   | 22 |
| <b>Figure I.9.</b> Entrées et sorties d'une expérience.....   | 22 |
| <b>Figure I.10.</b> Surface de réponse.....   | 23 |
| <b>Figure I.11.</b> Illustration d'un plan Box-Behnken à quatre facteurs.....   | 24 |
| <b>Figure II.1.</b> Le rouge Congo.....   | 29 |
| <b>Figure II.2.</b> La structure chimique du Rouge Congo.....   | 29 |
| <b>Figure II.3.</b> Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU 1800 UV.....  | 33 |
| <b>Figure II.4.</b> Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....  | 34 |
| <b>Figure III.1.</b> Spectre DRX de l'argile.....   | 35 |
| <b>Figure III.2.</b> Spectres IRTF de l'argile.....   | 36 |
| <b>Figure III.3.</b> Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile.....                                     | 37 |
| <b>Figure III.4.</b> Spectre UV-visible du rouge Congo.....   | 38 |
| <b>Figure III.5.</b> Courbe d'étalonnage du rouge Congo.....  | 39 |
| <b>Figure III.6.</b> Diagramme de Pareto des effets standards.....  | 42 |
| <b>Figure III.7.</b> Variation des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales.....                                     | 45 |
| <b>Figure III.8.</b> Droite de Henry.....   | 46 |
| <b>Figure III.9.</b> Le diagramme des résidus.....  | 47 |
| <b>Figure III.10.</b> Les effets principaux.....  | 48 |
| <b>Figure III.11.</b> Surface de réponse de la quantité de RC adsorbée en fonction du temps(A) et de la concentration (B).....        | 49 |
| <b>Figure III.12.</b> Surface de réponse de la quantité de RC adsorbée en fonction de la concentration (B) et du pH(D).....           | 50 |
| <b>Figure III.13.</b> Surface de réponse de la quantité de RC adsorbée en fonction de la concentration (B) et la température (C)..... | 50 |

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Comparaison entre la physisorption et la chimisorption ..... | 4  |
| <b>Tableau I.2.</b> Surfaces spécifiques des grandes familles argileuses.....    | 13 |
| <b>Tableau I.3.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes.....          | 15 |
| <b>Tableau II.1.</b> Composition chimique de l'argile traitée à 1000 °C.....     | 28 |
| <b>Tableau II.2.</b> Les propriétés physiques et chimiques du Rouge Congo.....   | 29 |
| <b>Tableau III.1.</b> Propriétés structurales de l'argile.....                   | 38 |
| <b>Tableau III.2.</b> Niveau des variables choisies pour l'optimisation.....     | 39 |
| <b>Tableau III.3.</b> Matrice des expériences du plan Box-Behnken.....           | 40 |
| <b>Tableau III.4.</b> Valeurs des coefficients du modèle.....                    | 41 |
| <b>Tableau III.5.</b> Analyses de la variance (ANOVA).....                       | 43 |

## INTRODUCTION

L'eau est le secret de la vie, sa présence est essentielle à toutes formes de vie car elle englobe divers usages dans différents domaines. Pour cela, il faut veiller à la préserver pour sauver la planète et protéger l'avenir de l'humanité partout dans le monde [1-2].

Les recherches scientifiques ont indiqué que l'eau couvre environ 70% de la surface terrestre, la majeure partie de cette eau est contaminée par des déchets organiques d'origine animale ou végétale. Par conséquent, cette contamination a conduit à la production de quantités importantes d'eaux usées contenant de nombreux polluants tels que les colorants, les engrais, les pesticides et les médicaments, ce qui constitue une menace importante pour l'humain et son environnement [3].

De nombreux colorants sont hautement toxiques pour le milieu aquatique, car ils provoquent leur destruction immédiate. Beaucoup d'entre eux peuvent être observés dans l'eau même à de très faibles concentrations, on prend l'exemple du rouge Congo qui est considéré comme un colorant très toxique et nocifs lorsque il se dissout dans l'eau, car sa structure moléculaire complexe le rend très stable et difficile à se biodégrader. Pour cela, la nécessité d'un traitement des eaux usées est obligatoire pour éliminer tous les polluants et bactéries qui y sont présents afin d'assurer une eau douce adaptée à toutes les utilisations [4].

Afin de remédier à ce problème, il existe plusieurs processus de traitement de ces eaux usées notamment biologiques (traitement aérobie, anaérobie), physico-chimiques (la coagulation, la floculation) et chimiques (l'oxydation, les échanges d'ions et la neutralisation), mais ces méthodes sont très coûteuses et nécessitent beaucoup d'énergie, et elles peuvent provoquer des dérivés parfois plus toxiques que le produit de départ. Par contre l'adsorption est l'une des méthodes physiques les plus utilisées en raison de sa facilité de mise en œuvre et de l'efficacité de ses résultats [5].

L'adsorption est la méthode la plus efficace pour éliminer les colorants des eaux usées industrielles, il s'agit d'un processus de transfert de matière entre deux phases différentes chargées de composés organique ou inorganique. Elle peut éliminer une large gamme de polluants en utilisant des adsorbants très efficaces tels que le charbon actif, les zéolithes, les argiles, l'alumine et le gel de silice [6-7].

L'objectif de notre étude est de montrer l'intérêt de la méthode d'adsorption sur l'élimination du colorant et qu'elle est l'efficacité de l'utilisation de l'argile comme adsorbant, suivi de la modélisation de la quantité de RC adsorbée par la planification des expériences. La méthode en question est un outil mathématique et statistique utilisé pour concevoir des expériences. Sa fonction première est d'établir un modèle mathématique reliant la réponse aux divers facteurs expérimentaux sélectionnés.

Ce mémoire est composé de trois grandes parties :

La première est une recherche bibliographique, elle porte des généralités sur l'adsorption, les argiles, les colorants et leur impact sur l'environnement, et sur la méthodologie des plans d'expérience et plus précisément le plan Box Behnken.

La deuxième partie représente le matériel utilisé et les différentes techniques de caractérisation ainsi que le protocole expérimental adopté dans cette étude.

Dans la troisième partie sont présentés les différents résultats obtenus et leur discussion, elle englobe les résultats de caractérisation de l'adsorbant (argile) et les résultats de modélisation par le plan Box Behnken.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion, qui reprend tous les résultats obtenus dans notre étude.

## CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1.Généralités sur l'adsorption

## I.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant (figure I.1). Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont très actifs. L'adsorption est une méthode de traitement qui élimine une variété de substances toxique dans l'environnement [8].

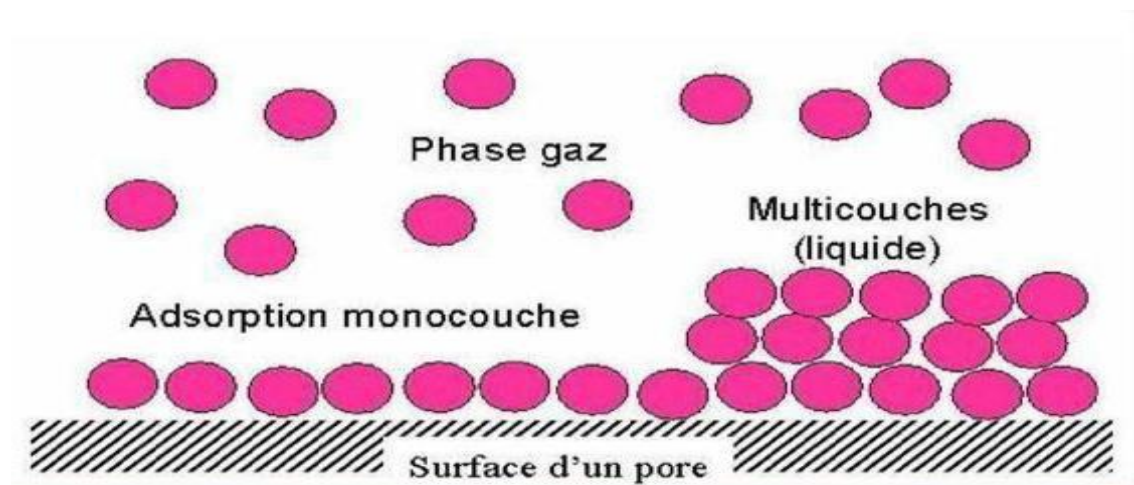


Figure I.1.Schéma représentant le phénomène d'adsorption [9].

## I.1.2. Type d'adsorption

Au cours du processus d'adsorption, la nature des liaisons formées et l'énergie mise en jeu diffèrent, et pour cela on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

**Adsorption physique :** la physisorption est un processus basé sur des faibles interactions avec des énergies d'adsorption  $< 40 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Elle produit des monocouches et des multicouches en fonction des forces d'attraction de van der Waals. L'adsorption physique est extrêmement réversible et rapide à basse température [10].

**Adsorption chimique :** la chimisorption implique un déplacement d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, ce qui conduit à la formation de liaison chimique plus forte que les interactions de van der Waals. L'adsorption chimique est très spécifique et difficilement réversible, elle peut avoir lieu qu'en monocouche avec une température très élevée [11].

Tableau I.1. Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [12].

| Propriété                      | Adsorption physique       | Adsorption chimique       |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Type de liaison                | Liaison de Van Der Waals  | Liaison chimique          |
| Energie mis en jeu             | Faible                    | Elevée                    |
| Spécificité cristallographique | Processus non spécifique  | Processus très spécifique |
| Chaleur d'adsorption           | $\Delta H < 40$ KJ/mol    | $\Delta H > 80$ KJ/mol    |
| La vitesse d'adsorption        | Rapide et réversible      | Lente et irréversible     |
| Type de formation              | monocouche et multicouche | monocouche                |

### I.1.3. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se décompose en 4 étapes (figure I.2) [13]:

**1<sup>ère</sup> étape :** Répartition massique des particules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

**2<sup>ème</sup> étape :** Diffusion extra-granulaire de la matière à travers la couche limite présent autour des particules adsorbées.

**3<sup>ème</sup> étape :** Diffusion intra-particulaire où les molécules migrent de la surface vers l'intérieure de la particule au sein des macropores de l'adsorbant.

**4<sup>ème</sup> étape :** Réaction d'adsorption physique ou chimique entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

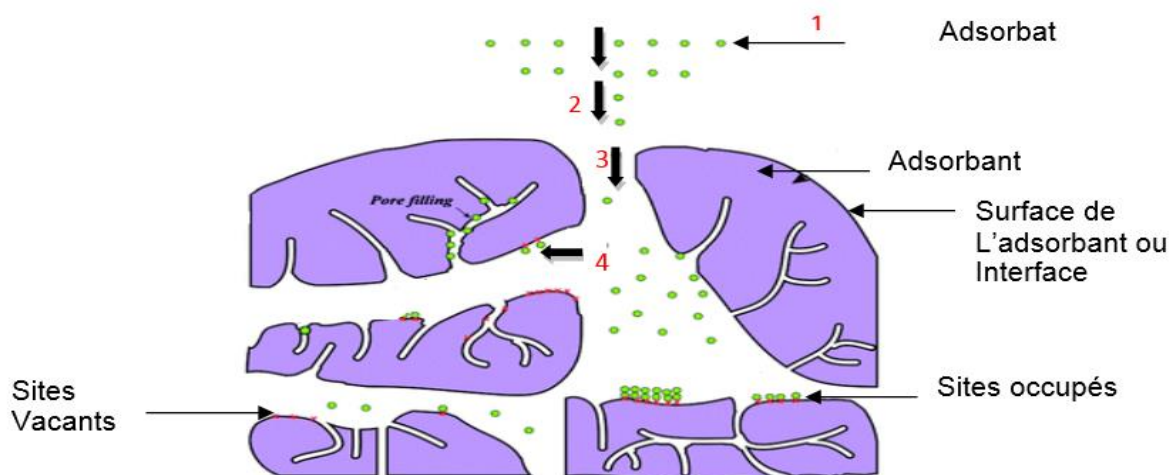


Figure I.2. Représentation schématique du processus d'adsorption et ses étapes [13].

### I.1.4. Les facteurs influençant sur l'adsorption

Les facteurs qui influencent l'adsorption peuvent être classés en plusieurs catégories, notamment les propriétés du soluté, les propriétés du solvant, les propriétés du support adsorbant et les conditions expérimentales. Voici une liste détaillée des facteurs les plus importants qui ont un impact sur l'adsorption [14]:



- **Propriétés du soluté :** Les caractéristiques physico-chimiques du soluté, telles que sa taille, sa forme, sa charge, sa polarité, sa solubilité et sa concentration, peuvent avoir une incidence sur le processus d'adsorption. En effet, les solutés de plus grande taille offrent une surface d'adsorption plus importante, tandis que les solutés très solubles sont généralement moins adsorbés.
- **Propriétés du solvant :** Les propriétés physico-chimiques du solvant sont des facteurs déterminants dans l'adsorption. En effet, la polarité, la viscosité et la température du solvant peuvent influencer considérablement la capacité d'un soluté à être adsorbé. Par exemple, un solvant polaire peut être plus apte à capter des solutés polaires, tandis qu'un solvant non polaire favorisera l'adsorption de solutés non polaires.
- **Propriétés du support adsorbant :** Les propriétés physico-chimiques du support adsorbant jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption. La surface spécifique, la taille des pores, la charge de surface et la nature chimique sont autant de paramètres qui peuvent affecter l'adsorption. Par exemple, un support adsorbant avec une grande surface spécifique aura une capacité d'adsorption plus importante, tandis qu'un support avec des pores plus petits sera plus sélectif dans l'adsorption de certaines molécules en fonction de leur taille.
- **Conditions expérimentales :** Les paramètres expérimentaux jouent également un rôle important dans l'adsorption. Le pH, la température, la pression et le temps de contact peuvent tous avoir un impact sur l'efficacité de l'adsorption. Par exemple, un pH élevé peut améliorer l'adsorption de solutés ioniques, tandis qu'une température plus élevée peut accélérer la cinétique d'adsorption.

### I.1.5. Les Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité de gaz ou de liquide adsorbé sur une surface solide en fonction de la pression ou de la concentration de la substance présente dans l'environnement.

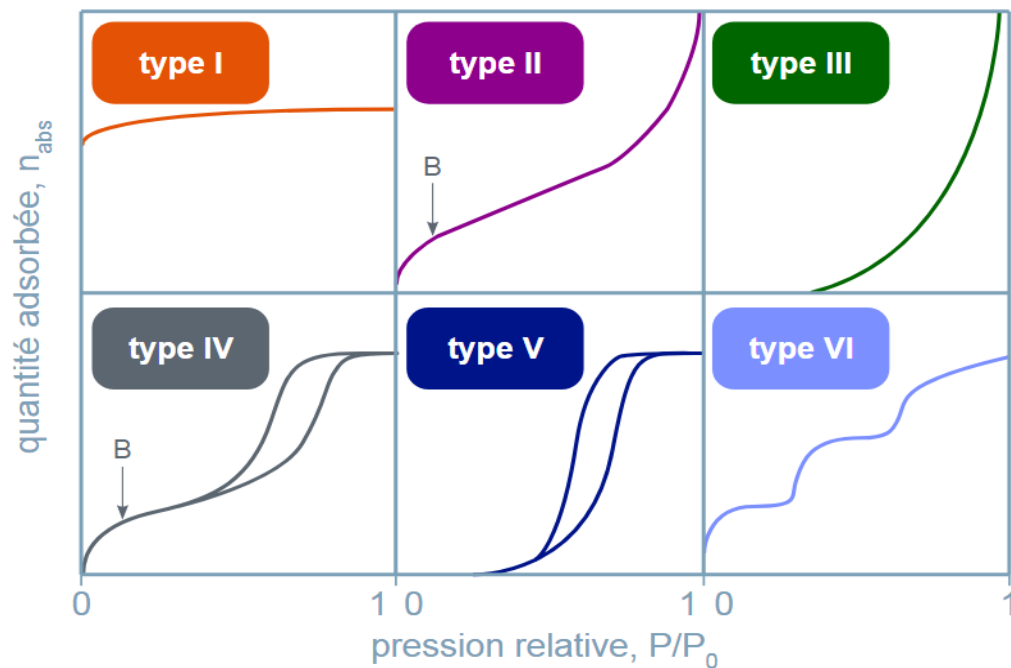
Les informations fournies par l'isotherme d'adsorption permettent de caractériser les propriétés d'adsorption d'un matériau, comme sa capacité d'adsorption, sa surface spécifique et la distribution de taille des pores. Les isothermes d'adsorption sont largement utilisées dans divers domaines, notamment la chimie, la physique, la géologie, la biologie et l'ingénierie des matériaux [15].

### I.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

La forme de la courbe isotherme d'adsorption dépend de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui peut varier en fonction de chaque couple adsorbat-adsorbant étudié. En conséquence, il existe deux classifications principales en fonction de la forme de la courbe d'isotherme d'adsorption.

#### a) Classifications de l'IUPAC

Selon cette classification, on distingue six modèles différents [16], qui décrivent comment la quantité d'une substance adsorbée varie en fonction de la pression ou de la concentration (figure I.3).



**Figure I. 3.** Les différents types des isothermes d'adsorption.

**Isotherme de type I :** elle est typique d'une adsorption mono couche de type Langmuir, elle se manifeste par une accélération rapide de l'adsorption à faibles pressions, suivie d'une saturation à des pressions plus élevées. Elle est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces planes et homogènes.

**Isotherme de type II :** elle se caractérise par une croissance rapide de la capacité d'adsorption, suivie d'une zone de transition graduelle avant d'atteindre la saturation, elle est souvent observée lors de l'adsorption sur des matériaux microporeux.

**Isotherme de type III:** cette isotherme se caractérise par une augmentation lente et progressive de la quantité adsorbée, suivie d'une zone de croissance rapide, avant de se stabiliser à une certaine pression ou concentration. Elle est typique des adsorbants mésoporeux.

**Isotherme de type IV:** cette isotherme est similaire à celle de type II, cependant elle présente également une hystérésis lors de la diminution de la pression ou de la concentration, un

phénomène typique des adsorbants mésoporeux. L'hystérésis est due à une désorption retardée des molécules adsorbées dans des pores plus petits ou plus étroits.

**Isotherme de type V:** elle se distingue par une augmentation continue de la quantité adsorbée, même après la saturation de tous les sites d'adsorption. Cette augmentation continue est due à l'adsorption qui se produit dans des pores plus grands ou à la formation de films adsorbés sur la surface de l'adsorbant. Elle est caractéristique est propre aux adsorbants macroporeux.

**Isotherme de type VI :** elle est très rare, c'est une variante de l'isotherme de type II, mais présentant une zone d'adsorption multi couches. Elle est généralement observée pour les gaz adsorbés sur des solides poreux à haute pression.

## b) Classification de Giles

Selon une proposition établie par Giles et ses collaborateurs en 1974, on distingue quatre classes principales (figure I.4) [17]:

- **L'isotherme de type « S » ou sigmoïde :** il présente à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette classe s'obtient lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et les molécules sont adsorbées verticalement.
- **L'isotherme de type « L » (dite Langmuir):** il présente une concavité tournée vers le bas à faible concentration en solution, qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce type est rencontré lorsque l'adsorption est faible et quand l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.
- **L'isotherme de type « H » ou Haute affinité:** il est caractérisé par une forte augmentation de la quantité adsorbée à des pressions très basses, suivie d'une saturation à des pressions plus élevées. Ce type d'isotherme se produit lorsque la surface a une forte affinité pour les molécules adsorbées et que l'adsorption est très efficace même à des pressions très faibles. Ce type d'isotherme est rencontré lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- **L'isotherme de type « C » :** il est caractérisé par une courbe d'adsorption linéaire entre la quantité adsorbée et la pression partielle. Ce type d'isotherme se produit lorsque les molécules de soluté se répartissent uniformément dans les pores de la surface, sans aucune interaction chimique spécifique. Cette classe est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Ces types d'isothermes d'adsorption sont importants pour comprendre les mécanismes d'adsorption des gaz sur les surfaces solides, et pour développer des modèles mathématiques pour prédire et optimiser les processus d'adsorption. La figure ci-dessous illustre les quatre types d'isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.

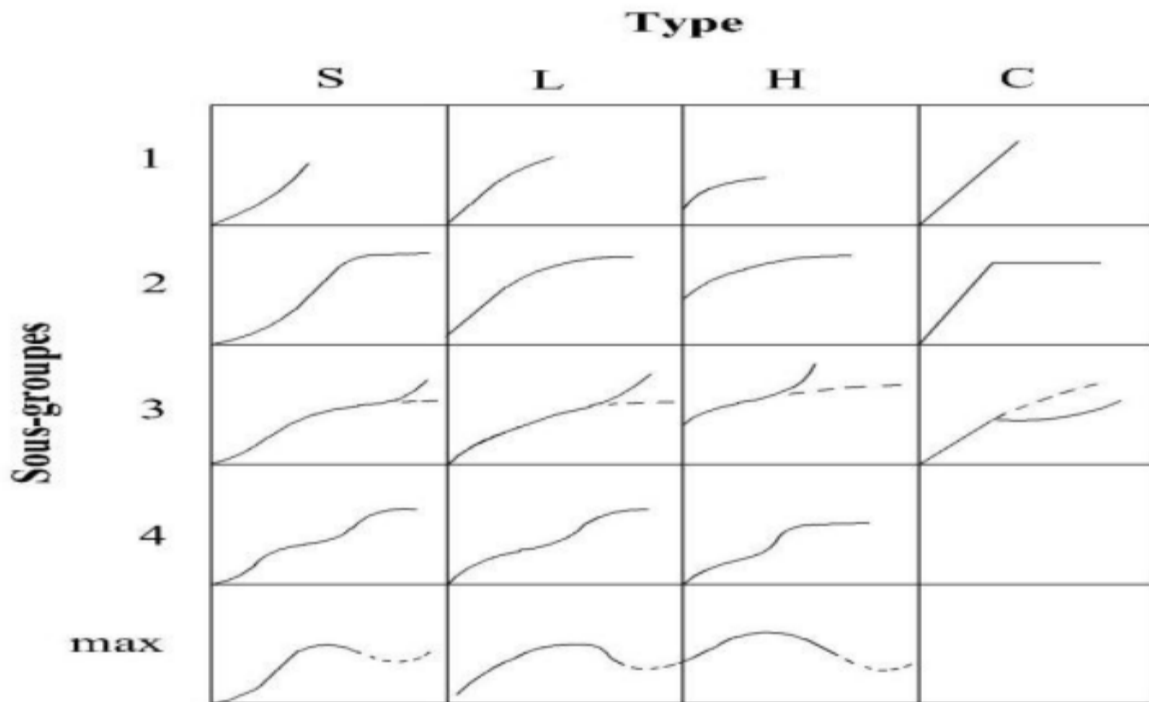


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption de Giles et al.

### I.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption représente un champ d'étude crucial dans les domaines de la science des matériaux et de la chimie des surfaces. Ces isothermes se rapportent aux relations mathématiques permettant de décrire la quantité de gaz ou de liquide adsorbée sur une surface solide, en fonction de la pression ou de la concentration dans la phase gazeuse ou liquide [18].

Il existe divers modèles d'isothermes d'adsorption, chacun possédant des avantages et des limites spécifiques selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant. Parmi les modèles les plus utilisés, on peut notamment mentionner...

➤ **Modèle de Langmuir :** Le modèle de Langmuir est un outil couramment utilisé pour modéliser l'adsorption de solutés sur une surface solide. Il repose sur l'hypothèse que la surface d'adsorption est homogène et que les sites d'adsorption sont identiques et non interactifs entre eux. Selon ce modèle, l'adsorption est régie par une équation de la forme :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{I. 1})$$

Où :

$C_e$ : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$q_m$ : Quantité maximale adsorbable ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_L$ : Constante d'adsorption de Langmuir, elle est liée à la température et au système adsorbant adsorbant.

$q_e$ : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

L'équation de Langmuir décrit une relation hyperbolique entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration de soluté en solution, reflétant une capacité maximale d'adsorption qui ne peut pas être dépassée. Ce modèle est utilisé dans divers domaines pratiques tels que la purification de l'eau et la séparation des gaz, pour déterminer la capacité d'adsorption et la constante d'adsorption, qui indique la force de l'interaction entre le matériau d'adsorption et le soluté [19].

➤ **Modèle de Freundlich** : Le modèle de Freundlich est un modèle théorique qui permet de décrire l'adsorption des molécules sur des surfaces solides. Ce modèle est une alternative au modèle de Langmuir, et il est particulièrement adapté pour décrire l'adsorption sur des surfaces non homogènes ou hétérogènes. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la surface solide sur laquelle les molécules sont adsorbées n'est pas uniforme, ce qui signifie que la force d'adsorption peut varier pour différentes molécules adsorbées. De plus, il suppose que les molécules adsorbées interagissent les unes avec les autres, ce qui peut diminuer la force d'adsorption au fil du temps, lorsque la surface est progressivement occupée.

La relation entre la quantité adsorbée ( $q$ ) et la concentration en soluté en solution ( $C$ ) est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{I. 2})$$

où

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

$n$  : Coefficient de Freundlich

L'équation de Freundlich est exponentielle, ce qui signifie que la quantité de molécules adsorbées augmente rapidement avec la concentration en soluté en solution. Cependant, cette augmentation ralentit progressivement à mesure que la surface d'adsorption est occupée et que les molécules adsorbées interagissent entre elles. En d'autres termes, l'effet de la concentration diminue à mesure que la surface est saturée [20].

En plus des modèles de Langmuir et de Freundlich, il existe d'autres modèles mathématiques pour décrire l'adsorption tels que le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich, qui sont adaptés à des situations spécifiques.

### I.1.6. Modèle cinétique d'adsorption

Le modèle cinétique d'adsorption est une approche utilisée pour étudier la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les molécules sont adsorbées sur une surface solide. Ce modèle prend en compte les processus de transport et de réaction qui se produisent lors de l'adsorption. L'étude des cinétiques d'adsorption, nous permet de mieux comprendre les

mécanismes d'adsorption, d'optimiser les conditions de fonctionnement des systèmes d'adsorption et de prédire les performances des matériaux d'adsorption dans différentes situations. Les modèles cinétiques d'adsorption sont nombreux et variés. Parmi eux, on peut citer le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'intrication des particules [21].

➤ **Le modèle de pseudo-premier ordre** : suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à un instant donné et la quantité maximale d'adsorption possible. Cette relation est décrite mathématiquement par l'équation [22]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_m - q_t) \quad (\text{I.3})$$

où

$q_t$ : la quantité adsorbée à un instant  $t$  (mg/g)

$q_m$ : la quantité maximale d'adsorption possible (mg/g)

$k_1$  : la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ )

➤ **Le modèle de pseudo-second ordre** : suppose que la vitesse d'adsorption dépend de la surface disponible pour l'adsorption et de la concentration des sites actifs de la surface solide. L'équation cinétique correspondante est la suivante [23]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_m - q_t)^2 \quad (\text{I.4})$$

Où  $k_2$ : la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g.min/mg)

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire** :

Ce modèle a été proposé par Weber et Morris, il est souvent utilisé lorsque la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant. L'équation de ce modèle est [24]:

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{I.5})$$

Où,

$k_d$  : est la constante de vitesse d'intrication des particules.

## I.2. Les argiles

### I.2.1. Définition

L'argile est un matériau résultant de la dégradation des roches qui subissent des effets physiques tels que le changement de température, et des effets chimiques au contact de l'eau, ce qui lui confère une dégradation en particules très fines, avec une couleur qui varie en fonction des oxydes de fer qu'elle renferme. L'argile est un ensemble de minéraux argileux qui appartiennent à la famille des silicates plus précisément des phyllosilicates (silicates en feuillets) [25].

## I.2.2. Structure microscopique des minéraux argileux

Le terme argile regroupe une catégorie de structures cristallines qui se présentent sous forme de particules de petites dimensions et leur structure est composée de trois unités :

**I.2.2.1. La couche tétraédrique :** elle est constituée de tétraèdre de  $\text{SiO}_4^{-2}$ , où l'atome de silicium (Si) est entouré par quatre atomes d'oxygène (figure I.5.a). Ces groupes tétraédriques sont disposés en réseau hexagonal qui se répète pour former un feuillet constitutif  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Le bilan de charge du tétraèdre est (-1) et son épaisseur est de 4,6 Å

**I.2.2.2. La couche octaédrique :** cette couche est composée de plusieurs octaèdres qui partagent des atomes d'oxygène et d'hydroxyde entre eux (figure I.5.b). Généralement, le centre de l'octaèdre comporte l'atome d'aluminium (Al) ou de magnésium (Mg). L'épaisseur de cette couche est de 5,05 Å avec bilan de charge +1[26].

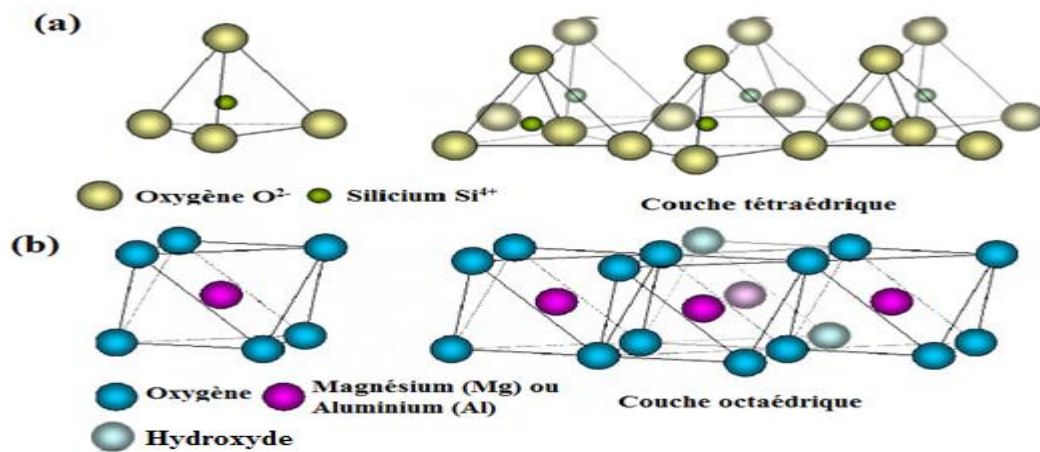
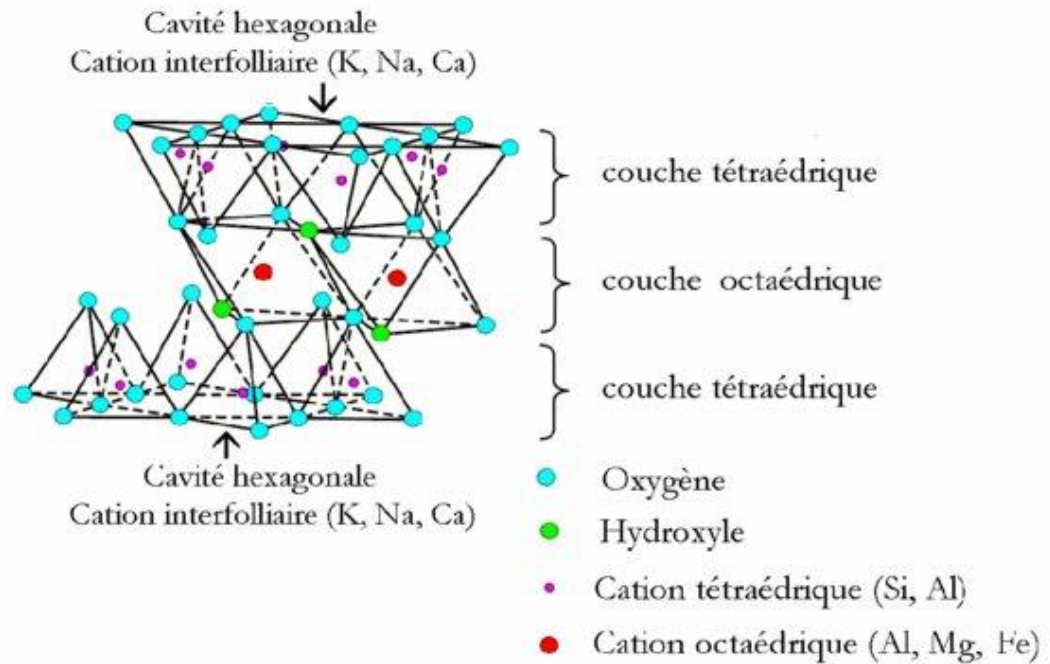


Figure I.5. Structure d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique

**I.2.2.3. Le feuillet :** la structure feuilletée peut provenir de deux sources ; soit de la brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), dite trioctaédrique, en raison de l'occupation complète des sites octaédriques par un cation  $\text{Mg}^{2+}$ , soit de la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), dite dioctaédrique, puisque deux sur trois sites sont occupés par un cation  $\text{Al}^{3+}$  tandis que le troisième site reste vacant. Le feuillet (figure I. 6) représente l'unité structurale de base qui définit la nature minéralogique, les propriétés physico-chimiques, l'appartenance au type d'argile ainsi que le comportement macroscopique [27].





**Figure I.6.** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [27].

### I.2.3. Classification des argiles

La classification des argiles est basée principalement sur leurs propriétés cristallographiques. Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), et l'épaisseur du feuillet, on distingue trois grandes familles [28]:

- **Les minéraux argileux 1:1 ou (TO) :** ces derniers sont constitués d'un feuillet composé d'une couche tétraédrique superposée à une couche octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å. Cette classe d'argiles est représentée par le groupe des kaolinites et des serpentines, ces dernières étant beaucoup plus rares.
- **Les minéraux argileux 2:1 ou (TOT) :** dans cette classe d'argiles, le feuillet est composé d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Ils présentent des feuillets d'équidistance apparente stable de 10 Å. Les groupes représentatifs de cette famille sont le talc et la pyrophyllite, les smectites, les vermiculites, les micas, les illites et les chlorites [29].
- **Les minéraux argileux 2:1:1 ou (TOT:O) :** ces derniers sont constitués d'un feuillet comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2:1, une couche octaédrique insérée dans l'espace inter-foliaire, son épaisseur est environ 14 Å. Ce type est constitué par le grand groupe des chlorites.

### I.2.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux sont des matériaux très complexes qui ont des propriétés physiques et physico-chimiques uniques, qui déterminent leur comportement en solution et leur utilisation dans divers domaines. Les argiles se caractérisent par trois propriétés principales:

**I.2.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :** c'est une caractéristique clé des argiles, elle est due à leur structure cristalline et leur surface spécifique élevée. La CEC mesure le nombre de cations échangeable monovalents et de divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge négative de 100 g d'argile, elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ( $m_{\text{eq}}/100 \text{ g}$ ) [30].

**I.2.4.2. Gonflement et hydratation :** le gonflement des argiles est dû à leur structure cristalline, qui leur permet d'absorber de grandes quantités d'eau et de se dilater. Le degré de gonflement varie selon le type d'argile, la quantité d'eau absorbée et la température. Ces propriétés sont importantes pour de nombreuses applications industrielles [31].

**I.2.4.3. Surface spécifique :** c'est un paramètre physique qui est définie comme étant la surface totale (surface externe et interne des feuillet) accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Les argiles ont une surface spécifique élevée en raison de leur structure poreuse, qui leur permet d'absorber des molécules et des ions de petite taille. La surface spécifique des argiles peut varier en fonction de leur composition minéralogique, de la taille et de la forme des particules argileuses [32]. Le [tableau I. 2](#) regroupe les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

**Tableau I. 2.**Surfaces spécifiques des grandes familles argileuses

| Minéral     | Surface interne<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Surface externe<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Surface totale<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|-------------|--|--|---|
| Kaolinite   | ----   | 10 - 30                                      | 10 – 30                                     |
| Illite      | 20 - 55                                      | 80 - 120                                     | 100 – 175                                   |
| Smectite    | 600 - 700                                    | 80   | 700 – 800                                   |
| Vermiculite | 700  | 40 - 70                                      | 760   |
| Chlorite    | ----   | 100 - 175                                    | 100 – 175                                   |

## I.2.5. Traitement des argiles

Le traitement des argiles est un procédé visant généralement à améliorer les caractéristiques de l'argile brute en altérant sa structure et sa composition chimique. Selon l'objectif et les propriétés de l'argile, ce traitement peut être effectué par des moyens physiques ou chimiques.

**I.2.5.1. Traitement chimique :** appelé également activation chimique, consiste à utiliser des produits chimiques tels que des acides ou des sels alcalins pour modifier la structure et les propriétés de l'argile brute. Cette technique permet d'augmenter la surface de l'argile, de modifier sa charge électrique et d'introduire de nouveaux groupes fonctionnels. Les propriétés améliorées

de l'argile peuvent être utilisées dans diverses applications, telles que la purification de l'eau, la séparation des métaux lourds, la catalyse et l'adsorption [33].

**I.2.5.2. Traitement thermique :** c'est une technique qui utilise la chaleur pour modifier les propriétés physiques et chimiques d'un matériau. Dans le cas des argiles, cela peut être utilisé pour éliminer l'eau intercalée ou adsorbée, pour éliminer les matières organiques, ou pour créer de nouvelles structures cristallines qui améliorent les propriétés de l'argile. Ce processus peut être utilisé pour durcir, adoucir, souder ou améliorer les propriétés électriques et mécaniques d'un matériau. Les industries de la céramique et des matériaux de construction, telles que les briques, les tuiles et les carreaux de céramique, utilisent souvent le traitement thermique. Les paramètres du traitement thermique, tels que la température et la durée, peuvent être ajustés en fonction des propriétés spécifiques des argiles et des résultats souhaités [34].

**I.2.5.3. Organophilisation :** c'est un processus chimique qui consiste à modifier la structure des argiles pour les rendre plus compatibles avec les matériaux organiques tels que les polymères. Les argiles naturelles ont une structure cristalline en couches qui est constituée de plaquettes empilées. Ces plaquettes sont liées entre elles par des forces d'attraction appelées forces de Van der Waals. Pour les rendre compatibles avec les matériaux organiques, les argiles doivent être modifiées pour réduire les forces de Van der Waals entre les plaquettes, ce qui permet aux molécules organiques de pénétrer dans l'espace entre les plaquettes. Cette modification est réalisée en remplaçant certains des cations présents dans la structure cristalline par des cations organiques. Cela peut être accompli par une réaction de substitution ionique en utilisant un sel d'ammonium quaternaire. L'organophilisation peut améliorer les propriétés des argiles pour les utiliser dans des applications telles que les revêtements, les adhésifs, les composites et les lubrifiants [35].

## **I.2.6. Application des argiles**

Les argiles sont des matériaux très polyvalents et ont une large gamme d'applications dans divers domaines tel que [36]:

- ✓ **Industrie des céramiques :** Les argiles sont utilisées pour fabriquer des céramiques telles que les tuiles, les briques et les carreaux.
- ✓ **Industrie des matériaux de construction :** elles sont utilisées dans la fabrication de béton pour améliorer la résistance et la durabilité du matériau. Elles sont également utilisées pour fabriquer des adjuvants de ciment, des enduits et des mortiers.
- ✓ **Industrie pharmaceutique :** Les argiles sont utilisées comme excipient pour améliorer la stabilité et la biodisponibilité des médicaments.
- ✓ **Cosmétiques :** elles sont utilisées dans les produits cosmétiques tels que les masques faciaux, les crèmes et les lotions pour leurs propriétés d'absorption d'huile et de nettoyage.

- ✓ **Industrie alimentaire** : Les argiles sont utilisées comme additifs alimentaires pour améliorer la texture et la stabilité des aliments.
- ✓ **Domaine de l'environnement** : elles sont utilisées pour la décontamination des sols et des eaux souterraines en raison de leur capacité d'adsorption.

### I.3. Généralités sur les colorants

#### I.3.1. Définition et structure d'un colorant

Les colorants sont des substances qui possèdent la capacité d'absorber certaines longueurs d'onde de la lumière visible et de réfléchir ou transmettre les autres. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, et sont principalement constitués de molécules organiques contenant des groupes fonctionnels appelés chromophores. Ces derniers sont des groupes de molécules qui absorbent la lumière et sont responsables de la couleur des composés organiques. Les colorants peuvent également contenir d'autres groupes fonctionnels appelés auxochromes, qui sont des groupes fonctionnels qui ne sont pas capables d'absorber la lumière par eux-mêmes, mais qui modifient la couleur d'un chromophore lorsqu'ils sont présents à proximité [37].

Le [tableau I.3.3](#) regroupe les groupes chromophores et les groupes auxochromes classés en fonction de leur capacité (faible, moyen ou forte) à influencer l'absorption de la lumière.

**Tableau I.3.** Principaux groupes chromophores et auxochromes [38].

|               | Groupes chromophores  | Groupes auxochromes   |
|---------------|---|---|
| <b>Faible</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupes alkyles: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.</li> <li>• Groupes halogènes: F, Cl, Br, I, etc.</li> <li>• Groupes aryles: phényle, tolyle, etc.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupes hydroxyles: -OH</li> <li>• Groupes amines: -NH<sub>2</sub></li> <li>• Groupes éthers: -O-</li> </ul>   |
| <b>Moyen</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupes carbonyles: -C=O</li> <li>• Groupes nitriles: -C≡N</li> <li>• Groupes nitro: -NO<sub>2</sub></li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupes sulfonates: -SO<sub>3</sub>H</li> <li>• Groupes acides carboxyliques: -COOH</li> <li>• Groupes amidines: -C(NH)NH<sub>2</sub></li> </ul>           |
| <b>Fort</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupes azo: -N=N-</li> <li>• Groupes quinones: -C=O (en conjonction avec un cycle aromatique)</li> <li>• Groupes aromatiques conjugués: benzène, naphtalène, etc.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupes quaternaires d'ammonium: -NR<sup>4+</sup></li> <li>• Groupes aminiums: -NH<sup>3+</sup></li> <li>• Groupes sulfoxydes: -SO<sub>2</sub>R</li> </ul> |

#### I.3.2. Classification des colorants

La classification des colorants peut se faire selon leur structure chimique, leur mode de fixation sur le matériau coloré ou encore leur application tinctoriale. Voici une brève description de chaque classification [39- 41]:

**1. Classification selon la source :** on distingue deux classes de colorants :

- **Colorants naturels :** extraits de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et les minéraux.
- **Colorants synthétiques :** produits à partir de composés chimiques fabriqués en laboratoire.

**2. Classification selon la couleur :** selon cette classification, on distingue quatre classes :

- **Colorants acides :** utilisés pour la coloration des tissus en laine, en soie et en nylon.
- **Colorants basiques :** utilisés pour la coloration des tissus en acrylique et en polyester.
- **Colorants directs :** utilisés pour la coloration des tissus en coton et en rayonne.
- **Colorants réactifs :** contiennent des groupes réactifs qui se fixent sur les fibres.

**3. Classification selon la structure chimique :** trois classes peuvent être distinguées :

- **Colorants azoïques :** les plus couramment utilisés, ont une structure moléculaire contenant un groupe azoïque (-N=N-).
- **Colorants phthalocyanines :** contiennent une structure en forme de disque qui leur confère une grande stabilité chimique.
- **Colorants quinoniques :** contiennent une structure quinone.

**4. Classification selon la solubilité**

- **Colorants solubles dans l'eau :** se dissolvent facilement dans l'eau, ils sont utilisés pour la coloration des tissus en fibres naturelles et synthétiques.
- **Colorants insolubles dans l'eau :** ne se dissolvent pas dans l'eau, ils sont utilisés pour la coloration des tissus en cuir, en plastique et en papier.

**5. Classification selon la toxicité**

- **Colorants toxiques :** contiennent des produits chimiques qui peuvent être nocifs pour la santé humaine et l'environnement.
- **Colorants non toxiques :** ne contiennent pas de produits chimiques nocifs pour la santé humaine et l'environnement.

**6. Classification selon la stabilité**

- **Colorants instables :** perdent leur couleur lorsqu'ils sont exposés à la lumière, à la chaleur ou à d'autres conditions environnementales.
- **Colorants stables :** conservent leur couleur pendant une longue période.

**7. Classification selon la composition chimique**

- **Colorants organiques :** contiennent des composés organiques tels que les hydrocarbures, les amines, les nitro composés et les azoïques.
- **Colorants inorganiques :** contiennent des composés inorganiques tels que les oxydes métalliques, les sels métalliques et les sels d'acides minéraux.

## 8. Classification selon la charge électrique :

- **Colorants cationiques** : portent une charge positive, sont utilisés pour la coloration des fibres synthétiques telles que le nylon, le polyester et l'acrylique.
- **Colorants anioniques** : portent une charge négative, sont utilisés pour la coloration des fibres naturelles telles que le coton, la soie et la laine.

## 9. Classification selon la méthode de production :

- **Colorants directs** : sont produits directement à partir des composants chimiques de base.
- **Colorants réactifs** : sont produits en modifiant chimiquement les composants de base.
- **Colorants pigmentaires** : sont produits en broyant les pigments colorés jusqu'à une taille de particule fine pour les rendre dispersibles dans les substrats de couleur.

### I.3.3. Application des colorants

Les colorants sont utilisés dans différents domaines pour leur capacité à donner des couleurs durables et variées aux substances qu'ils teignent. Ils ont une large gamme d'applications dans des plusieurs domaines, notamment [42] :

- **Industrie textile** : les colorants sont utilisés pour teindre les fibres textiles et les tissus afin de leur donner des couleurs variées et durables.
- **Industrie alimentaire** : ils sont utilisés pour colorer les aliments et les boissons, notamment les bonbons, les boissons gazeuses, les confiseries, etc.
- **Industrie cosmétique** : ils sont utilisés pour colorer les produits cosmétiques tels que les rouges à lèvres, les vernis à ongles, les fards à paupières, etc.
- **Industrie pharmaceutique** : les colorants sont utilisés pour colorer les comprimés, les capsules et les sirops afin de faciliter leur identification et leur administration.
- **Impression** : ils sont utilisés pour l'impression sur papier, carton, tissu, etc.
- **Peinture** : les colorants sont utilisés pour la production de peintures et de pigments.
- **Analyse chimique**: ils sont utilisés comme réactifs pour détecter ou quantifier certaines substances dans les échantillons.
- **Biologie** : les colorants sont utilisés en biologie pour la coloration des cellules et des tissus afin de faciliter leur visualisation au microscope.

### I.3.4. Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficiles à dégrader, hautement toxiques et nocifs pour la vie humaine et animale et pour l'environnement :

- **Toxicité sur la santé humaine** : certaines études ont montré que les colorants sont souvent sujets aux irritations cutanées et aux dermatites. Ces effets avec des manifestations d'eczéma et d'ulcères ont été observés chez des travailleurs d'usines de colorant. Les colorants provoquent

des réactions allergiques et parfois de l'asthme et surtout des dermatites eczémateuses qui ont été observées avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques.

Les colorants synthétiques à base d'amines présentent un risque de cancérogénicité, de tumeurs du système urologique, en particulier de tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

L'utilisation de colorants peut provoquer plusieurs maladies tels que : la rhinite, la granulomatose pulmonaire, les troubles digestifs, des irritations de la peau, des muqueuses des yeux et des poumons, et surtout des cancers [43].

- **Toxicité sur les milieux aquatiques :** De nombreux colorants sont toxiques pour le milieu aquatique, provoquant une destruction immédiate des biomes aquatiques même à de très faibles concentrations. Le rejet d'eaux usées contenant de grandes quantités de colorants usés dans les écosystèmes est une source sérieuse d'encrassement biologique aquatique, d'eutrophisation et de perturbations inesthétiques. Il peut nuire grandement aux espèces végétales et animales ainsi qu'aux divers micro-organismes qui vivent dans ces eaux. En raison de leur poids moléculaire élevé et de leur structure complexe, ces composés ont une très faible biodégradabilité et peuvent donc persister dans ces environnements pendant de longues périodes, provoquant des perturbations majeures dues à la réduction de divers mécanismes naturels [44].

### **I.3.5.Méthodes de traitement des colorants**

Afin de remédier aux problèmes de toxicité des colorants, plusieurs techniques de décoloration sont utilisées, les plus courantes sont [45]:

**I.3.5.1.Traitements biologiques :** la purification biologique de l'eau fait référence à la décomposition des polluants organiques de l'eau par des micro-organismes. Cette technologie est utilisée depuis plus de 150 ans. Les processus biologiques se répartissent en deux grandes catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène [46].

**-Traitement aérobie :** les polluants sont décomposés dans des unités biologiques constituées de bassins de boues activées composées de bactéries aérobies et d'autres micro-organismes. Idéalement, les polluants organiques sont oxydés en dioxyde de carbone. Après épuration, les boues sont séparées des eaux usées par décantation dans un décanteur, une partie est recyclée et l'excédent est évacué après pressage ou centrifugation.

**-Traitement anaérobie :** contrairement à la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques se produit en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Il s'agit d'un procédé efficace de traitement des déchets à forte teneur en matière organique, produisant du méthane valorisable en chaleur. Les conditions réductrices de la digestion anaérobie conviennent à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azoïque, entraînant la destruction ultérieure du chromophore, mais la minéralisation complète de la molécule initiale n'est pas possible dans de tels processus.



### I.3.5.2. Traitement physiques

Plusieurs techniques physiques sont utilisées pour traiter l'eau colorée, notamment l'adsorption, la filtration membranaire et la coagulation-floculation.

- **L'adsorption** : c'est la méthode la plus efficace pour éliminer les colorants des eaux usées de l'industrie textile, elle permet le transfert de matière entre une phase liquide ou gazeuse chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide. Il peut éliminer une large gamme de polluants. Dans l'industrie, les principaux adsorbants utilisés sont le charbon actif, la zéolithe, l'argile, l'alumine et le gel de silice [47].

- **La filtration membranaire** : c'est une technique qui est utilisée dans le dessalement de l'eau de mer depuis des dizaines d'années. Le processus consiste à piéger les polluants avec une membrane semi-perméable, conçue pour filtrer des molécules plus petites que le diamètre des pores de la membrane. La séparation dépend de la taille moléculaire, la forme, la structure, la polarisabilité et la solubilité de la membrane. L'osmose inverse, la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration sont les méthodes couramment utilisées [48].

- **La coagulation-floculation** : la qualité de l'eau de surface peut être attribuée à la présence de minuscules particules appelées colloïdes, qui affectent la couleur et la turbidité. Ces particules sont difficiles à éliminer par décantation en raison de leur vitesse de sédimentation qui est très lente. L'élimination efficace de ces colloïdes nécessite une coagulation et une floculation, qui est caractérisée par l'injection et la dispersion des agents coagulants et floculants. Cette méthode consiste à déstabiliser ces colloïdes par neutralisation de leur charge électrostatique (coagulation), suivie de leur agglomération (floculation) en agrégats qui seront éliminés ensuite par décantation et/ou filtration [49].

**I.3.5.3. Traitement chimique** : la technique la plus utilisée est l'oxydation chimique qui est généralement appliquées quand les procédés biologiques ne produisent pas les résultats souhaités. Elle est particulièrement utile pour traiter les eaux usées qui contiennent des polluants toxiques non biodégradables à des concentrations élevées. Le procédé consiste à ajouter un agent oxydant à la solution à traiter [50].

## I.4. Généralités sur les plans d'expériences

### I.4.1. Définition

Le plan d'expériences est une technique qui constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'arriver à des conclusions adéquates de manière efficace et économique. Il est dérivé des méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérience.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant un nombre d'essais raisonnablement élevé. Par conséquent, la subtilité de l'utilisation d'un plan

expérimental est de minimiser le nombre d'expériences à effectuer sans sacrifier la précision des résultats [51].

#### I.4.2. L'avantage du plan d'expérience

Le succès de l'approche originale de la planification expérimentale réside dans le fait que les résultats expérimentaux peuvent être interprétés au niveau expérimental avec un minimum d'effort, cette planification qui minimise le nombre nécessaire d'expériences, permet d'économiser du temps et des coûts financiers [52].

De plus, les principaux avantages de cette approche sont [53]:

- Réduction considérable de nombre d'essais.
- Possibilité d'augmenter le nombre ou le niveau des facteurs étudiés, et prendre en Considération les interactions possibles entre les facteurs.
- Trouvez la meilleure réponse.
- Modélisation simple des résultats.
- Haute précision des résultats de mesure.
- Améliorer l'efficacité de l'utilisation des ressources
- Déterminer quelles variables ou phénomènes (facteurs) sont les plus importants dans l'expérience
- Autoriser les erreurs aléatoires
- Optimiser certaines fonctionnalités du système expérimental.

#### I.4.3. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience [54]:

La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait que des expériences bien organisées conduisent souvent à une analyse et une interprétation relativement simple des résultats. Obtenir de bons résultats avec PEX implique les cinq étapes suivantes :

- ✓ **Fixer des objectifs :** nous choisissons d'abord tous les objectifs que nous visons, même ceux qui ne semblent pas très intéressants. La hiérarchisation des objectifs nous aide à établir la direction à prendre enter mes de sélection des facteurs, des réponses et d'initiatives spécifiques.
- ✓ **Choix d'un plan d'expérience :** le choix d'un plan d'expérience dépend des objectifs de l'expérience, du nombre de facteurs à étudier et de la quantité de ressources disponibles.
- ✓ **Exécuter le plan:** réalisez les expériences prévues et collectez les résultats des tests (réponses).
- ✓ **Analyse et interprétation des résultats :** en supposant qu'il existe un modèle de départ que nous souhaitons adapter à nos données expérimentales et que l'expérience est conçue pour nos besoins, la plupart des logiciels de plans d'expériences analysent ces données et peuvent fournir des statistiques numériques et graphiques.

✓ **Présenter et utilisation des résultats** : enfin après la présentation des résultats obtenue on pourra les utiliser.

#### I.4.4. Terminologie

La terminologie représente l'étude et l'utilisation des termes dans un domaine ou une discipline donnée, visant à créer une terminologie standardisée pour faciliter la communication et éviter les erreurs de compréhension entre les spécialistes. En modélisation, la terminologie fait référence à l'ensemble des termes et des concepts spécifiques utilisés pour décrire les éléments du modèle [55].

**I.4.4.1. Le facteur** : un facteur fait référence à une variable d'entrée ou explicative qui peut influencer les résultats d'un modèle. Les facteurs peuvent être continus ou discrets et sont généralement représentés par des symboles tels que  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Les facteurs peuvent présenter des variations dans un certain domaine de valeurs, qui peuvent être bornées ou non bornées.

En général, lorsqu'on travaille avec des modèles qui incluent plusieurs facteurs, il est courant de normaliser ces facteurs pour qu'ils puissent être comparés de manière plus facile et précise. Cette normalisation se fait en faisant varier les facteurs entre deux bornes: la borne inférieure (-1), qui représente le niveau bas, et la borne supérieure (+1), qui représente le niveau haut. L'ensemble des points que peut prendre le facteur entre ces deux bornes s'appelle le domaine de variation (figure I.7) [56].

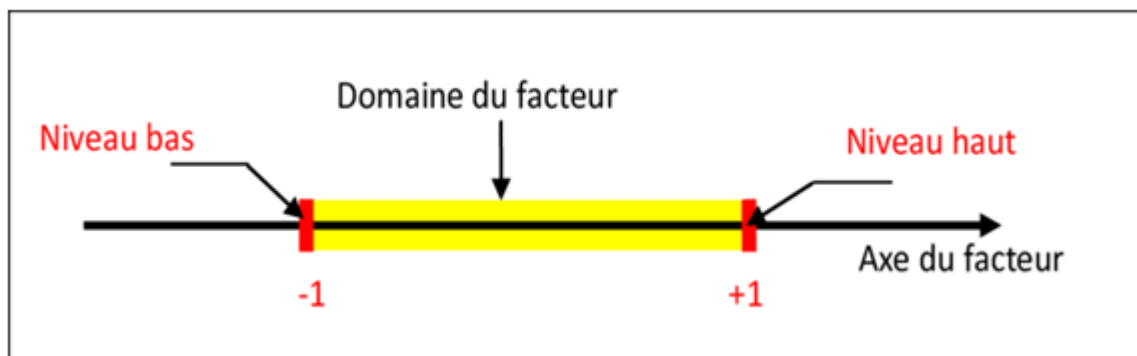


Figure I. 7. Domaine de variation [57].

##### I.4.4.1.1. Le domaine d'étude

Lorsque l'on étudie l'effet d'un facteur dans un plan d'expérience, il est important de définir son domaine d'étude, les frontières qui limitent sa variation. Le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1) sont souvent choisis comme limites pour faciliter l'analyse des résultats et la construction de modèles mathématiques (figure I.8) [58].

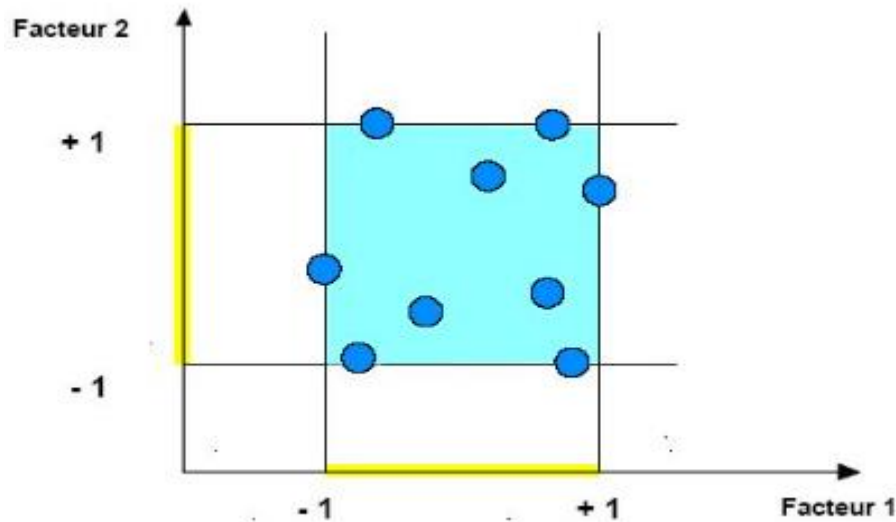


Figure I. 8. Domine d'étude définie par l'expérimentateur [59].

**I.4.4.2. La réponse :** elle est également appelé la variable dépendante, elle représente la variable que l'on cherche à expliquer ou à prédire en fonction des facteurs (figure I.9). La réponse est souvent représentée par un symbole tel que  $y$ , et peut présenter des variations dans un domaine de valeurs spécifié selon le modèle et les données utilisées [60].



Figure I. 9. Entrées et sorties d'une expérience

**I.4.4.2.1. Surface de réponse:** l'utilisation d'outils mathématiques dans la technique de modélisation statistique connue sous le nom de surface de réponse permet l'analyse et l'optimisation des réponses en fonction des niveaux de facteur d'entrée. Grâce à cette méthode, il est possible de représenter visuellement la réponse du système avec diverses combinaisons de facteurs et de niveaux. Une représentation mathématique ou graphique, connue sous le nom de surface de réponse, facilite l'analyse du lien entre les facteurs et la réponse. La surface de réponse est présentée sous forme de courbes d'une surface 2D ou 3D (figure I.10) [61].

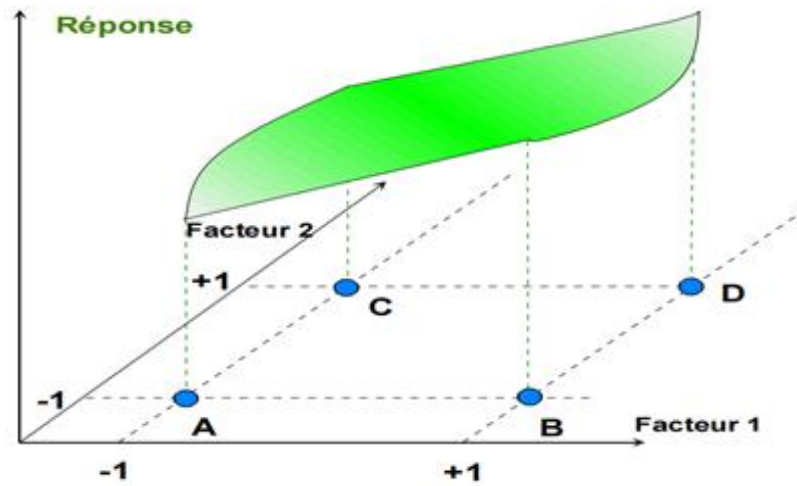


Figure I. 10. Surface de réponse [59].

#### I.4.5. Les types des plans d'expérience

Il est important de choisir le type de plan d'expérience adapté aux objectifs de recherche, et aux variables étudiées. Certains types de plans peuvent également être combinés ou adaptés en fonction des besoins spécifiques de l'étude. Il existe plusieurs types de plans d'expériences. Les plus utilisés sont comme suit :

**1-Plan de mélange :** Ce type de plan d'expérience est particulièrement adapté aux facteurs dépendants, il est utilisé lorsque l'expérimentateur souhaite déterminer les proportions optimales des composants dans un mélange pour obtenir une réponse souhaitée [59].

Suivant l'emplacement des points représentatifs des compositions, on distingue trois types de plans de mélanges : les plans en réseaux, les plans de mélanges centrés et les plans de mélanges centrés augmentés.

**2- Plan de criblage :** Un plan de criblage est utilisé pour identifier rapidement les facteurs les plus influents parmi un grand nombre de facteurs potentiels. Il permet de réduire l'espace de recherche en éliminant les facteurs qui n'ont pas un effet significatif sur la réponse. Les plans de criblage sont généralement conçus pour être efficaces en termes de nombre d'essais nécessaires. Les plus connus sont les plans dits factoriels, qui ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires, et les plans de Plackett-Burman [62].

**3- Plan de modélisation :** Ce type de plan d'expérience appelé également plan pour surface de réponse est utilisé pour modéliser la relation entre les variables indépendantes (facteurs) et la variable dépendante (réponse) en utilisant un modèle mathématique de second degré. Le plan de modélisation implique de sélectionner des combinaisons spécifiques de niveaux des facteurs pour générer une surface de réponse, il est utilisé pour optimiser les performances du

système étudié. Les plans de surface les plus courants sont : les plans composites centrés, de Doehlert, Box-Behnken et autres [63].

#### I.4.5.1. Le plan Box-Behnken

En 1960, Box et Behnken ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du second ordre, permettant d'estimer certaines interactions. Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moins que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs.

Un plan de Box-Behnken est un plan de surface de réponse qui n'implique pas de plan factoriel fractionnaire. Sa structure est symétrique où chaque facteur a trois niveaux. Il s'agit d'une combinaison de plans factoriels à deux niveaux avec des blocs incomplets équilibrés suivant une permutation spécifique avec plusieurs exécutions au centre du domaine expérimental. Par exemple, le plan de Box-Behnken à quatre facteurs est un cube à 16 côtés représentant 27 essais (figure I. 11) [64].

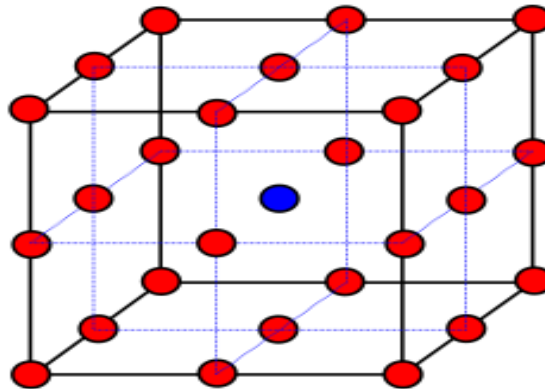


Figure I. 11. Illustration d'un plan Box-Behnken à quatre facteurs.

##### I.4.5.1.1. Avantage du plan de Box-Behnken

Les principaux avantages de ce plan sont [65]:

- Il assure l'optimisation finale des processus souhaités.
- Il permet l'estimation des paramètres du modèle quadratique, la construction de plans séquentiels et la détection de l'inadéquation du modèle.
- Il exige 3 niveaux pour chaque facteur afin d'assurer les conditions d'orthogonalité.
- Il possède la propriété de séquentialité
- L'erreur de prédiction pour la réponse calculée est inférieure à l'erreur expérimentale.

##### I.4.5.1.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique associé au plan de Box-Behnken pour  $i$  facteurs est un modèle du second degré classique, sa forme générale est définie comme suit [65] :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} a_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^{k-1} \sum_{j=2}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{I. 6})$$

Où :

Y : est la réponse estimée et  $x_i, x_j$  sont les variables codées.

$a_0$  : est la constante.

$a_i$  : représente le coefficient linéaires du  $i^{\text{ème}}$  facteur.

$a_{ii}$  : représente le coefficient quadratique du  $i^{\text{ème}}$  facteur.

$a_{ij}$  : représente le coefficient d'interaction entre les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  facteurs et  $\varepsilon$  est le terme d'erreur aléatoire.

### I.4.5.1.3. Estimation des paramètres

L'estimation des paramètres dans un plan d'expériences de Box-Behnken est généralement effectuée à l'aide des méthodes des moindres carrés. Cependant, la disposition spécifique des points pour les niveaux des facteurs dans le plan de Box-Behnken permet d'optimiser la précision des estimations des paramètres. Il se fait en deux étapes principales :

- Pour la première étape, il convient de générer un plan d'expérience en utilisant une grille centrale ainsi que des points hauts et bas pour chaque facteur. Il est important que ce plan soit équilibré de manière appropriée pour assurer une estimation précise des paramètres.

- La deuxième étape implique l'ajustement d'un modèle de réponse surface aux données collectées à partir du plan d'expérience. Cette étape utilise fréquemment la méthode des moindres carrés pour estimer les paramètres qui correspondent aux effets principaux ainsi qu'aux interactions entre facteurs [66].

### I.4.5.1.4. Analyse des résultats

#### I.4.5.1.4.1. Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients dans une équation de régression est souvent évaluée à l'aide du test de Student. On compare les valeurs de  $t_j$  calculer selon la formule (I.7) par rapport à la valeur de Student tabulé:

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_a} \quad (\text{I.7})$$

Où :

$t_j$ : coefficient de Student.

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

$s_a$  : est l'écart quadratique moyen défini par :

$$S_a^2 = \frac{S_{rep}^2}{N} \rightarrow S_a = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{I. 8})$$

Si :

$t_j > t_{\alpha}(f)$  : le coefficient  $a_j$  est significativement différent de zéro.

$t_j < t_{\alpha}(f)$  : le coefficient  $a_j$  est non significatif.



$t_{\alpha}(f)$  : valeur tabulée de Student pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté  $f$ .

#### I.4.5.1.4.2. Validation du modèle

##### A- Recherche de biais

Le test de FISCHER consiste à comparer la variance résiduelle  $R_{rés}^2$  à la variance de reproductibilité [67-68].

La variance résiduelle est estimée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad (\text{I. 9})$$

Avec :

$(N - l)$  : nombre de degré de liberté.

$l$  : nombre de coefficients significatifs.

$y_i$  : réponse expérimentale.

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

L'absence de biais peut être vérifiée par le test de Fisher Snedecor donné par :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} \quad (\text{I. 10})$$

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

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} < F(\alpha, (N - l), (m - 1 \text{ ou } n_0 - 1)) \quad (\text{I. 11})$$

$F_{\alpha}(f_1, f_2)$  représente la valeur tabulée de Fisher pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et pour les nombres de degrés de liberté  $f_1 = N - l$  et  $f_2 = n_0 - 1$

##### B) Validation de l'équation de régression

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{I. 12})$$

Où :

$\bar{y}$  : est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :  $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$

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

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$  : Somme des carrés des résidus SSE.

$F_{\alpha}(f_1, f_2)$  : valeur tabulée pour les nombres de degrés de liberté :  $f_1 = l - 1$  et  $f_2 = N - l$

L'équation est adéquate si le rapport de l'équation (I. 16) est supérieur à la valeur tabulée

$F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = l - 1$  et  $f_2 = N - l$ .

Plus la valeur de F excède celle de  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ , plus l'équation de régression est efficiente [69].

### I.4.5.1.4.3. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination, noté  $R^2$  est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale (somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression notée SST). Sa formule de calcul est la suivante [70]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{I. 13})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus le modèle est représentatif. Lorsque l'échantillon est d'étendu assez faible, il est important de prendre en compte une correction pour l'erreur systématique, la formule de correction est la suivante :

$$R_{ajusté}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} = 1 - (1 - R^2) \frac{N - 1}{N - l} \quad (\text{I. 14})$$

Avec :

$R_{ajusté}^2$  : est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple  $R^2$ .

### I.4.5.1.4.4. Analyse des résidus

Un résidu est défini comme la différence entre la réponse mesurée et la réponse prédite par le modèle de régression.

$$\text{Résidu} = \varepsilon = (y_i - \hat{y}_i) \quad (\text{I. 15})$$

C'est une analyse graphique qui est basée sur la comparaison des résidus en fonction des réponses prédites. Elle nous permet d'identifier les défauts d'un modèle et de déterminer s'il existe une relation entre les résidus et les réponses prédites. Dans le diagramme des résidus, si la distribution des points est aléatoire: le modèle explique bien les résultats expérimentaux [71].

## CHAPITRE II

## MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

## II.1. Matériel utilisé

Le but de cette étude est de modéliser l'adsorption du colorant Rouge Congo (adsorbat) sur un adsorbant argileux par un plan Box Behnken. Cette étude a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie de l'université de Bejaia, où nous avons utilisé divers matériels afin de réaliser les différentes expériences. La liste du matériel utilisé est présentée dans l'annexe.

## II.1.1. Réactifs

## II.1.1.1. L'argile

L'argile (adsorbant) utilisée dans cette étude est naturelle. Elle est d'origine Espagnole, elle nous a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires COGB-Labelle (Bejaia), qui l'applique dans la décoloration des huiles alimentaire.

La composition chimique de cette argile selon la fiche technique de l'entreprise est présentée dans le [tableau II.1](#). La perte au feu à 1000 °C de ce matériau est de 8,5 %.

**Tableau II.1.** Composition chimique de l'argile traitée à 1000 °C.

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

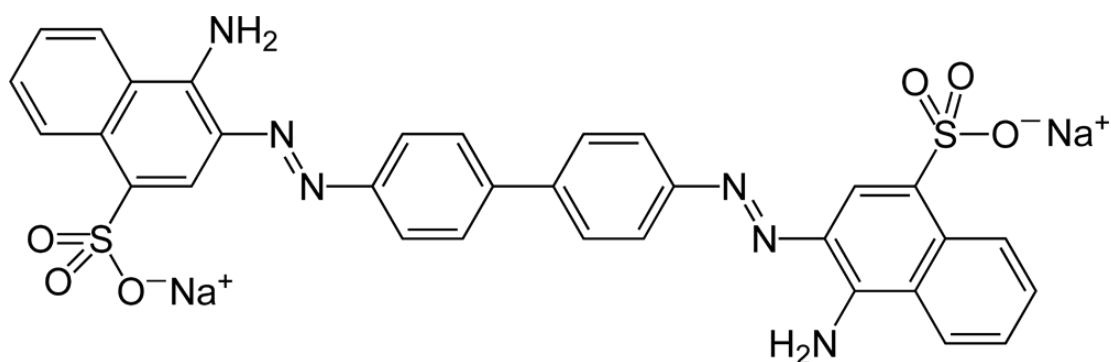
## II.1.1.2. Le colorant (Rouge Congo)

Le Rouge Congo (RC) ([figure II.1](#)) est un colorant organique synthétique de la famille des azoïques typiquement anionique [72], qui se lie aux structures amyloïdes, formant un complexe coloré apparaissant en rouge sous un microscope. Il est largement utilisé en biologie et en chimie pour sa capacité à se lier à certaines structures ou substances et produire une coloration distinctive. Il tire son nom du fait qu'il a été initialement utilisé pour colorer les tissus de l'État du Congo, aujourd'hui la république démocratique du Congo.



**Figure II.1.** Le rouge Congo [73].

Le RC est un colorant très soluble dans l'eau et stable à l'air et à la lumière [74]. Les principales propriétés de ce colorant sont données dans le [tableau II.2](#), et sa structure chimique est donnée dans la figure ([figure II.2](#)).



**Figure II.2.** La structure chimique du Rouge Congo [75].

**Tableau II. 2.** Les propriétés physiques et chimiques du Rouge Congo [75]:

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Formule chimique          | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$  |
| Masse molaire (g/mol)     | 696,67   |
| Point de fusion (°C)      | >360   |
| Nom <a href="#">IUPAC</a> | Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique               |
| Pression d'ébullition     | 760 mm Hg  |
| Solubilité                | 25 g·l <sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool |
| $\lambda_{max}$ (nm)      | 498  |

### ➤ L'utilisation du Rouge Congo

L'application principale de ce colorant réside dans le secteur industriel, en particulier dans la teinture des textiles, du papier, des plastiques et de l'imprimerie.

En chimie, le RC est utilisé comme indicateur coloré du pH pour détecter certaines caractéristiques chimiques, telles que la présence des structures amyloïdes ou de certaines liaisons chimiques spécifiques.

Le RC est utilisé par les experts en histologie pour colorer une gamme de cellules et de substances, y compris les cellules éosinophiles, les dépôts de protéines pathologiques, les cellules de la muqueuse gastrique, la kératine et les os embryonnaires. Ce colorant a été également utilisé comme colorant histochimique pour la quantification des dépôts amyloïdes dans les tissus cérébraux [76].

### ➤ La toxicité du Rouge Congo

Il est important de savoir que le rouge Congo, dans sa forme pure est de plus en plus moins utilisé, en raison de sa toxicité, les principaux problèmes associés à ce colorant sont :

- S'il entre en contact avec la peau, il peut être toxique, comme il peut provoquer des brûlures.
- En cas de consommation, il peut entraîner des effets mutagènes et cancérogènes.
- La dose létale orale de Rouge Congo, déterminée par le test DL50, pour le rat est de 15200 mg.kg<sup>-1</sup> du poids corporel. Pendant ce temps, les lapins de toutes les espèces ont une DL50 de 4000 mg.kg<sup>-1</sup> du poids corporel. Quant à l'homme, la dose létale est de 143 mg.kg<sup>-1</sup> du poids corporel [77].

## II.2.Méthodes expérimentales

### II.2.1.Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique largement utilisée en science des matériaux, elle permet à la fois de démontrer la nature cristalline ou amorphe d'un solide, ainsi qu'à en déterminer les différentes phases cristallines. Le principe de la DRX consiste à faire diffracter des rayons X sur un échantillon solide plat ou en poudre. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'arrangement des atomes dans un matériau, la taille des cristaux, les distances interatomiques et d'autres paramètres structuraux [78].

La DRX est une technique d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda(\text{II.1})$$

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

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident (nm).

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

$\theta$ : angle d'incidence ou de déviation des rayons X.

La structure de l'argile utilisée dans cette étude a été déterminée par un diffractomètre à poudre de type INEL, le rayonnement monochromatique irradiant l'échantillon est produit par une anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ). Le diffractogramme a été enregistré de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$  et un temps de comptage de 10 secondes [79].

### II.2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse utilisée pour étudier l'interaction des molécules avec la lumière infra rouge. Elle repose sur le principe de la transformée de Fourier, qui permet de convertir un signal dans le domaine temporel en un spectre dans le domaine des fréquences.

Dans cette technique, un faisceau de lumière infrarouge est dirigé vers un échantillon. Les molécules présentes dans l'échantillon absorbent une partie de cette lumière à des fréquences spécifiques correspondant à leurs vibrations moléculaires. Le reste de la lumière est ensuite détecté et analysé. Grâce à la transformée de Fourier, la spectroscopie IRTF permet d'obtenir rapidement des spectres infrarouges complets et d'interpréter les bandes d'absorption correspondantes. Cela facilite l'identification des composés chimiques présents dans l'échantillon et la caractérisation de leurs propriétés [80].

Le spectre infrarouge de l'argile utilisée dans cette étude a été réalisé à l'aide d'un spectromètre *Cary 630 FTIR*, sur une gamme de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### II.2.3. Mesures texturales

La texture d'un matériau est déterminée par sa surface particulière, le volume total des vides, la répartition des vides, et les formes et tailles de ces espaces. Dans le domaine d'adsorption, la compréhension de ces caractéristiques est cruciale pour évaluer la capacité d'un matériau à adsorber d'autres substances.

Pour déterminer la structure d'un matériau, les scientifiques utilisent les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition ( $77\text{K}$ ). Ce processus implique une analyse volumétrique, qui mesure la quantité de gaz adsorbé sur un échantillon lorsque la pression est appliquée à la surface en question. Cependant, avant que cela puisse se produire, toute espèce retenue par physisorption, comme le dioxyde de carbone ou les molécules d'eau, doit être éliminée de la surface de l'échantillon grâce au dégazage sous vide à une température spécifique.

En pratique, l'analyse texturale d'un adsorbant peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce procédé est fondé sur les travaux de recherche de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont conçu une théorie de la physisorption basée sur un certain nombre d'hypothèses [81 - 82]:

- ✓ La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- ✓ L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- ✓ Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

En pratique, l'équation de BET est utilisée ou sa forme :

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

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

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

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant.

C: Constante caractéristique du système gaz-solide avec

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{II. 3})$$

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

$E_L$ : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

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

$$y = ax + b \quad \text{Avec } a = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet de déterminer les valeurs de

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{b \cdot V_m}$$

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

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

Avec :

$S_{BET}$ : Surface spécifique du solide.

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

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

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

Donc on obtient la relation :  $S_{BET} = 4,356 \cdot V_M \quad (\text{II. 5})$

### II.2.4. Analyse par Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine UV- visible (100 - 800 nm). Elle fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide [83].

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV visible, il mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant à travers un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique ( $I_0$ ).

Le rapport  $\left(\frac{I_0}{I}\right)$  appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en (%) et l'absorbance  $A$  est exprimée à partir de la transmittance. Il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i = -\log T \quad (\text{II. 6})$$

Où :

A: Absorbance (sans unité).

$I_0$ : Intensité de la lumière incidente.

I: Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur à  $I_0$ ).

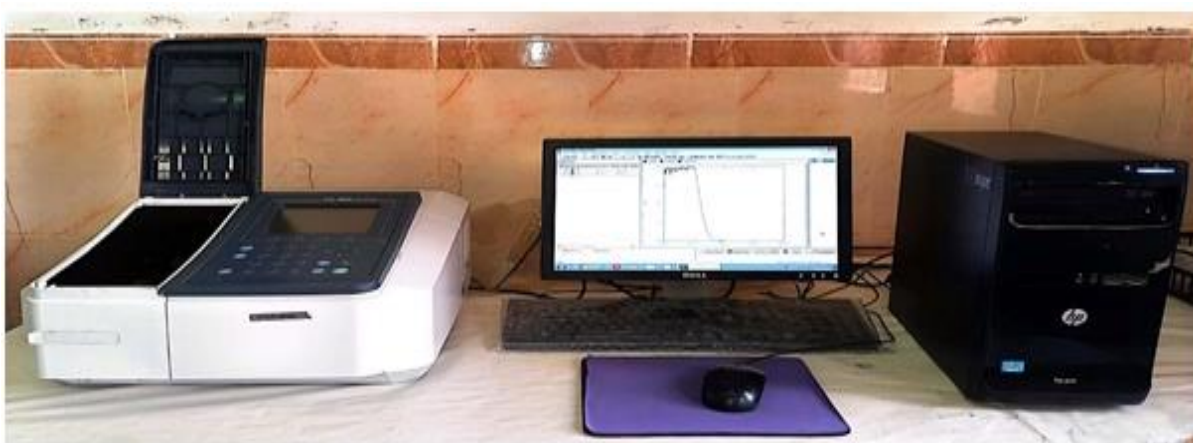
$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ;

$l$ : Epaisseur de la solution traversée (cm).

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L).

T : Transmittance, souvent exprimée en %.



**Figure II. 3.** Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU 1800 UV.



Pour que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée, certaines conditions doivent être vérifiées:

- La lumière doit être monochromatique ;
- La solution ne doit pas être fluorescente et ne doit pas être hétérogène ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- Absence de transformations photochimiques dans le soluté.

### II.3. Le protocole expérimental

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur batch agité. Une masse de 0,1g d'argile a été introduite dans un erlenmeyer contenant 100 ml de la solution de colorant RC à la concentration désirée (20, 60 ou 100 mg.L<sup>-1</sup>) préalablement portée à un pH (4, 7 ou 10) et à une température désirée (25, 35 ou 45 °C). Le mélange hétérogène est maintenu sous agitation magnétique à l'air libre à une vitesse de 300 tours/min. Après un temps d'agitation bien définie (5, 17,5 ou 30 min), les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle (C<sub>t</sub>) du RC est suivie par un spectrophotomètre UV à double faisceau SHIMADZU 1800 à une longueur d'onde de  $\lambda_{\max} = 498$  nm. A noter, que toutes les solutions dont l'absorbance est supérieure à 1 ont été diluées.



**Figure. II. 4.** Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

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

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)}{m} \cdot v \cdot 10^{-3} \text{ (II.7)}$$

Avec :

C<sub>0</sub> : concentration initiale du RC (mg/l).

C<sub>t</sub> : concentration du RC dans le surnageant à l'instant t (mg/l).

m : masse de l'argile (g).

V : volume de la solution (ml).

## CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

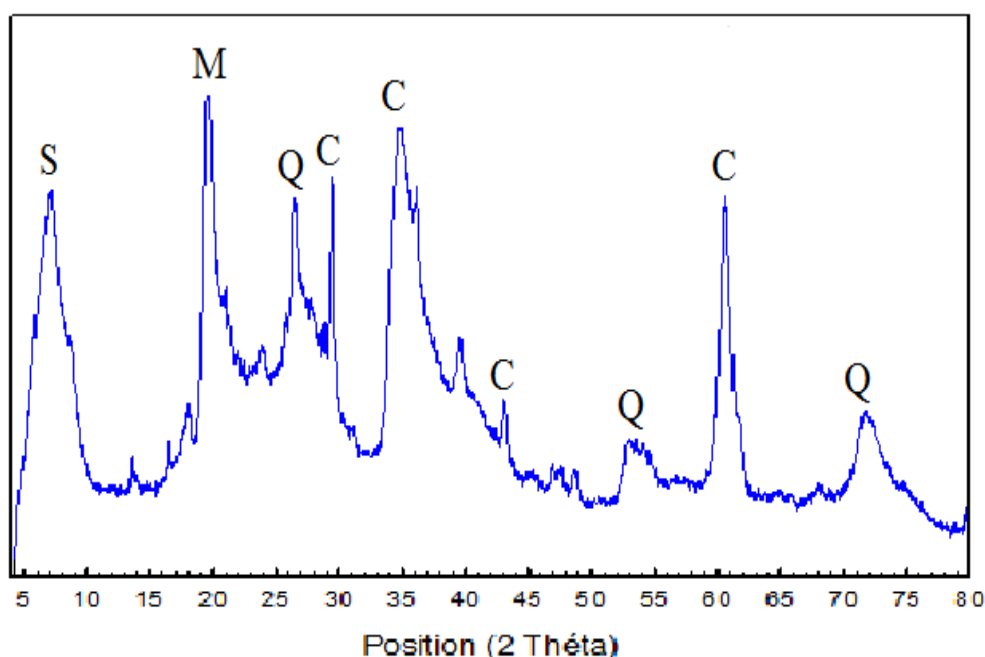
Dans ce chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus au cours de notre étude à savoir :

- Les résultats de caractérisation de l'argile utilisée par les différentes techniques.
- Les résultats de la modélisation par un plan Box Behenken de l'adsorption du rouge Congo sur l'argile.

### III.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile

#### III.1.1. Caractérisation minéralogique par DRX

Les différentes phases minéralogiques présentes dans l'échantillon d'argile étudié ont été caractérisées à l'aide de la technique de Diffraction des Rayons X sur un diffractomètre de poudre de type INEL. L'identification des différentes phases constituant notre argile a été réalisée en se basant sur les informations fournies par la fiche technique du produit ainsi que sur les travaux de recherche disponibles dans la littérature. Selon la fiche technique fournie par l'entreprise, cette argile inter stratifiée correspond au type kérolite-stévensite. Les principales phases cristallines présentes dans le diffractogramme sont indiquées dans la [figure III.1](#).



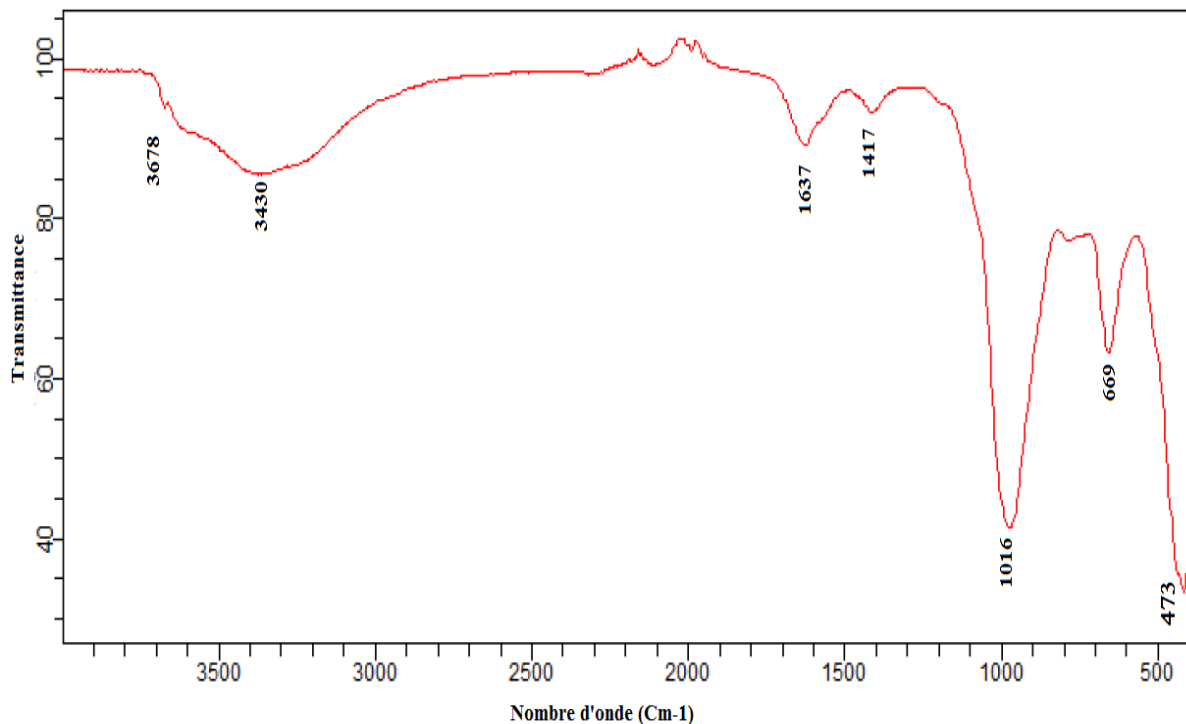
**Figure III.1.** Spectre DRX de l'argile.

L'argile étudiée est principalement composée de minéraux argileux, qui représentent 98% de sa composition [84]. Les principales phases cristallines observées dans le diffractogramme comprennent la sépiolite (S) à un angle de diffraction de  $2\theta = 7,1^\circ$ , les minéraux argileux (CM) à un angle de  $2\theta = 19,5^\circ$ , la calcite (C) avec des pics à  $2\theta = 29,4^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $43,1^\circ$  et  $60,5^\circ$ , ainsi que le quartz (Q) à des angles de  $2\theta = 26,4^\circ$ ,  $52,8^\circ$  et  $71,8^\circ$ .

Il est important de souligner que la fraction argileuse de notre matériau est fortement dominée par une proportion significative de kérolite-stévensite, qui constitue une part importante de sa composition.

### III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge a été effectuée en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 630FTIR. Le spectre a été enregistré sur la poudre d'argile dans la plage de nombre d'onde de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre infrarouge obtenu est illustré dans la [figure III.2](#) ci-dessous.



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

Le spectre infrarouge a révélé plusieurs bandes d'absorption, que nous décrivons comme suit -

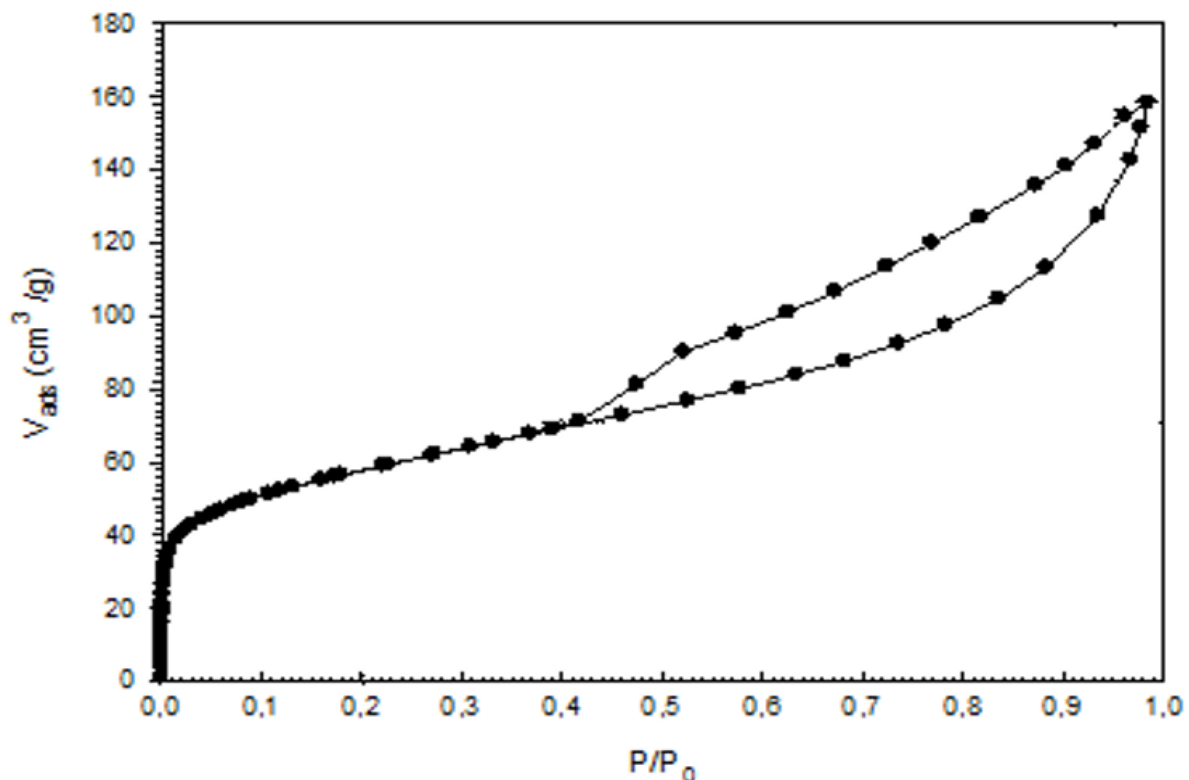
- La bande observée à 3678  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations octaédriques Mg (élongation  $\text{Mg}_3\text{OH}$ ) [85]. Cette caractéristique confirme la présence de minéraux argileux tels que la kérolite, la stévensite et la sépiolite, qui possèdent une structure trioctaédrique.
- Les bandes de vibration à 3430  $\text{cm}^{-1}$  et 1637  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [86].
- La bande intense à 1016  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements Si-O présents dans les sites Q [87].
- Les bandes à 669  $\text{cm}^{-1}$  et 473  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations Si-O-R, où R peut être Mg, Fe ou Al [88-89].

La bande à 1417  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence d'une petite quantité de calcite dans le mélange [90].

### III.1.3. Propriétés texturales

Les caractéristiques de texture de l'adsorbant ont été évaluées en utilisant l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K (figure III.3), mesurée à l'aide d'un banc volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics). Ces résultats ont été confirmés par des références antérieures [79].

L'isotherme d'adsorption et de désorption a été obtenue en introduisant de manière continue des quantités d'azote connues à la température d'ébullition de l'azote liquide (77K) et à pression atmosphérique. La quantité de gaz adsorbée ou désorbée a ensuite été déterminée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme obtenue permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon en utilisant la méthode BET, décrite en détail dans la partie II.



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

La figure III.3 illustre que l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur l'argile présente un profil de type IV, avec une hystérésis de type H3 selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est généralement observé avec des adsorbants mésoporeux qui contiennent à la fois des micropores et des mésopores. La forme caractéristique de la boucle d'hystérésis (type H3) peut être attribuée à la présence de pores en fente dans le matériau solide [91-92].

Les caractéristiques texturales de l'argile, telles que la surface spécifique BET (SBET), le volume spécifique des micropores ( $V_{mic}$ ), la surface spécifique externe ( $S_{ext}$ ), la surface spécifique des micropores ( $S_{mic}$ ) et la surface spécifique totale ( $S_{Tot}$ ), ont été déterminées en

utilisant différentes expressions mathématiques, notamment la méthode BET. Les propriétés poreuses de l'argile sont résumées dans le [tableau III.1](#).

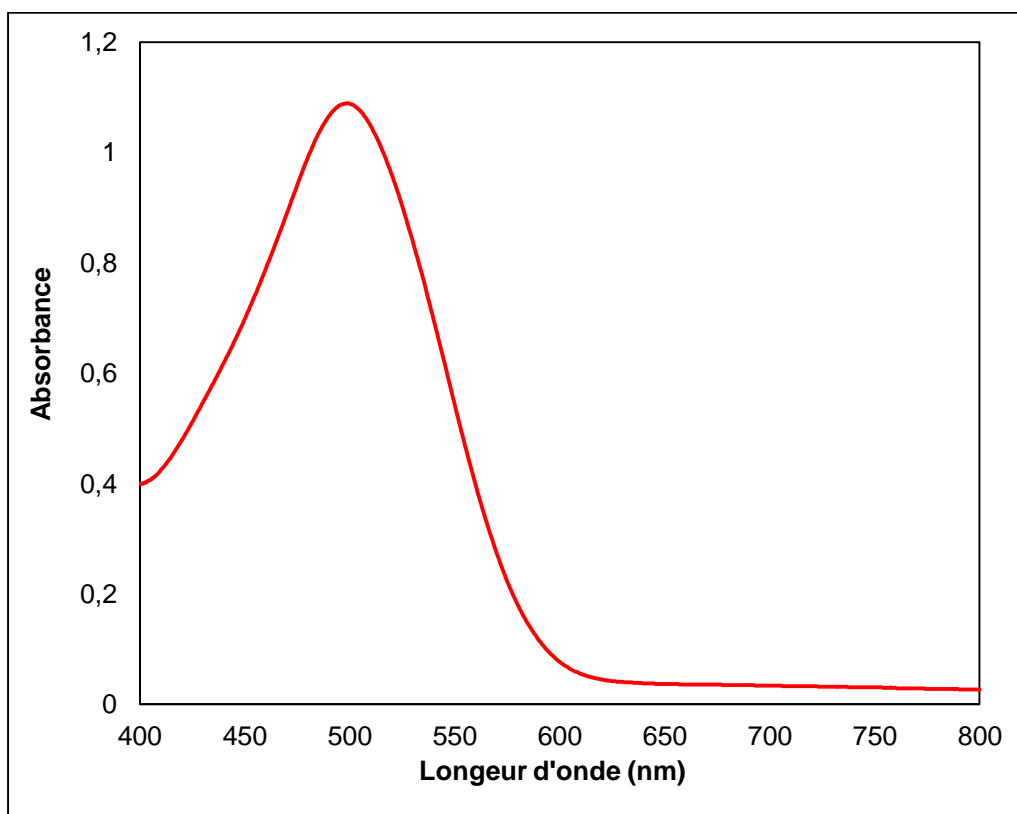
**Tableau III.1.** Propriétés structurales de l'argile.

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

### III.2. Résultat de modélisation par le plan box behenken

Dans cette partie, nous présentons les résultats de modélisation par le plan box behenken de l'adsorption du RC sur l'adsorbant argileux.

Toutes les solutions ont été analysées à une longueur d'onde  $\lambda_{max} = 498$  nm, qui correspond à la longueur d'onde maximale du rouge Congo, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm ([figure III. 4](#)).



**Figure III.4.** Spectre UV-visible du rouge Congo.

La détermination de la concentration résiduelle du RC dans la solution aqueuse après chaque expérience a été obtenue grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage ([figure III.5](#)) établie par l'analyse des solutions du colorant à différentes concentrations (de 1 à  $12\text{mg.L}^{-1}$ ) par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max} = 498$  nm).

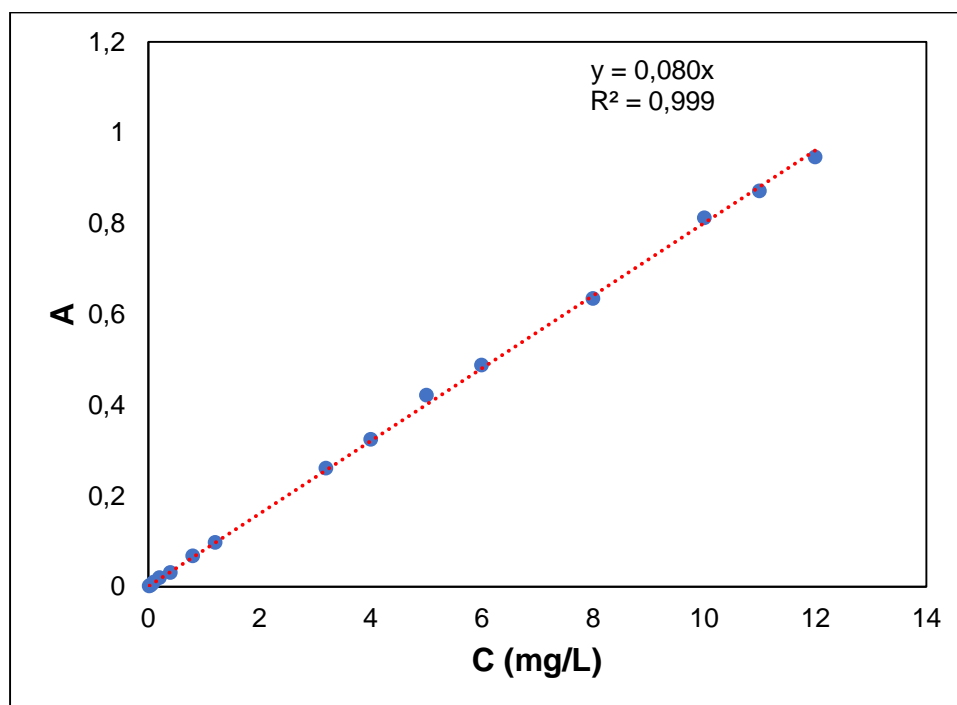


Figure III.5. Courbe d'étalonnage du rouge Congo.

## II.2.1. Modélisation

### III.2.1.1. Programmation des essais

**a- Choix des facteurs :** afin de modéliser l'adsorption du colorant RC sur l'argile, nous avons identifié quatre facteurs qui pourraient potentiellement influencer la quantité de colorant adsorbée, en nous appuyant sur des études antérieures [93]. Ces quatre facteurs, ainsi que leurs niveaux (bas, centré, haut), sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 2. Niveau des variables choisies pour l'optimisation.

| Paramètres                 | Niveau bas (-1) | Niveau centré (0) | Niveau haut (+1) |
|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| A<br>(temps en min)        | 5               | 17,5              | 30               |
| B<br>(Concentration en RC) | 20              | 60                | 100              |
| C<br>(Température en C°)   | 25              | 35                | 45               |
| D<br>(pH)                  | 4               | 7                 | 10               |

**b- Choix de la réponse :** la réponse  $y$  choisie à modéliser est la quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) de l'argile, elle a été calculée selon l'équation II.7.

**c- Choix du plan expérimental:** le plan choisi est un plan Box-Behnken à 4 facteurs et à trois niveaux (haut, centré et bas) et trois répétitions au centre du domaine de l'étude.

Dans notre cas le modèle s'écrit sous cette forme:

$$y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4D + a_{11}A^2 + a_{22}B^2 + a_{33}C^2 + a_{44}D^2 + a_{12}AB + a_{13}AC + a_{14}AD + a_{23}BC + a_{24}BD + a_{34}CD \text{ (III.1)}$$

### III.2.1.2. Résultats des expériences

Les réponses  $y_i$  qui sont les quantités du colorant adsorbées par l'argile, ont été mesurées pour les 27 points expérimentaux. Pour chaque essai, on fixe les paramètres à leurs niveaux (bas, centre ou haut), pour toutes les combinaisons possibles. Le nombre d'expériences (N) nécessaires à la mise au point d'un PBB est défini comme  $N = 2k(k-1) + n_0$ , (où k est le nombre de facteurs et  $n_0$  le nombre de points centraux). Dans notre cas  $N = 27$ .

L'ensemble des résultats obtenus pour les 27 expériences du plan sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau III. 3.** Matrice des expériences du plan Box-Behnken.

| N° | t (min) | C (mg/L) | T (C°) | pH | Y (mg/g) |
|----|---------|----------|--------|----|----------|
| 1  | 5       | 20       | 35     | 7  | 13,92    |
| 2  | 30      | 20       | 35     | 7  | 18,23    |
| 3  | 5       | 100      | 35     | 7  | 41,25    |
| 4  | 30      | 100      | 35     | 7  | 70,78    |
| 5  | 17,5    | 60       | 25     | 4  | 30,78    |
| 6  | 17,5    | 60       | 45     | 4  | 52,90    |
| 7  | 17,5    | 60       | 25     | 10 | 24,38    |
| 8  | 17,5    | 60       | 45     | 10 | 31,88    |
| 9  | 5       | 60       | 35     | 4  | 41,56    |
| 10 | 30      | 60       | 35     | 4  | 50,84    |
| 11 | 5       | 60       | 35     | 10 | 25,63    |
| 12 | 30      | 60       | 35     | 10 | 35       |
| 13 | 17,5    | 20       | 25     | 7  | 13,78    |
| 14 | 17,5    | 100      | 25     | 7  | 43,75    |
| 15 | 17,5    | 20       | 45     | 7  | 17,96    |
| 16 | 17,5    | 100      | 45     | 7  | 86,25    |
| 17 | 5       | 60       | 25     | 7  | 21,09    |

|           |      |     |    |    |       |
|-----------|------|-----|----|----|-------|
| <b>18</b> | 30   | 60  | 25 | 7  | 28,44 |
| <b>19</b> | 5    | 60  | 45 | 7  | 28,91 |
| <b>20</b> | 30   | 60  | 45 | 7  | 50,91 |
| <b>21</b> | 17,5 | 20  | 35 | 4  | 17,92 |
| <b>22</b> | 17,5 | 100 | 35 | 4  | 97,48 |
| <b>23</b> | 17,5 | 20  | 35 | 10 | 12,18 |
| <b>24</b> | 17,5 | 100 | 35 | 10 | 44,84 |
| <b>25</b> | 17,5 | 60  | 35 | 7  | 34,69 |
| <b>26</b> | 17,5 | 60  | 35 | 7  | 36,56 |
| <b>27</b> | 17,5 | 60  | 35 | 7  | 32,50 |

Les résultats de la matrice précédente ont été analysés en utilisant le logiciel statistique DESIGN EXPERT version 13.

**III.2.1.3. Analyse statistique du modèle**

**III.2.1.3.1. Vérification de la signification des coefficients**

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression permettent d'aboutir à l'équation donnant les quantités du colorant adsorbées par l'argile en fonction des 4 paramètres étudiés sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau III. 4.** Valeurs des coefficients du modèle.

|                                  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Effets linéaires et quadratiques | <b>a<sub>0</sub></b>  | <b>a<sub>1</sub></b>  | <b>a<sub>2</sub></b>  | <b>a<sub>3</sub></b>  | <b>a<sub>4</sub></b>  | <b>a<sub>11</sub></b> | <b>a<sub>22</sub></b> | <b>a<sub>33</sub></b> | <b>a<sub>44</sub></b> |
|                                  | 34,58                 | 6,82                  | 24,20                 | 8,88                  | -9,80                 | -1,50                 | 4,97                  | -0,94                 | 3,35                  |
| Effets d'interaction doubles     | <b>a<sub>12</sub></b> | <b>a<sub>13</sub></b> | <b>a<sub>14</sub></b> | <b>a<sub>23</sub></b> | <b>a<sub>24</sub></b> | <b>a<sub>34</sub></b> |                       |                       |                       |
|                                  | 6,30                  | 3,66                  | 0,022                 | 9,58                  | -11,72                | -3,35                 |                       |                       |                       |

Le modèle mathématique des quantités du colorant adsorbées en remplaçant les valeurs des différents coefficients par leur valeurs est donné par l'équation suivante :

$$y = 34,58 + 6,82A + 24,20B + 8,88C - 9,80D - 1,50A^2 + 4,97B^2 - 0,9404C^2 + 3,35D^2 + 6,30AB + 3,66AC + 0,0225AD + 9,58BC - 11,72BD - 3,65CD \quad (III.2)$$



La vérification de la signification des coefficients est basée sur le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de confiance de 95%, autrement dit, si la valeur de Student associée à ce facteur est supérieure à la valeur tabulée de Student pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté  $f$ .

Cette signification des coefficients peut être vérifiée graphiquement par le diagramme de Pareto (figure III. 6).

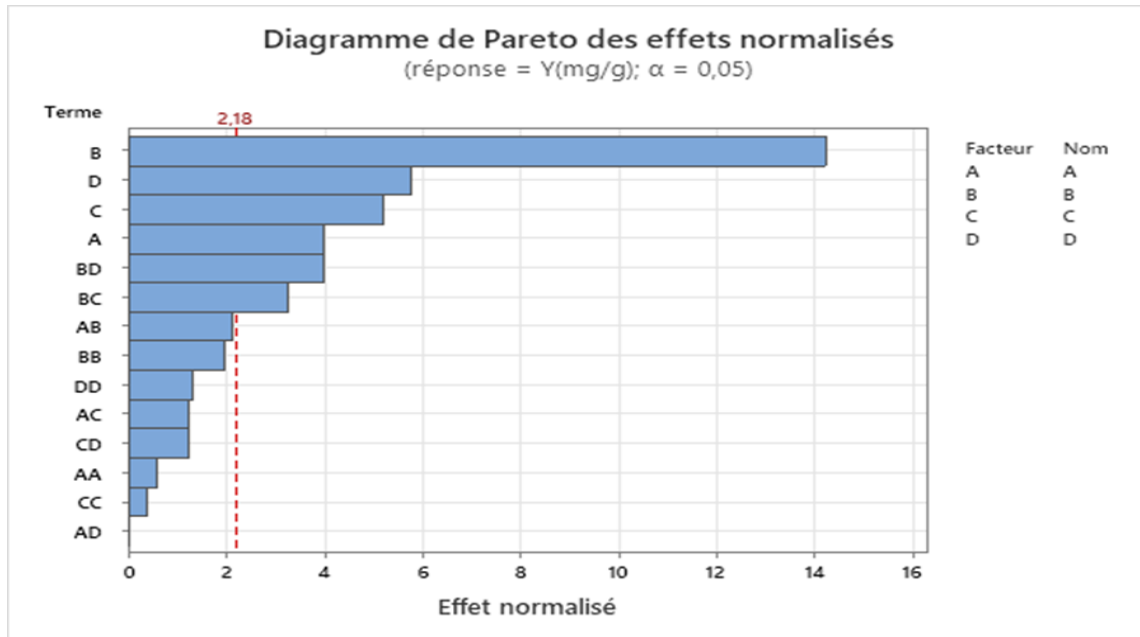


Figure III. 6. Diagramme de Pareto des effets standards.

La ligne verticale rouge dans le diagramme indique la valeur tabulée de STUDENT pour un niveau de confiance de 95 %. Les effets qui ont  $t_j$  inférieur à 2,18 sont statistiquement non significatifs [94-95]. L'analyse de ce diagramme, montre que les valeurs des coefficients de STUDENT associés aux coefficients double (AA, BB CCet DD) et aux coefficients d'interaction (AB, AC, AD et CD) sont inférieure à 2,18, ce qui signifie que les coefficients  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{33}$ ,  $a_{44}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{13}$ ,  $a_{14}$  et  $a_{34}$  sont à éliminés de l'équation de régression. Notre modèle après l'élimination des coefficients non-significatifs et sous réserve de validité s'écrit donc selon l'équation suivante:

$$y = 34,58 + 6,82A + 24,20B + 8,88C - 9,80D + 9,58BC - 11,72BD \text{ (III. 3)}$$

### III.2.1.4. Analyse de la variance

L'ANOVA est basée sur la statistique de Fisher, qui consiste à comparer la valeur F définie comme le rapport entre l'effet quadratique moyen et l'erreur quadratique moyenne, et la valeur tabulée de la distribution F à un niveau de signification et un certain nombre de degrés de liberté.

Cette méthode d'analyse statistique a été utilisée pour déterminer l'importance du modèle de régression et l'impact des divers facteurs et leurs interactions.

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique sont regroupés dans le [tableau III. 5](#).

**Tableau III. 5.**Analyses de la variance (ANOVA).

| Source           | Sum of Squares | Mean Square | F-value | p-value  |                 |
|------------------|----------------|-------------|---------|----------|-----------------|
| <b>Model</b>     | 11132,41       | 795,17      | 22,91   | < 0.0001 | significant     |
| A-Temps          | 558,15         | 558,15      | 16,08   | 0,0017   |                 |
| B-Concentration  | 7025,74        | 7025,74     | 202,39  | < 0.0001 |                 |
| C-Température    | 946,79         | 946,79      | 27,27   | 0,0002   |                 |
| D-pH             | 1151,89        | 1151,89     | 33,18   | < 0.0001 |                 |
| AB               | 159,01         | 159,01      | 4,58    | 0,0536   |                 |
| AC               | 53,66          | 53,66       | 1,55    | 0,2375   |                 |
| AD               | 0,0020         | 0,0020      | 0,0001  | 0,9940   |                 |
| BC               | 367,11         | 367,11      | 10,58   | 0,0069   |                 |
| BD               | 549,90         | 549,90      | 15,84   | 0,0018   |                 |
| CD               | 53,44          | 53,44       | 1,54    | 0,2384   |                 |
| A <sup>2</sup>   | 11,99          | 11,99       | 0,3453  | 0,5677   |                 |
| B <sup>2</sup>   | 131,91         | 131,91      | 3,80    | 0,0750   |                 |
| C <sup>2</sup>   | 4,72           | 4,72        | 0,1359  | 0,7188   |                 |
| D <sup>2</sup>   | 60,02          | 60,02       | 1,73    | 0,2131   |                 |
| <b>Residual</b>  | 416,56         | 34,71       |         |          |                 |
| Lack of Fit      | 408,30         | 40,83       | 9,89    | 0,0953   | not significant |
| Pure Error       | 8,26           | 4,13        |         |          |                 |
| <b>Cor Total</b> | 11548,97       |             |         |          |                 |

La signification des coefficients de l'équation de régression peut être effectuée également par une analyse de la variance. Un coefficient est considéré significatif si la valeur P qui lui est associé est < 0,05, dans le cas contraire (P >0,05) le coefficient est considéré non-significatif. L'analyse des résultats du [tableau III. 5](#) confirme les résultats d'analyse par le diagramme de Pareto, les valeurs de P associées aux facteurs (A, B, C, D, BC, BD) sont < 0,05 (coefficients

significatifs), par contre les valeurs de P associées aux facteurs ( $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ ,  $D^2$ , AB, AC, AD et CD) (coefficients non-significatifs) sont  $> 0,05$ .

D'autre part, la valeur F du modèle de 22,91 signifie que l'équation de régression est très significative sur la réponse, et il n'y a que 0,01 % de chances qu'une valeur F aussi importante soit due au bruit [96].

Par ailleurs, la comparaison entre les valeurs F des facteurs principaux et de leurs interactions permet de déduire le degré d'importance des différents paramètres significatifs. Plus un paramètre est important, plus sa valeur F est élevée par rapport aux autres [97]. L'analyse des résultats du tableau III. 5 montre que le facteur le plus influant est la concentration ( $F = 202,39$ ), suivie du pH ( $F = 33,18$ ), puis la température ( $F = 27,27$ ) et enfin le temps ( $F = 16,08$ ).

En statistique, le test d'absence d'ajustement (Lack of Fit) est l'un des nombreux tests de l'hypothèse nulle selon laquelle un modèle statistique proposé s'ajuste bien aux résultats expérimentaux [98]. Dans notre étude le manque d'ajustement est non significatif, la valeur F de manque d'ajustement (Lack of Fit) de 9,89 implique qu'il y a 9,53 % de chances qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi importante soit due au bruit.

### III.2.1.5.Coefficient de détermination

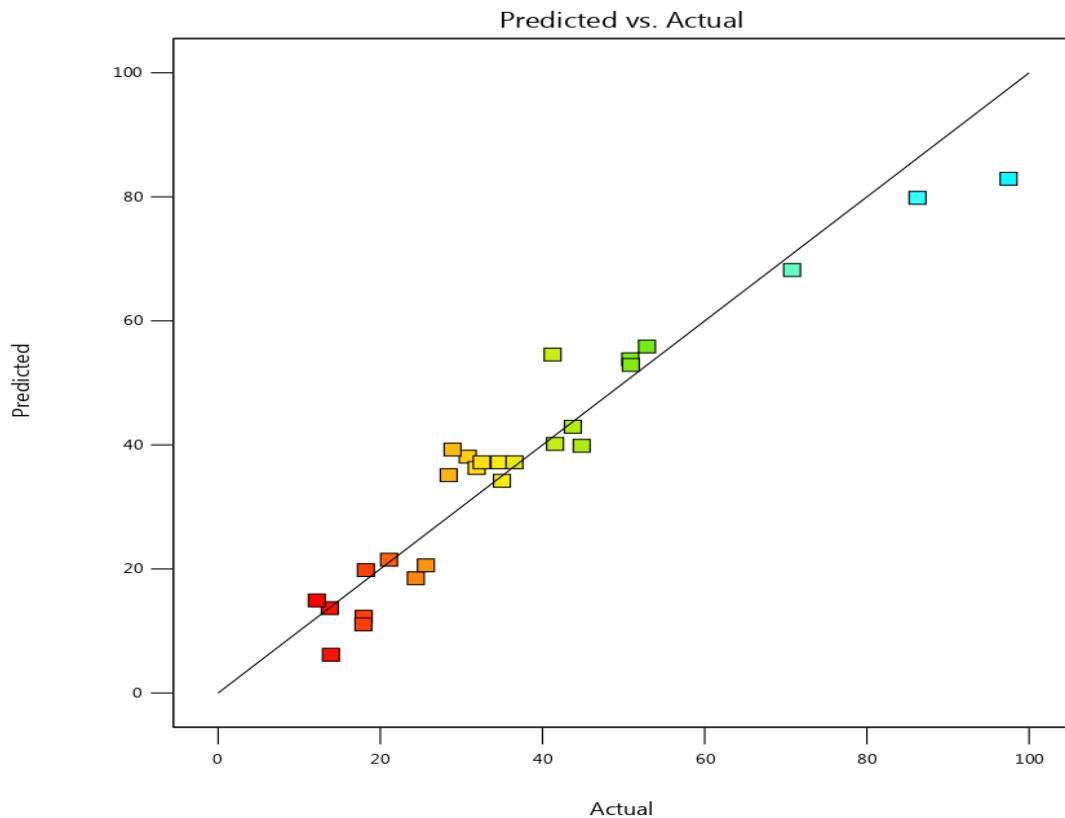
La qualité du modèle a également été évaluée en utilisant le coefficient de corrélation  $R^2$ .

- Plus le  $R^2$  se rapproche de 1, plus le modèle est approprié. Le  $R^2$  élevé (0,9639) indique une corrélation forte entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. Cela signifie que 96,39% des résultats sont expliqués par le modèle. La valeur ajustée estimée de  $R^2$  est de 0,9219, ce qui indique que 92,19% de la variation totale de l'élimination des RC par l'argile a été expliquée [99].

- Le rapport de précision adéquat a une valeur de 17,14, qui est supérieure à 4. Cela indique que le modèle peut être utilisé efficacement pour explorer l'espace de conception [100].

### III.2.1.6.Diagnostic du modèle

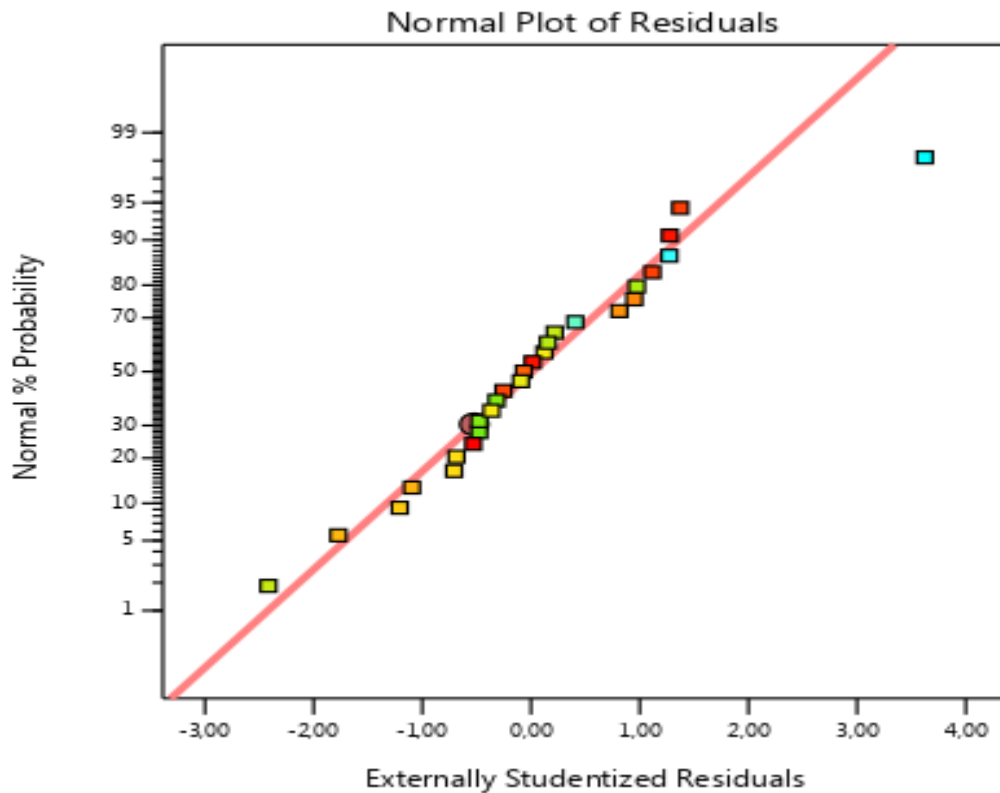
Généralement, il est nécessaire de faire une vérification du modèle ajusté afin de s'assurer qu'il fournit une bonne approximation des résultats réels. Les tracés des figures de normalisation (figures III.7, III.8 et III.9) permettent de juger si le modèle est satisfaisant ou non.



**Figure III. 7.** Variation des réponses prédite en fonction des réponses expérimentales.

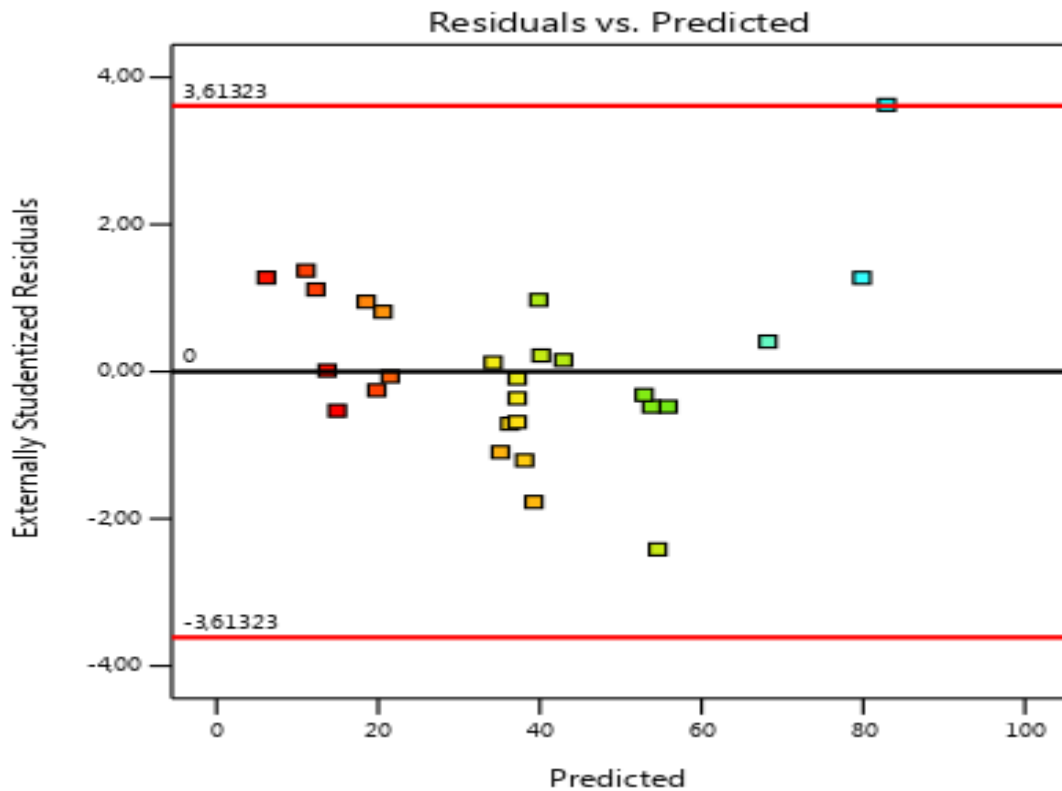
La comparaison entre les réponses expérimentales et celles prédites par le modèle pour l'élimination du RC par l'argile ([figure III. 7](#)) montre que tous les points sont distribués le long de la ligne de 45°. Cela signifie que le modèle peut fournir un ajustement acceptable pour les données expérimentales, et confirme la valeur de  $R^2$  (0,9639%) [[101](#)].

L'adéquation du modèle après l'élimination des coefficients non significatifs a été évaluée également graphiquement à l'aide de la droite de Henry (réponse en fonction des résidus) [figure III. 8](#) et le diagramme de distribution des résidus (diagramme sous forme de nuage de point) [figure III. 9](#).



**Figure III. 8.** Droite de Henry.

La droite de Henry est une présentation graphique qui permet d'évaluer la normalité d'une distribution. Si la distribution des valeurs réelles de la variable était parfaitement normale, tous les points se trouveraient sur la droite de Henry [102]. La figure III. 8 montre que les données sont tracées par rapport à une distribution normale théorique de telle sorte que les points forment une ligne droite approximative. D'après cette figure, les points de données s'écartent légèrement de la distribution normale, mais pas de manière très critique. Ce léger écart par rapport à cette ligne indique un faible écart par rapport à une distribution normale [103].



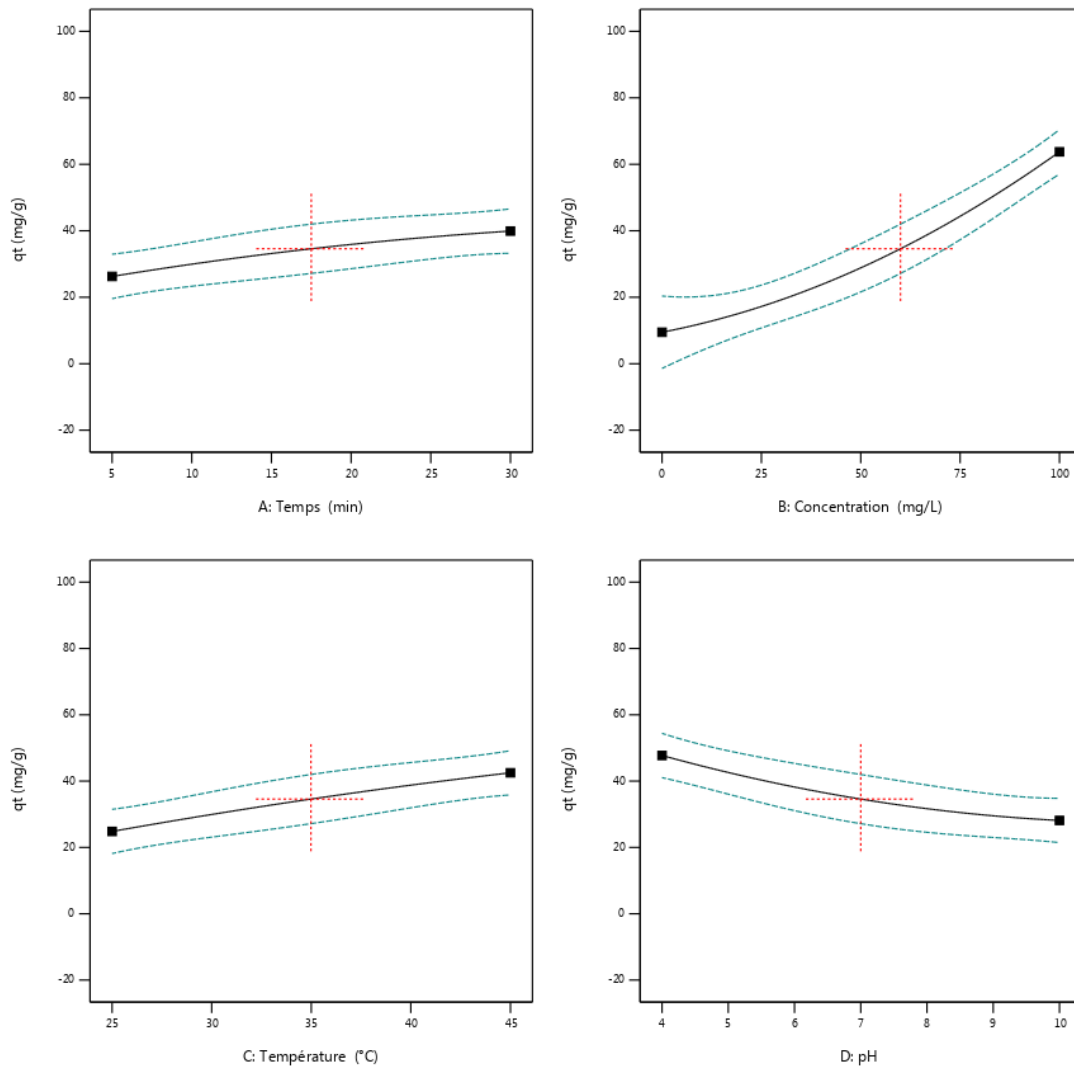
**Figure III. 9.** Le diagramme des résidus.

La [figure III. 9](#) qui représente le diagramme des résidus, montre que les points sont dispersés de façon aléatoire autour de zéro, et se trouvent tous à l'intérieur des limites marquées par les lignes rouges de la figure, et ne forment pas de tendance, indiquant que les erreurs commises sur les mesures sont de type aléatoire et les variances sont constantes et il n'y a donc pas de données aberrantes [\[103\]](#).

Cela signifie que le modèle que nous avons établi suit une loi de distribution normale pour bien expliquer les résultats expérimentaux, donc on peut confirmer l'adéquation du modèle.

### III.2.1.7. Les effets principaux

Pour définir l'impact d'un facteur sur une réponse, on observe le changement dans la réponse lorsque le facteur passe de son niveau bas à son niveau haut. Si la valeur de la réponse augmente on dit que le facteur a un effet positif sur la réponse, par contre, si la réponse diminue on dit que le facteur a un effet négatif sur la réponse [\[104\]](#). Les effets des quatre facteurs sur la réponse sont représentés dans la [figure III. 10](#).



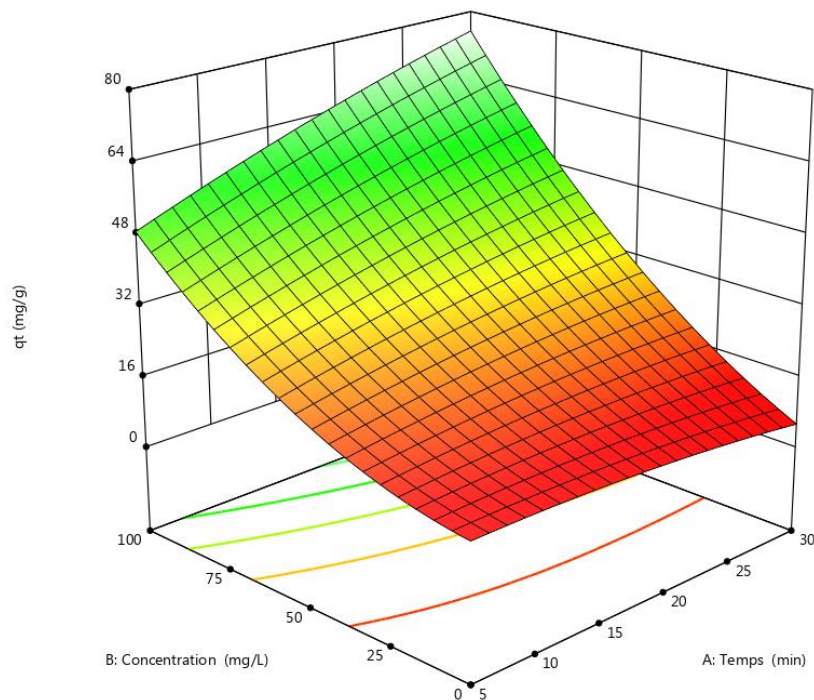
**Figure III. 10.** Les effets principaux.

La figure III. 10 montre clairement que le temps de contact, la concentration et la température ont une influence positive sur la réponse, tandis que le pH a un effet négative sur la réponse. Cette figure montre également que la concentration en RC et le facteur le plus influant sur la réponse, suivie de pH et confirme les résultats de l'ANOVA.

### III.2.1.8. Analyse des surfaces de réponse

Les diagrammes de surface de réponse en 3D sont une représentation graphique tridimensionnelle de l'équation de régression utilisée pour observer la relation entre la réponse et les facteurs. La réponse du système est étudiée en fonction de deux paramètres, le troisième paramètre est fixe. Ce type de représentation permet de rechercher la région expérimentale avec la meilleure réponse [105]. Ces diagrammes sont représentés dans les figures III.11, III.12 et III.13, qui représentent la variation de la réponse ( $q_t$ ) en fonction des différentes combinaisons significatives, AB (temps-concentration), BD (concentration-pH), et CD (température-pH) respectivement.

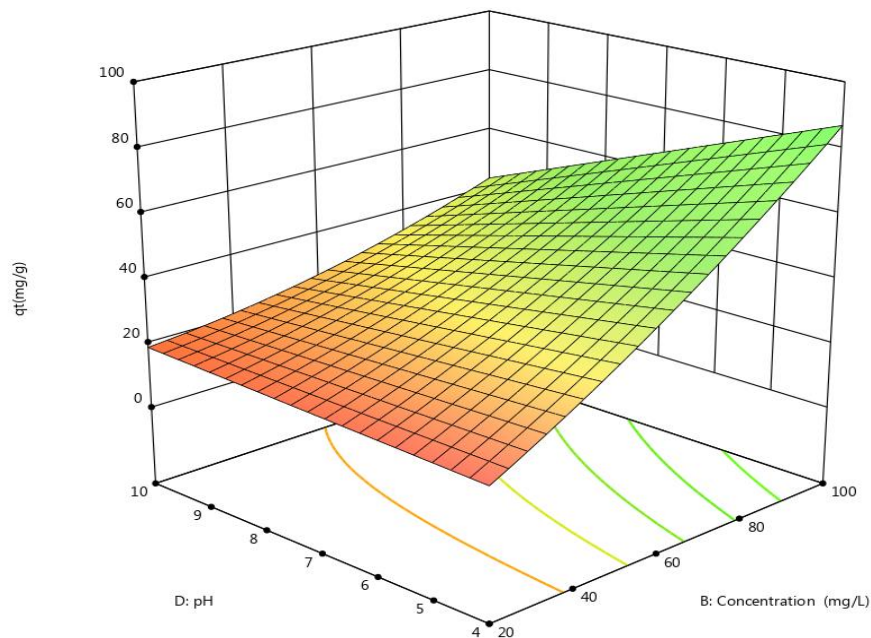
Ces surfaces de réponses sont déviées selon la quantité de RC adsorbée en trois zones : zone rouge (adsorption faible), zone orange (adsorption moyenne) et zone verte (adsorption élevée).



**Figure. III. 11.** Surface de réponse de la quantité de RC adsorbée en fonction du temps(A) et de la concentration (B)

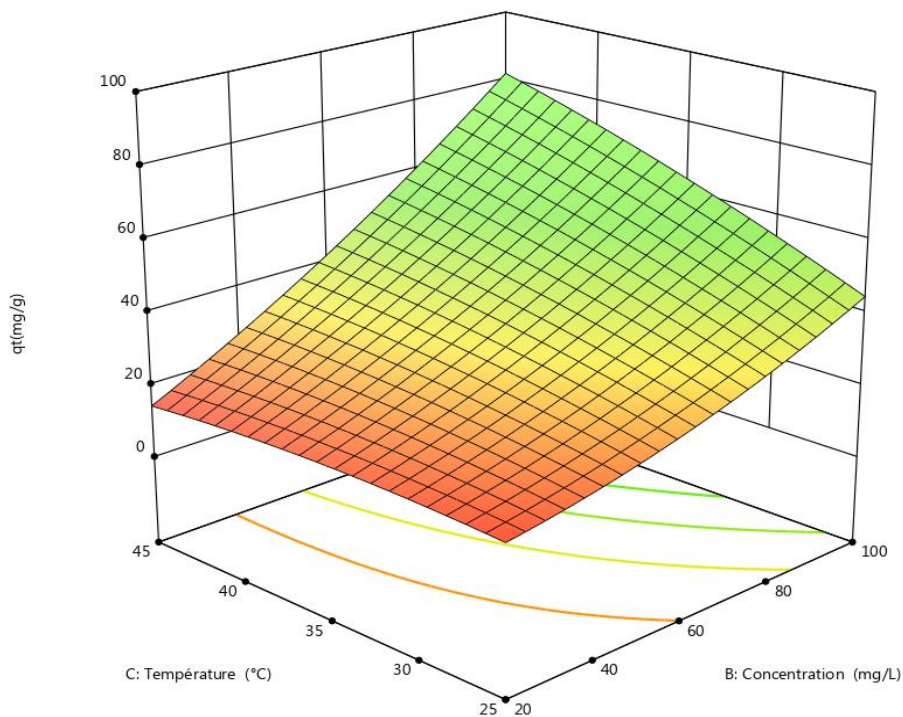
On analysant cette figure, on constate que la quantité de RC adsorbée varie en fonction de la variation des deux facteurs au même temps. D'après l'allure de la surface de réponse on constate que la réponse augmente avec l'augmentation des deux facteurs, avec une valeur maximale proche de 80 (mg/g) lorsque les deux facteurs sont à leurs niveaux hauts (30 min) pour le temps et (100mg/L) pour la concentration respectivement.





**Figure III. 12.** Surface de réponse de la quantité de RC adsorbée en fonction de la concentration (B) et du pH(D).

A partir de la [figure III.12](#) on constate que la quantité de RC adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration et la diminution de pH avec un maximum à un pH = 4 et concentration de 100mg/L ( $q_t > 80$ mg/g).



**Figure III. 13.** Surface de réponse de la quantité de RC adsorbée en fonction de la concentration (B) et la température (C).

Sur la [figure III.13](#), on remarque un profil presque similaire à celui de la [figure III.11](#). Lorsque la concentration de la solution et la température du milieu augmentent, la quantité de RC adsorbée est plus importante. Le maximum d'adsorption est atteint à une température de 45 °C et une concentration de 100mg/L ( $q_t = > 80\text{mg/g}$ ).

D'après ces trois surfaces de réponses, on conclue que les conditions optimales d'adsorption de RC sont : un temps de contact de (30min), une concentration en RC de (100mg/l), une température maximal de (45°C) et un pH acide (pH = 4).

## **CONCLUSION**

Cette étude a permis une exploitation approfondie des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant argileux, mettant en évidence l'importance de l'adsorption du rouge Congo, ainsi que les caractéristiques spécifiques de l'argile et ses interactions. L'argile a été judicieusement choisie comme principale adsorbant en raison de sa remarquable efficacité dans l'élimination des colorants.

Grâce à la modélisation par le plan de Box-Behnken, nous avons pu identifier avec précision les facteurs et les interactions significatifs affectant l'adsorption du rouge Congo par l'argile. Les résultats ont révélé que le temps, la température et la concentration exercent une influence positive sur la quantité de rouge Congo absorbée, tandis que le pH présente une influence négative.

Cette étude a également permis de classer les paramètres les plus importants dans l'adsorption du colorant, en établissant une hiérarchie de leur importance. Il a été démontré que la concentration avait le plus grand impact, suivi du pH, de la température, et enfin du temps. Cette hiérarchie fournit des informations précieuses pour optimiser les conditions expérimentales et améliorer l'efficacité de l'adsorption du rouge Congo. En fixant la concentration à 100 mg/l, la température à 35°C, le temps à 17,5 minutes et le pH à 4, nous avons atteint une quantité maximale de colorant absorbée par l'argile, s'élevant à 97,48 mg/g.

Ces conclusions revêtent une importance primordiale pour orienter les études futures et les applications pratiques de l'adsorption des colorants. Elles soulignent la nécessité cruciale de prendre en compte ces paramètres clés lors du développement de méthodes de décontamination de l'eau et de stratégies de traitement des colorants indésirables. L'optimisation de ces conditions contribuera à améliorer l'efficacité globale des procédés d'adsorption et à garantir des solutions plus efficaces et durables pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]Cheret. S. "Les grandes catégories d'usages de l'eau dans l'industrie, techniques de l'ingénieur".G1150 v2. France (2017).
- [2]Ravikumar. K, Deebika. B, Balu. K. "Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis". Journal of hazardous materials. 1221(2) (2005) 75-83.
- [3]Lindberg. C. "Control and estimation strategies applied to the activated sludge process ". (1997) Stockholm, Sweden.
- [4]Ballay. D, Blais. J. F. "Le traitement des eaux usées." Revue des sciences de l'eau". 11 (1998) 77-86.
- [5]Kifuani. K, et al. "Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsismannii Naudin". International Journal of Biological and Chemical Sciences. 12(1) (2018) 558-575.
- [6]Rangabhashiyam. S,Anu. N, Selvaraju. N. "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents".Journal of Environmental Chemical Engineering.1(4) (2013) 629-641.
- [7]Bestani. B, et al. "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant".Bioresourcetechnology. 99(17) (2008) 8441-8444.
- [8]CHITOUR. C. " Chimie des Surfaces " .Introduction à la Catalyse. (1981) OPU Alger.
- [9]BOUGDAH. N. Etude de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, thèse de Magister, (2008).l'Université du 20 aout 1955- Skikda.
- [10] C. CHITOUR. Physico-chimie des surfaces (2004).
- [11]KOLLER. E. "Aide-mémoire de génie chimique". 4<sup>eme</sup> éd Dunod (2013).
- [12]BOUNOURI. Y. "Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences". Mémoire de magistère (2010). Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.
- [13]HAYOUN. B."Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés". Mémoire de master (2022). Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.
- [14]Boucif. A. "Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (DiuronetMetribuzine) sur un charbon actif en poudre". Mémoire de magister (2009). Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- [15]Ruthven. D. M. "Principles of adsorption and adsorption processes". (1984) John Wiley & Sons.
- [16]Rouquerol. J, et al. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications". (2013) Academic press.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] Limousin. G, et al. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". *Applied geochemistry*. 22(2) (2007) 249-275.
- [18] Eaqub. A, et al. "Adsorption Isotherme: physical Basis, Modeling and Measurement, *Advances in colloid and interface Science*". (2017).
- [19] Langmuir. I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids." *Journal of the American chemical society*. 38(11) (1916) 2221-2295.
- [20] Vadi. M, et al. "Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube. *Asian Journal of Chemistry*. 25.10 (2013) 5467.
- [21] Wang. J, Guo. X. "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods". *Journal of Hazardous materials*. 390 (2020) 122156.
- [22] Lagergren. S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances" *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*. 24 (1898) 1-39.
- [23] Ho. Y, Gordon. M. "Pseudo-second order model for sorption processes" *Process biochemistry*. 34(5) (1999) 451-465.
- [24] Weber. J, Walter. J, Carrell. M. J. "Kinetics of adsorption on carbon from solution" *Journal of the sanitary engineering division*. 895(2) (1963) 31-59.
- [25] Bergaya. F, Lagaly. D. "General introduction: clays, clay minerals, and clay science". *Developments in clay science*. 5(2013) 1-19.
- [26] Jérôme. G. "Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage". Thèse doctorat (2004). Palaiseau, Ecole polytechnique.
- [27] Benchabane. A. "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères". Thèse doctorat (2006). Université de Louis Pasteur, Strasbourg I.
- [28] Alain. M. "Argiles". Springer (2005) 472.
- [29] Nevila. J. "Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne". Thèse doctorat (2003). Université d'Orléans.
- [30] Chamayou. H, Legros. J. P. "Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol". Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France. (1989) 68-70.
- [31] Brown. G. "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification". *The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*. Vol. 5 (1982).
- [32] Rouquerol. F, et al. "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux." *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*. 2 (2003) p1050-1.
- [33] Uddin. M. S, et al. "Uddin. Activation of Clay and Its Application in Adsorption of Heavy Metals and Organics". *Journal of Chemistry*. (2018) 1-15.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [34] Kingery. W. David, Harvey. KB, Donald R. U. "Introduction to ceramics". John Wiley & Sons, 17 (1976).
- [35] Galimberti. M. "Rubber-clay nanocomposites: science, technology, and applications". John Wiley & Sons (2011).
- [36] Carretero. M. "Clay minerals and their beneficial effects upon human health". Applied Clay Science. 21(3-4) (2002)155-163.
- [37] Mahapatra. N. N. "Textile dyes". CRC press(2016).
- [38] Zollinger, H. "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments". John Wiley & Sons (2003).
- [39] Gürses. A, et al. "Dyes and pigments". Springer (2016).
- [40] Pandey. S. S. "A Textbook of Textile Chemistry". Scientific Publishers (2011).
- [41] Christie. R. "Colour chemistry". Royal society of chemistry (2014).
- [42] Gurr. E. "Synthetic dyes in biology". Medicine and chemistry. Elsevier (2012).
- [43] Abouzaid. A. "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile". Thèse de Doctorat (2001). Université Chouaib Doukkali. Maroc.
- [44] De Luna. L A V, et al. "Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment". Journal of Hazardous Materials. 276 (2014) 332-338.
- [45] Kifuani. K. M, et al. "Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin". International Journal of Biological and Chemical Sciences. (12.1) (2018) 558-575.
- [46] Djelal. H, Rigail. M, Boyer. L. "Les effluents industriels et leur traitement". Revue management et avenir. 6 (2008) 275-288.
- [47] Bestani. B, et al. "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant." Bioresource technology. 99(17) (2008) 8441-8444.
- [48] Bestani. B, et al. "Treatment of nanofiltration membrane concentrates: Organic micropollutant and NOM removal". Desalination and Water Treatment. 9(1-3) (2009) 36-42.
- [49] Bumpus. J. A, Brock. B. J. "Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus Phanerochaete chrysosporium". Applied and Environmental Microbiology (54.5) (1988) 1143-1150.
- [50] BOEGLIN. J. C. "Pollution industrielle de l'eau: Caractérisation, classification, mesure". Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau 2. (1999)G1210.
- [51] Linder. R. "Les plans d'expériences: un outil indispensable à l'expérimentateur". Presses des Ponts (2005).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [52] Iboukhoulef. H. "Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like ( $H_2O_2/Cu$ )". Thèse de Doctorat (2014). Université Mouloud Mammeri.
- [53] Goupy. J, Creighton. L. "Introduction aux plans d'expériences". 3<sup>ème</sup> édition- Hachette. (2006).
- [54] Bingham.N. H, Fry. J. M. "Regression: Linear models in statistics " .Springer Science & Business Media(2010).
- [55]Da Silva. A. R. "Model-driven engineering: A survey supported by the unified conceptual model". Computer Languages. Systems& Structures. 43 (2015)139-155.
- [56] Sado. G, Sado. M. C. "Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité". Afnor (2000) Paris.
- [57] ELHANNANI. M. "Etude statistique de l'influence des différents paramètres de collage sur la réduction des contraintes". Thèse de doctorat(2017). Université DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES.
- [58] Reale. S. "Design and analysis of experiments: By Douglas C. Montgomery. John Wiley, Chichester, 1991. 649 pp. ISBN 0-471-52000-4 (HB), 0-471-52994-X (PB). Price£ 51· 00 (HB),£ 19· 95 (PB)". (1993)359-360.
- [59] Goupy. J. "Plans d'expériences". Ed. Techniques Ingénieur (2006).
- [60] Hesse. C. A, Ofosu. J. B. "Statistical methods for the social sciences". Number January (2017).
- [61]Montgomery. D. C, Runger. G. C. "Applied statistics and probability for engineers". John wiley& sons (2010).
- [62]Barnat .S. "Etude prédictive de fiabilité de nouveaux concepts d'assemblage pour des system-in-package hétérogènes". Thèse de doctorat (2011). Université Sciences et Technologies- Bordeaux.
- [63] Hassine. F, Ayedi. A, Kamoun. M, Moncef. C. "Plans d'expériences et traitements de surface - méthodologie des surfaces de réponses (MSR)" (2011).
- [64]Kimouche.K, Gheribi.Z. "Etude dequelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse". Thèse de doctorat(2008). Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [65]Zolgharnein.J, Shahmoradi.A, Ghasemi.J.B. "Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves". Journal of Chemometrics. 27(1-2) (2013)12-20.
- [66] Montgomery. D. C. "Design and analysis of experiments". John wiley& sons (2017).
- [67] Saporta, G. and Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs (France). Centre d'études supérieures d'économie pétrolière. "Théories et méthodes de la statistique".Technip.Vol. 1 (1978) Paris.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [68] Ozil. P. "Plans d'expériences: Méthodes de Taguchi". (1997) Grenoble, France.
- [69] Gilbert. N, Jean-Guy. S. Statistiques. Éditions Études vivantes, (1992) Laval, Québec.
- [70] Goupy. J. "Modélisation par les plans d'expériences." Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle R275 (2000): R275-1.
- [71] Caussinus. H. "Sur l'analyse des résidus dans le modèle linéaire". Statistique et analyse des données. 5(3) (1980) 29-39.
- [72] Yang, K, et al. "Adsorption of Congo red with hydrothermal treated shiitake mushroom." Materials Research Express. 7(1) (2019) 015103.
- [73] <https://www.indiamart.com/proddetail/direct-congo-red-23028418255.html>
- [74] Mittal. A, et al. "Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red from wastewater using waste materials and recovery by desorption". Journal of Colloid and Interface Science. 340 (2009) 16–26.
- [75] Yakupova. E. I, et al. "Congo Red and amyloids: history and relationship." Bioscience reports. 39(1) (2019).
- [76] OUARI. W. "Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifié". Thèse de doctorat (2018). Université abou Bekr Belkaid Tlemcen
- [77] DOUINAT. O. "Valorisation d'un déchet agroalimentaire pour l'adsorption de micropolluant". Thèse de doctorat (2012). Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [78] Kittel. C, Paul. M. "Introduction to solid state physics". John Wiley & Sons (2018).
- [79] MEZITI. C. "Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire". Thèse de Doctorat (2016). Université de Bejaia.
- [80] Skoog. D. A, Holler. F. J, Crouch. S. R. "Principles of instrumental analysis". Cengage learning (2017).
- [81] Houria. R. "Etude de l'oxydation des alkylaromatiques sur des argiles montmorillonitiques pontées par le  $\text{TIO}_2$ -photoirradié". Thèse de doctorat (2009). Université de Saad Dahleb.
- [82] Rouquerol. F, et al. "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux". Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation 2. (2003) p1050-1.
- [83] Skoog. D. A, Holler. F. J, Crouch. S. R. "Principles of instrumental analysis. Thomson Brooks". Cole (2007) Canada.
- [84] Carretero. M. I, et al. "Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy". Applied clay science. 99 (2014) 131-143.


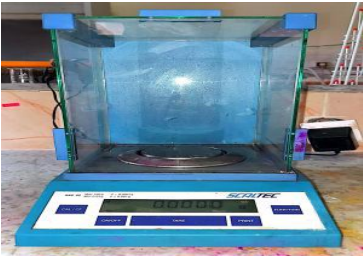



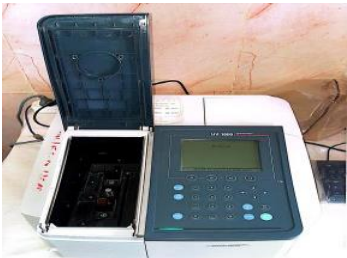


## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [85] N. TAKAHASHI, et al. "Study of synthetic clay minerals. III. Synthesis and characterization of 2-dimensional talc". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 67 (1994) 2463 – 2467.
- [86] Yenyol.M. "Transformation of Magnesite to Sepiolite and Stevensite: Characteristics and Genesis (ÇAYIRBAĞI, Konya, Turkey)". *Clays and Clay Minerals*. 68(4) (2020) 347-360.
- [87] Brew, D. R. M, Glasser. F. P. "Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels". *Cement and Concrete Research*. 35(1) (2005) 85-98.
- [88] Christidis. G. E, Mitsis. I."A new Ni-rich Saponite from the ophiolites complex of Othrys, Central Greece". *Clays and Clay Minerals*. 54(2006) 653–666.
- [89] Eren. E."Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey". *Journal of Hazardous Materials*. 159(2-3) (2008) 235-244.
- [90] Matei. C, et al. "Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 93(2) (2020) 315-323.
- [91] Lastoskie. C, Gubbins. K. E, Quirke. N. "Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model". *Langmuir*. 9(10) (1993) 2693-2702.
- [92] Rouquerol. F, et al. "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux". *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*. (2003) 1050-1051.
- [93] Sihame. Z, Sarah. M. "Contribution à l'élimination d'un colorant anionique en solution aqueuse par un adsorbant argileux". *Mémoire de master (2022)*. Université Abderrahmane Mira-Bejaia.
- [94] Montgomery. D. C. "Design and Analysis of Experiments". 8th edition (2012). John Wiley and Sons New York.
- [95] Carmona. M. E. R, Da Silva. M. A. P, Leite. S. G. F. "Biosorption of chromium using factorial experimental design". *Process Biochem*. 40 (2) (2005) 779-788.
- [96] Yetilmezsoy. K, Demirel. S, Vanderbei. R J. "Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistaciavera L: Box–Behnken experimental design". *Journal of hazardous materials*. 171(1-3) (2009) 551-562.
- [97] Abbasi. S. "Photocatalytic activity study of coated anatase-rutile titania nanoparticles with nanocrystalline tin dioxide based on the statistical analysis". *Environmental monitoring and assessment* 191(4) (2019)1-13.
- [98] He. X, Zhu. L. X. "A lack-of-fit test for quantile regression." *Journal of the American Statistical Association*. 98.464 (2003) 1013-1022.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [99] Boujelben. R, et al. "Box-Behnken approach for optimization of Cr (III) removal from a real tanning effluent using powdered marble." *International Journal of Environmental Science and Technology*. 19(5) (2022) 4305-4320.
- [100] Vardhan, M. V, et al. "Optimization of Parameters in CNC milling of P20 steel using Response Surface methodology and Taguchi Method." *materials today: Proceedings*. 4(8)(2017) 9163-9169.
- [101] Mondal, N. K, et al. "Optimization of Cr (VI) biosorption onto *Aspergillusniger* using 3-level Box-Behnken design: equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies." *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*. 15(1) (2017) 151-160.
- [102] Anscombe. F. J, Tukey. J. W. "The examination and analysis of residuals." *Technometrics*. 5(2) (1963) 141-160.
- [103] Okolo. B. I, et al. "Adsorption of lead (II) from aqueous solution using Africa elemi seed, mucuna shell and oyster shell as adsorbents and optimization using Box–Behnken design." *Applied Water Science*. 10(8) (2020) 1-23.
- [104] Bharath. K N, Manjunatha. G B, Santhosh. K. "Failure analysis and the optimal toughness design of sheep–wool reinforced epoxy composites. In *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*". Woodhead Publishing. (2019) 97-107.
- [105] Kalil. S. J, Maugeri. F, Rodrigues. M. I. "Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization". *Process biochemistry*. 35(6) (2000) 539-550.

| Matériels   | Nom   | Propriétés et rôle  |
|---|---|---|
|    | <p><b>pH-mètre</b></p>                      | <p>Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de marque (OHAUS). Le pH-mètre a été étalonné manuellement en utilisant trois solutions étalons de pH différentes (4, 7 et 10)</p>    |
|    | <p><b>Balance</b></p>                       | <p>Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision <math>\pm 0,001</math> mg</p>   |
|   | <p><b>Plaque d'agitation chauffante</b></p> | <p>L'agitation des solutions a été assurée par une plaque d'agitation magnétique chauffante de marque Stuart.</p>   |
|  | <p><b>Bain thermostaté</b></p>              | <p>Les solutions ont été chauffées dans un bain thermostatique de marque (Thermo SCIENTIFIC) à une température désirée.</p>   |
|  | <p><b>Centrifugeuse</b></p>                 | <p>La séparation des constituants du mélange (solution du colorant et argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque (Hettich), la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 tours/minute pendant 2min.</p> |
|  | <p><b>Spectrophotomètre</b></p>             | <p>Les concentrations résiduelles du rouge Congo dans la solution aqueuse ont été déterminées par un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU 1800 UV.</p>   |

## **Résumé :**

Cette étude a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité d'une argile naturelle d'origine espagnole en tant qu'adsorbant pour l'élimination d'un polluant organique (le rouge Congo). L'argile utilisée a été caractérisée par différentes techniques à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par la méthode BET.

La quantité de colorant adsorbée a été modélisée en utilisant un plan de surface de type Box-Behnken comprenant 4 facteurs (A: temps de contact, B: concentration en rouge Congo, C: température et D: pH) avec trois répétitions au centre, soit un total de 27 expériences.

Les résultats de cette étude ont démontré que le modèle mathématique associé au plan Box-Behnken est de premier ordre, le temps, la température et la concentration exercent une influence positive sur la quantité de rouge Congo adsorbée, tandis que le pH présente une influence négative. La concentration a été identifiée comme le facteur ayant l'impact le plus significatif, suivi du pH, de la température, et enfin du temps. En fixant la concentration à 100 mg/l, la température à 35°C, le temps à 17,5 minutes et le pH à 4, nous avons pu atteindre la quantité maximale de colorant adsorbée par l'argile.

## **Summary:**

This research aimed to assess the efficacy of a natural clay of Spanish origin as an adsorbent for the removal of an organic pollutant (Congo red). The clay underwent characterization using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the BET method to determine its properties. To model the adsorption of the dye, a Box-Behnken surface design incorporating four factors (contact time, Congo red concentration, temperature, and pH) was employed, with three replicates conducted at the center point, resulting in a total of 27 experiments. The findings revealed that the mathematical model derived from the Box-Behnken design is a first-order model, where time, temperature, and concentration positively influence the amount of Congo red adsorbed, while pH demonstrates a negative influence. Concentration was identified as the most significant factor, followed by pH, temperature, and time. By fixing the concentration at 100 mg/l, temperature at 35°C, time at 17,5 minutes, and pH at 4, the clay achieved the maximum adsorption of the dye.