



## Mémoire de Master

Présenté par :

- TAHRAT Souad

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

*Modélisation par un plan de surface de l'adsorption du sel de sodium  
Orange II dans une solution aqueuse*

Soutenu le : 30/06 /2025

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
ISSAADI Hamida	Chimie	Présidente
BERKANI Madjid	Chimie	Examineur
BOUNOURI Yassine	Chimie	Encadrant

**2024-2025**

# *Remerciement*

*Avant tout, je remercie dieu le tout puissant qui m'accorder la force, la santé, la patience et la persévérance pour mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant, Monsieur BOUNOURI Yassine, pour sa confiance, son soutien et son encouragement qui m'ont grandement aidée pour accomplir ce projet. Je le remercie pour ses conseils avisés et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer mon modeste travail.*

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

*Et enfin, je remercie vivement toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

# *Dédicace*

*Ce mémoire est dédié à mes chers parents, qui ont toujours cru en moi, qui m'ont permis de poursuivre ce chemin avec confiance et détermination. Ce travail est le fruit de tous les sacrifices qu'ils ont déployés pour mon éducation et ma formation.*

*A mon frère et ma sœur, pour leur présence, leur affectation et leur soutien tout au long de mon parcours.*

*A mon cher neveu, qui a illuminé mes journées de fatigue par son sourire.*

*A mes amies, pour leur soutien précieux, leur encouragement, et la joie qu'elles apportent dans ma vie.*

*A la promotion 2024/2025 Chimie Analytique, pour les moments de partage, de travail et d'entraide, qui ont rendu ce parcours riche en apprentissage et en amitiés.*

*A tous ceux que j'aime.*

## Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I.1. Généralités sur l'adsorption</b> .....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Types d'adsorption.....	3
I.1.3. Mécanisme d'adsorption.....	4
I.1.4. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	5
I.1.5. Les isothermes d'adsorption.....	6
I.1.5.1. Classifications des isothermes d'adsorption.....	6
I.1.5.1.1. Classification de l'IUPAC.....	6
I.1.5.1.2. Classification de Giles et al.....	7
I.1.6. Modèles isothermes d'adsorption.....	8
I.1.6.1. Le modèle de Langmuir.....	8
I.1.6.2. Le modèle de Freundlich.....	9
I.1.7. La cinétique d'adsorption.....	9
I.1.8. Les adsorbants.....	10
I.1.8.1. Le charbon actif.....	11
I.1.8.2. Les argiles.....	11
I.1.8.3. Autres adsorbants.....	12
<b>I.2. Généralités sur les colorants</b> .....	13
I.2.1. Définition et structure des colorants.....	13
I.2.2. Classification des colorants.....	13
I.2.2.1. Classification chimique.....	13
I.2.2.2. Classification tinctoriale.....	15
I.2.3. Utilisation et application des colorants.....	17
I.2.4. Toxicité des colorants.....	17
I.2.5. Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usées.....	17
I.2.5.1. Traitement physico-chimique.....	17
I.2.5.2. Traitement biologique.....	18
<b>I.3. Les plans d'expériences</b> .....	19

I.3.1. Introduction aux plans d'expériences.....	19
I.3.2. Les avantages des plans d'expériences.....	19
I.3.3. La méthodologie d'un plan d'expériences.....	19
I.3.4. Terminologie.....	20
I.3.4.1. Le facteur.....	20
I.3.4.1.1. Types de facteurs.....	20
I.3.4.2. La réponse.....	21
I.3.4.2.1. Surface de réponse.....	21
I.3.4.3. Domaine d'étude.....	22
I.3.4.4. Les variables codées ou variables centrés et réduites.....	22
I.3.4. Types de plans d'expériences.....	23
I.3.5. Le plan Box-Behnken.....	23
I.3.5.1. Les avantages de plan Box-Behnken.....	24
I.3.5.2. Modèle mathématique.....	24
I.3.5.3. Estimations des paramètres.....	24
I.3.6. Analyse des résultats.....	25
I.3.6.1. Vérification de la signification des coefficients.....	25
I.3.6.2. Validation de modèle.....	26
I.3.6.2.1. Le Test de signification globale de la régression.....	26
I.3.6.2.2. Le test de manque d'ajustement.....	26
I.3.6.3. Coefficient de détermination ( $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ ).....	27

## **CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

II.1. Réactifs.....	28
II.1.1. Le charbon actif.....	28
II.1.2. L'argile.....	28
II.1.3. L'adsorbat (Sel de Sodium Orange II).....	29
II.2. Techniques de caractérisation et de mesure.....	30
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	31
II.2.3. Mesures texturales (Méthode BET).....	31
II.2.4. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	32
II.3. Protocole expérimentale d'adsorption.....	33
II.4. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination.....	34

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

---

III.1. Caractérisation des adsorbants.....	35
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	36
III.1.3. Propriétés texturales.....	37
III.2. Résultats de modélisation par le plan Box-Behnken.....	37
III.2.1. Modélisation.....	39
III.2.1.1. Programmation des essais.....	39
III.2.1.2. Résultats des expériences.....	39
III.2.1.3. Analyse statistique.....	41
III.2.1.3.1. Détermination des valeurs des coefficients.....	41
III.2.1.3.1. Vérification de signification des coefficients.....	41
III.2.1.4. Analyse de variance.....	42
III.2.1.5. Qualité des modèles.....	44
III.2.1.6. Diagnostics des modèles.....	45
III.2.2. L'étude des effets principaux.....	48
III.2.3. Analyse des surfaces de réponse.....	50
III.2.4. Optimisation de la réponse.....	54
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>55</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.
$d_{hkl}(\text{nm})$	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.
$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	Surface occupée par une molécule de vapeur.
A	Absorbance.
$a_j$	le j <sup>ième</sup> 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.
$I_0$	Intensité du faisceau incident.
I	Intensité du faisceau émergeant de la solution.
$l$	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).
% <i>élimination</i>	Taux d'élimination.
$K_F$	Coefficient de Freundlich.
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	Constante de Langmuir caractéristique.
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse du premier ordre.
$k_2$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse du second ordre.
N (mol <sup>-1</sup> )	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.

$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique calculée par la méthode BET.
$S_{\text{mic}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface microporeuse.
$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique externe.
$t$ (min)	temps de contact.
$t_j$	Coefficient de Student.
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ou $\text{K}$ )	Température.
$V$ (ml)	Volume de la solution.
$V_{\text{ads}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume adsorbé.
$V_{\text{M}}$ (l/mol)	Volume molaire.
$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume des micropores.
$V_{\text{tot}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume total.
$Y_i$	Résultats expérimentaux.
$\hat{y}_i$	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.
PBB	Plan box behnken.
Numéro (CAS)	Chemical Abstracts Service
Numéro (CI)	Indice de couleur

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Représentation schématique des deux types d'adsorption.....	3
<b>Figure I.2.</b> Schéma simplifié des étapes de l'adsorption sur une surface poreuse.....	4
<b>Figure I.3.</b> Classification d'IUPAC des isothermes d'adsorption.....	6
<b>Figure I.4.</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	7
<b>Figure I.5.</b> Représentation schématique des différents types de pores.....	10
<b>Figure I.6.</b> Le charbon actif en poudre et en grains.....	11
<b>Figure I.7.</b> Schéma de structure générale des argiles.....	12
<b>Figure I.8.</b> Domaine de variation de facteur.....	20
<b>Figure I.9.</b> Facteurs d'entrée et réponse.....	21
<b>Figure I.10.</b> Surface de réponse.....	21
<b>Figure I.11.</b> Le domaine d'étude.....	22
<b>Figure I. 12.</b> Représentation schématique d'un plan Box-Behnken à quatre facteurs .....	24
<b>Figure II.1.</b> Le charbon actif.....	28
<b>Figure II.2.</b> L'argile.....	29
<b>Figure II.3.</b> Sel de Sodium Orange II.....	30
<b>Figure II.4.</b> Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU 1800 UV.....	33
<b>Figure II.5.</b> Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption de l'orange II.....	34
<b>Figure III.1.</b> Spectre DRX des deux adsorbants.....	35
<b>Figure III. 2.</b> Spectres IRTF des deux adsorbants.....	36
<b>Figure III.3.</b> Spectre UV-Visible de l'orange II.....	38
<b>Figure III.4.</b> Courbe d'étalonnage.....	38
<b>Figure III.5.</b> Diagrammes de Pareto des effets standards, (a) : argile, (b) : charbon actif.....	42
<b>Figure III.6.</b> Variation des réponses prédite en fonction des réponses expérimentales, (a) : argile, (b) : charbon.....	45
<b>Figure III.7.</b> droites de Henry, (a) : argile, (b) : charbon.....	46
<b>Figure III.8.</b> Diagrammes des résidus, (a et c) : argile, (b et d) : charbon.....	47
<b>Figure III.9.</b> Les effets principaux pour l'adsorption de l'orange II sur l'argile et le charbon.....	49
<b>Figure III.10.</b> Surfaces de réponse illustrant la quantité d'orange II adsorbée, en fonction de l'interaction temps de contact et le pH, pour l'argile (a) et le charbon (b). .....	50
<b>Figure III.11.</b> Surfaces de réponse illustrant la quantité d'orange II adsorbée, en fonction de la combinaison de la concentration avec le temps de contact et le pH, pour l'argile (a et c) et le charbon (b et d).....	51
<b>Figure III.12.</b> Surfaces de réponse illustrant la quantité d'orange II adsorbée, en fonction de la combinaison de la masse et des autres paramètres expérimentaux, pour l'argile (a, c, e) et le charbon (b, d, f).....	53
<b>Figure III.13.</b> Boit de réponse de l'adsorption de l'orange II sur l'argile et le charbon actif en fonction de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale et du temps de contact (pH = 7). (a) : argile, (b) : charbon.....	54

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Comparaison entre physisorption et chimisorption .....	4
<b>Tableau I.2.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	13
<b>Tableau I.3.</b> Principaux colorants selon la structure chimique.....	15
<b>Tableau I.4.</b> Classification tinctoriale des colorants.....	16
<b>Tableau II.1.</b> Composition chimique de l'argile.....	28
<b>Tableau II.2.</b> Caractéristiques physico-chimique de l'orange II.....	29
<b>Tableau III.1.</b> Propriétés structurales de l'argile.....	37
<b>Tableau III.2.</b> Valeur des facteurs à différents niveaux.....	39
<b>Tableau III.3.</b> Matrice des expériences du plan Box-Behnken.....	40
<b>Tableau III.4.</b> Valeurs des coefficients des modèles.....	41
<b>Tableau III.5.</b> Résultats de l'ANOVA).....	43
<b>Tableau III.6.</b> Paramètres statistiques de qualité des modèles.....	44

## INTRODUCTION

La pollution désigne toute modification négative affectant un ou plusieurs éléments de l'environnement, résultant en tout ou en partie des activités humaines, qu'elles soient vitales ou industrielles. Ces altérations d'ordre énergétique, chimique, biologique ou physique, perturbent l'équilibre naturel de la biosphère, impactant directement ou indirectement la qualité de l'air, de l'eau, des sols, ainsi que la santé humaine [1].

Les eaux usées industrielles représentent l'une des principales sources de pollution hydrique. Provenant de secteurs tels que la papeterie, l'industrie chimique, la pétrochimie ou encore la teinture, elles renferment une grande variété de polluants organiques et inorganiques, souvent complexes à éliminer [2].

Parmi ces polluants, les colorants se distinguent par leur présence fréquente dans les rejets industriels. Ces substances, souvent toxiques, cancérigènes et persistantes, présentent des risques importants pour la santé humaine, l'environnement et l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Face à ces dangers, les industries sont tenues de mettre en œuvre des procédés de traitement spécifiques visant à éliminer ou réduire la charge colorée des effluents, avant leur rejet dans les eaux de surface ou dans les sols [3].

Le développement de méthodes efficaces pour les éliminer des eaux usées est devenu une priorité, afin de prévenir leur impact nocif sur les écosystèmes aquatiques. Bien que plusieurs techniques physico-chimiques, chimiques et biologiques aient été explorées pour le traitement des effluents colorés [4-6], ces approches présentent souvent des limites, notamment des coûts d'exploitation élevés, une forte consommation d'énergie et la génération de sous-produits toxiques.

L'adsorption s'impose alors comme une méthode de traitement des eaux usées à la fois efficace, économique et respectueuse de l'environnement [7]. Reconnue pour sa simplicité de mise en œuvre, sa flexibilité et son faible coût, elle est aujourd'hui considérée comme l'une des stratégies les plus performantes pour éliminer les contaminants organiques, notamment les colorants. Ce procédé repose sur la captation des molécules polluantes présentes dans l'eau par un matériau solide poreux, appelé adsorbant. Parmi les adsorbants les plus utilisés figurent le charbon actif, les argiles naturelles, les zéolites et d'autres matériaux aux propriétés de surface adaptées. Outre son efficacité, l'adsorption présente l'avantage de s'adapter à une large gamme d'effluents, répondant ainsi aux normes croissantes en matière de protection environnementale [8-11].

Dans cette optique, la présente étude vise à évaluer l'efficacité du procédé d'adsorption pour l'élimination du colorant anionique Orange II (sous forme de sel de sodium), en utilisant deux adsorbants couramment utilisés : le charbon actif et l'argile. Afin d'optimiser les conditions expérimentales de ce traitement, et de mieux comprendre les paramètres influençant

le processus d'adsorption, une planification expérimentale a été mise en place. Cet outil statistique et mathématique permet de développer un modèle prédictif reliant la quantité de colorant adsorbé aux facteurs expérimentaux clés, tout en réduisant significativement le nombre d'expériences nécessaires.

Le présent mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique. Il présente les notions générales relatives au procédé d'adsorption, aux colorants et à leur impact environnemental, ainsi qu'à la méthode des plans d'expériences, avec un focus particulier sur le plan de Box-Behnken.
- Le deuxième chapitre décrit le matériel utilisé, les techniques de caractérisation mises en œuvre, ainsi que le protocole expérimental adopté dans le cadre de cette étude.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux. Il regroupe les résultats de caractérisation des adsorbants (argile et charbon actif) ainsi que les résultats de la modélisation du procédé d'adsorption par le plan Box-Behnken.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui synthétise les principaux résultats obtenus dans cette étude.

## CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. Généralités sur l'adsorption

## I.1.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique par lequel une molécule d'un fluide ( gaz ou liquide) , appelé adsorbat, est fixé sur la surface d'un solide poreux (adsorbant) [12]. Ce phénomène repose systématiquement sur des forces d'attraction plus ou moins intenses entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, dont l'intensité et l'énergie varient selon la nature de ces interactions. D'un point de vue quantitatif, l'adsorption est caractérisée par la quantité de matière adsorbée par unité de surface, exprimée généralement en concentration surfacique [13].

## I.1.2. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption (figure I.1) [14] :

- **Adsorption physique** : elle repose sur la fixation des molécules d'adsorbat à la surface de l'adsorbant par le biais de faibles interactions, principalement les forces de Van der Waals, issues de différences d'énergie ou d'interactions électrostatiques. Ce type d'adsorption se caractérise par une faible enthalpie d'adsorption, donc une faible énergie d'activation. Il s'agit d'un processus généralement rapide, réversible et peu spécifique [15].
- **Adsorption chimique** : ce type d'adsorption résulte d'interactions chimiques entre les molécules de l'adsorbat et les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant. Il s'agit d'une véritable réaction chimique, impliquant un transfert ou un partage d'électrons, et s'accompagnant d'une énergie d'activation élevée. La forte énergie de liaison générée se traduit par une enthalpie d'adsorption importante. Contrairement à l'adsorption physique, ce processus est généralement irréversible et présente une grande spécificité vis-à-vis de certaines molécules ou surfaces [16].

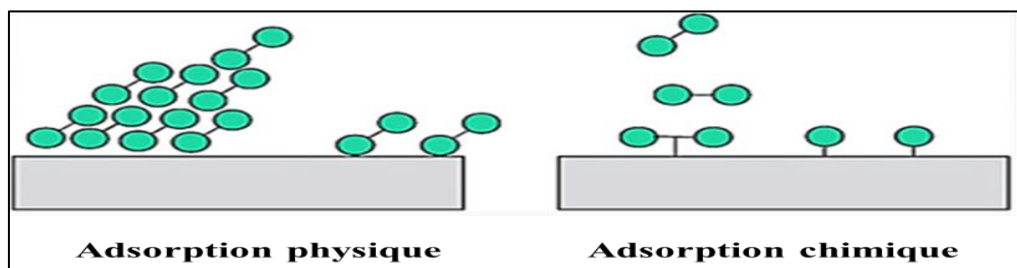


Figure I.1. Représentation schématique des deux types d'adsorption.

Les principales différences entre l'adsorption physique et chimique sont présentées dans le [tableau I.1](#).

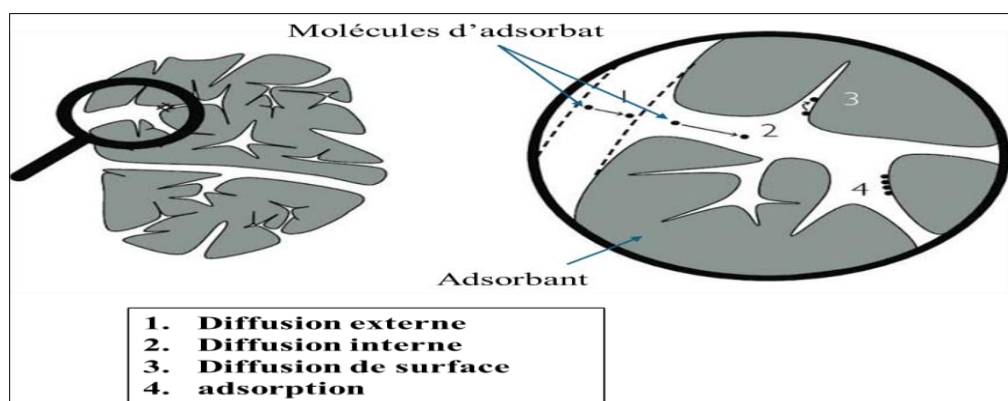
**Tableau I.1.** Comparaison entre physisorption et chimisorption [17].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Faible : Entre 5 et 40 KJ/mol	Élevée > 80 KJ/mol
Forces motrices	Forces de Van der Waals	Liaisons chimiques
Spécificité	Non spécifique : se produit entre divers systèmes adsorbat/adsorbant	Très spécifique
Nature de couche	Multimoléculaire (plusieurs couches)	Unimoléculaire (une seule couche)
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente (sauf en cas de surface très réactive)
Désorption	Facile	Difficile
Nature de processus	Rapide, non activé, réversible	Activé, lent, souvent irréversible

### I.1.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'effectue en 4 étapes ([figure I.2](#)) [18] :

1. Diffusion externe (diffusion du film) : transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la surface externe des particules de l'adsorbant.
2. Diffusion intraparticulaires (diffusion interne) : pénétration des particules de fluide dans la structure poreuse de l'adsorbant.
3. Diffusion de la surface au contact des sites actifs : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.
4. Adsorption : interaction définitive entre les molécules et les sites actifs de l'adsorbant, via des liaisons physiques (van der Waals) ou chimiques (covalentes/ioniques).



**Figure I.2.** Schéma simplifié des étapes de l'adsorption sur une surface poreuse.

#### I.1.4. Facteurs influençant sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés du support et du substrat peuvent influencer le processus d'adsorption parmi lesquels on distingue [19-21] :

- **La surface spécifique** : elle représente la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux atomes et aux molécules d'adsorbat. Une surface élevée augmente le nombre de sites actifs disponibles, améliorant ainsi la capacité d'adsorption.
- **Température** : l'efficacité du procédé d'adsorption dépend fortement de sa nature physique ou chimique, chacune réagissant différemment à la température. L'adsorption physique, exothermique par nature, est favorisée à basse température, tandis que l'adsorption chimique, de type endothermique, requiert des températures plus élevées pour être optimale. Il est donc crucial de choisir la température appropriée dès le départ afin d'adapter le traitement au mécanisme prédominant et d'en maximiser les performances.
- **pH** : le pH est un facteur très important dans l'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbat, la surface de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption.
- **Structure de l'adsorbant** : elle joue un rôle essentiel dans la rétention des molécules cibles, notamment par la taille de ses particules. En effet, plus les particules sont fines, plus la surface de contact disponible est grande, ce qui améliore significativement la capacité d'adsorption.
- **Propriétés de l'adsorbat** : l'efficacité du processus d'adsorption dépend en grande partie des caractéristiques de l'adsorbat, telles que sa nature chimique, sa taille moléculaire et sa concentration. Selon la règle de LunedeLius, une substance faiblement soluble dans le solvant est généralement mieux adsorbée. De plus, une taille moléculaire réduite favorise la diffusion des molécules dans le réseau poreux de l'adsorbant et leur accès aux sites actifs. Par ailleurs, la concentration initiale de l'adsorbat influence également le rendement du procédé : une variation de cette concentration affecte directement l'occupation des sites d'adsorption disponibles, établissant ainsi une relation inverse selon les conditions expérimentales.
- **Temps de contact** : le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat constitue un facteur déterminant dans le processus d'adsorption, car il conditionne l'efficacité de l'interaction entre les deux phases. Il est essentiel de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, c'est-à-dire le moment où la capacité maximale d'adsorption est atteinte. L'analyse de ce paramètre permet d'optimiser les conditions du procédé et figure parmi les étapes clés de toute étude d'adsorption.

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

Les isothermes d'adsorption représentent une notion fondamentale pour la compréhension du processus d'adsorption. Les courbes isothermes décrivent la relation à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donnée à une température constante [22].

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

L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, par conséquent on distingue deux classifications en fonction de la forme de ces courbes.

##### I.1.5.1.1. Classification de l'IUPAC

Selon la classification de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), les isothermes d'adsorption sont regroupées en six types distincts en fonction de la forme qu'elles présentent pour un couple adsorbat-adsorbant donné comme le montre la figure I.3. [23].

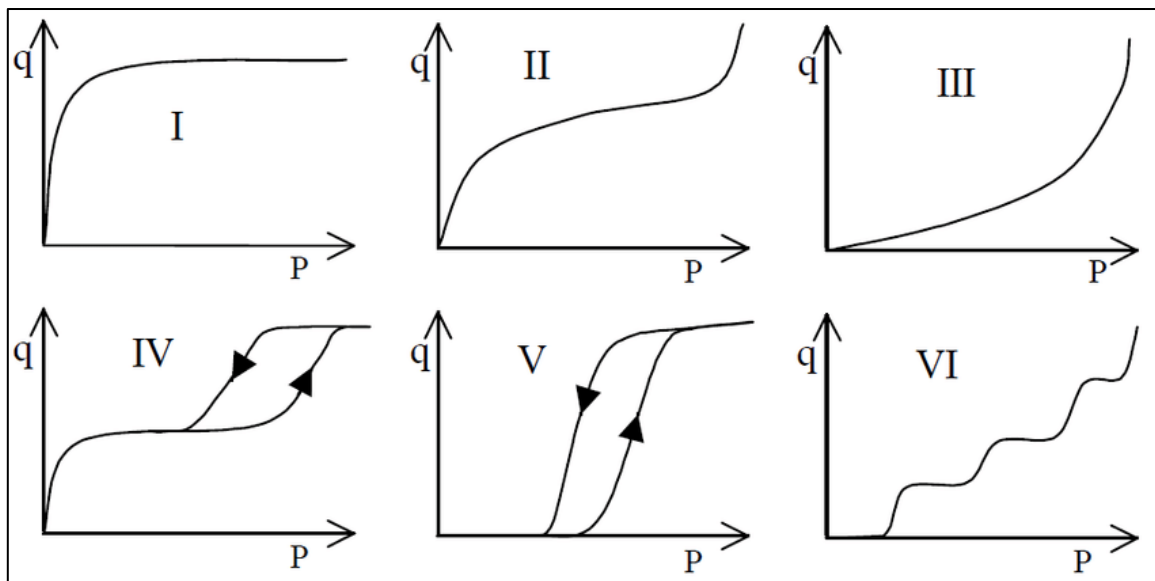


Figure I.3. Classification d'IUPAC des isothermes d'adsorption.

- **Isotherme de type I** : Elle est caractérisée par l'augmentation rapide de la capacité d'adsorption à basse pression, puis s'aplatit jusqu'à la pression de saturation. La quantité maximale adsorbée correspond au niveau auquel une monocouche complète est formée sur la surface solide. Ce type d'isotherme peut être décrit par l'équation de Langmuir.
- **Isotherme de type II** : Il caractérise le processus d'adsorption sur des matériaux non poreux, macroporeux ou encore dispersés, dont les pores présentent un diamètre supérieur à 50 nm. Elle reflète généralement une adsorption multicouche sur des surfaces solides étendues.

- **Isotherme de type III** : Ce type se produit lorsque l'interaction adsorbat-adsorbant est faible.
- **Isotherme de type IV** : décrit le comportement d'adsorption des matériaux mésoporeux spécifiques, en montrant la condensation capillaire dans les pores ainsi que l'hystérésis qui se produit entre les processus d'adsorption-désorption.
- **Isotherme de type V** : elle se distingue par la présence des mésopores et un point d'inflexion à une certaine pression relative, indiquant le début d'une condensation capillaire dans les pores.
- **Isotherme de type VI** : elle est caractéristique d'une adsorption qui se produit sur une surface uniforme. Ce type d'isotherme traduit une adsorption par étapes successives, couche par couche, ce qui se manifeste par une série de paliers distincts dans la courbe d'adsorption.

#### I.1.5.1.2. Classification de Giles et al

Selon la classification proposée par Giles, les isothermes d'adsorption sont réparties en quatre catégories principales, en fonction de la pente observée dans la partie initiale de la courbe d'isotherme [24]. Cette classification est illustrée dans la [figure I.4](#).

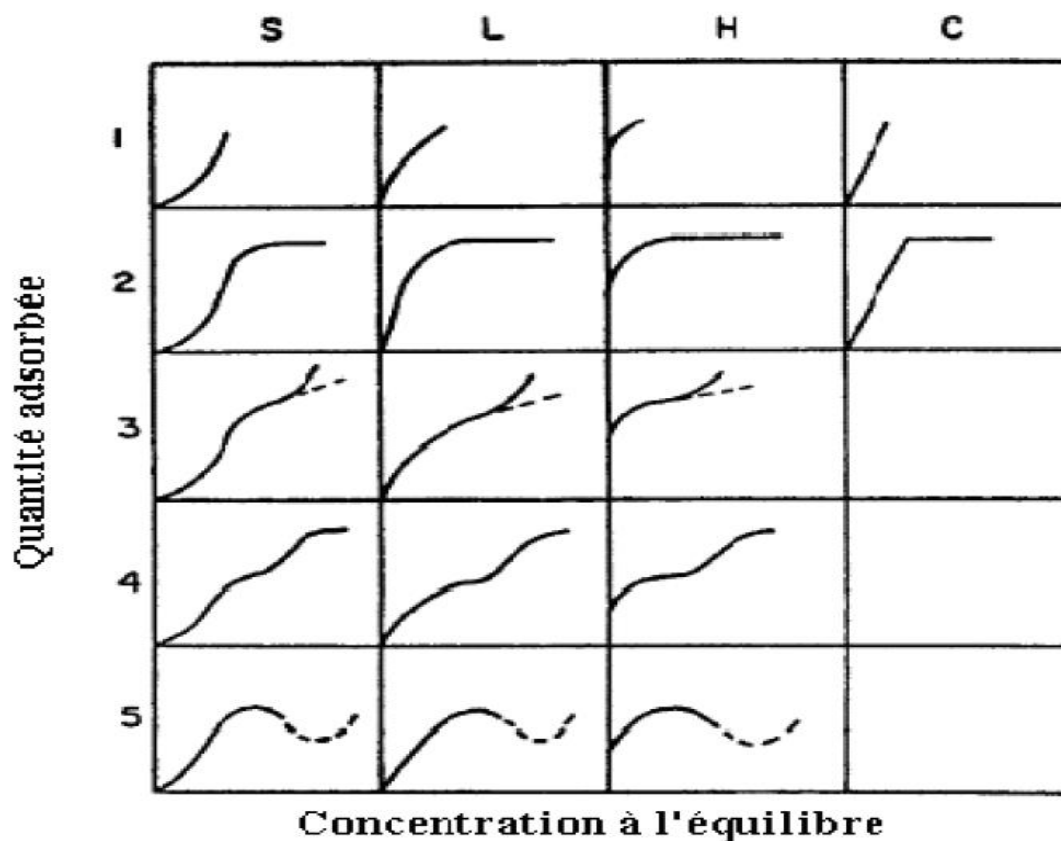


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [24].

- **Le type S (Sigmoidé) :** les courbes des isothermes de cette classe indiquent l'orientation verticale des molécules adsorbées à la surface. La direction de courbure initiale montre que l'adsorption devient plus facile tandis que la concentration augmente.
- **Le type L (Langmuir) :** elle est considérée comme étant la classe la plus courante. Les courbures de ce type définissent les isothermes normales ou Langmuir qui montrent l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **Le type H (haute affinité) :** ce type d'isotherme est rencontré lorsqu'il y a chimisorption du soluté. Il est caractérisé par une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, observée lorsque le soluté est adsorbé sous forme de micelles. Cela signifie que l'adsorption est quasi totale à faibles concentrations.
- **Le type C (partition constante) :** les courbes sont linéaires et passent par l'origine, cela confirme qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption, toujours avec le même partage, donc l'adsorption est proportionnelle à la concentration.

### I.1.6. Modèles isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de mieux comprendre les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Pour cela, les données expérimentales sont ajustées à des modèles mathématiques, parmi lesquels les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R) sont les plus couramment utilisés.

#### I.1.6.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption en monocouche de gaz ou de liquides sur une surface solide homogène, en supposant un nombre fixe de sites d'adsorption, chacun pouvant accueillir une seule molécule. Basé sur un équilibre chimique en surface, il est particulièrement adapté aux isothermes de type I selon l'IUPAC. Ce modèle constitue une référence pour comprendre les processus d'adsorption sur des matériaux à surface uniforme. L'isotherme est modélisée par l'équation suivante [25] :

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

Où :

$q_e$  : Quantité de liquide adsorbée à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>).

$q_m$  : Quantité de liquide adsorbée nécessaire à la formation d'une monocouche (mg. g<sup>-1</sup>).

$C_e$  : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>).

$k_L$  : Constante de Langmuir (L. mg<sup>-1</sup>).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est la suivante :

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

La représentation graphique de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  nous donnera une droite de pente  $1/q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_{max}$ .

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

### I.1.6.2. Le modèle de Freundlich

C'est un modèle semi-empirique qui décrit une adsorption multicouche sur une surface hétérogène. Il repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption ainsi que l'affinité des sites varient de manière non uniforme le long de la surface [23]. Son expression mathématique est donnée par la relation suivante :

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

$k_F$  : Constante du modèle de Freundlich ;

$1/n$  : Intensité d'adsorption ou d'hétérogénéité de surface ;

La forme linéaire de l'équation de Freundlich s'écrit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (I.4)$$

Selon la valeur du paramètre  $1/n$  issu du modèle de Freundlich, trois types de comportements d'adsorption peuvent être identifiés : lorsque  $0 < 1/n < 1$ , l'adsorption est considérée comme favorable ; si  $1/n > 1$ , elle est défavorable ; enfin, lorsque  $1/n = 1$ , le processus est irréversible.

### I.1.7. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'évaluer la vitesse à laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées sur l'adsorbant, un paramètre essentiel pour juger de l'efficacité du procédé. Elle est généralement représentée par une courbe reliant le temps à la quantité adsorbée jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire ce comportement, notamment :

➤ **Le modèle de pseudo-premier ordre [26]** : qui suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à un instant donné.

Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (I.5)$$

➤ **Le modèle de pseudo-second ordre** : quant à lui, repose sur une dépendance quadratique de cette différence, ce qui le rend particulièrement adapté aux processus de chimisorption, il est représenté par l'équation suivante [27] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.6})$$

Où :

$q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

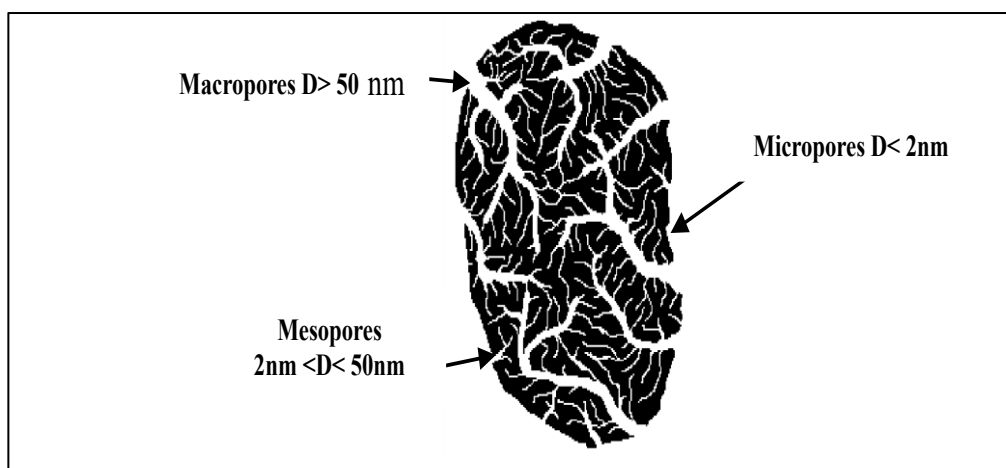
$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

$K_1$ : Constante de vitesse pour le modèle de pseudo-premier ordre ( $min^{-1}$ ).

$K_2$ : Constante de vitesse pour le modèle de pseudo-second ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

### I.1.8. Les adsorbants

Un adsorbant est un matériau solide capable de retenir à sa surface des molécules, ions ou particules issus d'un gaz ou d'un liquide. Il se présente sous différentes formes — poudre, granulés, billes ou grains — et se caractérise par une structure hautement poreuse, comportant des pores fins pouvant représenter jusqu'à 50 % du volume total du matériau. La principale propriété recherchée chez un adsorbant est sa surface spécifique élevée, directement liée à sa porosité. Ces solides peuvent être d'origine carbonée ou minérale, naturelle ou synthétique. La plupart des adsorbants sont amorphes et possèdent un réseau complexe de micropores ( $D < 2$  nm), de mésopores ( $2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$ ) et de macropores ( $D > 50 \text{ nm}$ ), souvent interconnectés (figure I.5) [28].



**Figure I.5.** Représentation schématique des différents types de pores.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie en particulier dans le traitement des eaux sont :

### I.1.8.1. Le charbon actif

Le charbon actif désigne une large famille de matériaux carbonés amorphes, caractérisés par une grande porosité et une surface interparticulaire développée, qui en font un excellent support d'adsorption. On le retrouve essentiellement sous deux formes différentes : granulaire, offrant une surface interne étendue et des pores fins, et poudreuse, composée de particules finement divisées aux pores plus larges mais à surface spécifique plus réduite (figure I.6) [17]. Ce matériau peut être élaboré à partir de sources végétales ou animales [29]. Historiquement, sa production commerciale remonte au début du XIXe siècle en Europe, à partir du bois comme matière première [28].

Reconnu pour sa polyvalence exceptionnelle, le charbon actif est largement employé dans le traitement des eaux usées pour éliminer les odeurs, les couleurs, les composés organiques et inorganiques, ainsi que pour la récupération de solvants, la purification de l'air et des gaz, la décoloration de produits alimentaires et pharmaceutiques, et la purification de diverses substances chimiques [30].

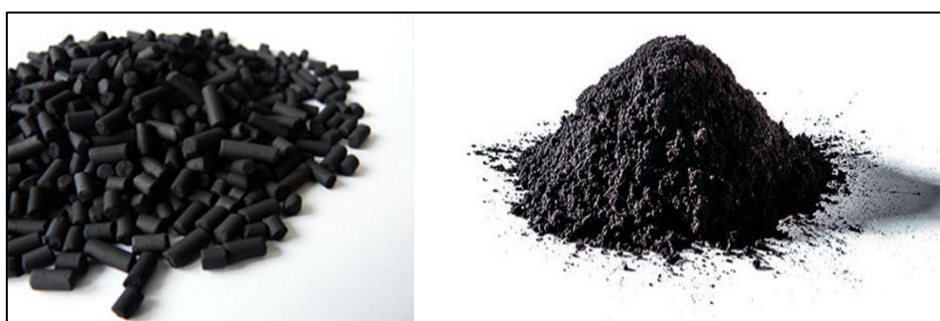
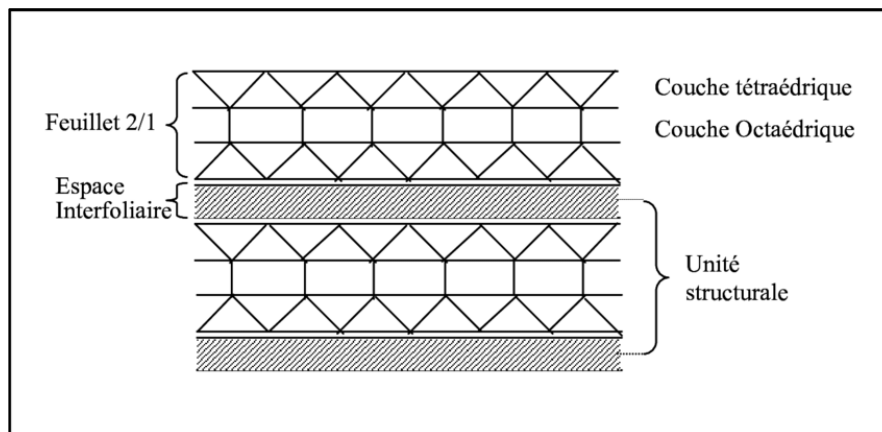


Figure I.6. Le charbon actif en poudre et en grains.

### I.1.8.2. Les argiles

Le terme *argile* désigne, selon les géologues, toute particule minérale dont la taille est inférieure à 4 micromètres, indépendamment de sa nature minéralogique. Les argiles se présentent généralement sous forme de fines particules, partiellement ou totalement hydratées [31]. Dans l'environnement naturel, elles constituent un composant majeur des sols, issus de l'altération physico-chimique des roches. Le type d'argile formé dépend étroitement de la nature de la roche mère, ainsi que des conditions climatiques et topographiques du milieu. Ces facteurs influencent la morphologie, la taille, la structure cristalline et la composition chimique des particules argileuses [32].

Les minéraux argileux sont largement utilisés en laboratoire et dans diverses applications industrielles, en raison de leur abondance, de leur faible coût, ainsi que de leur grande capacité d'adsorption et d'échange ionique [33]. Sur le plan chimique, les argiles sont des minéraux hydratés constitués principalement d'aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates. Elles peuvent également contenir d'autres composants tels que des carbonates, de la silice, de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, ainsi que de la matière organique. Parmi les principaux types d'argiles figurent les smectites, la kaolinite, les micas, la vermiculite et la sépiolite [33]. La figure I.7 montre la structure générale de l'argile.



**Figure I.7.** Schéma de structure générale des argiles.

### I.1.8.3. Autres adsorbants

En plus du charbon actif et l'argile, d'autres matériaux adsorbants sont couramment utilisés pour leurs propriétés spécifiques. Les zéolithes qui sont des aluminosilicates cristallins microporeux dotés d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , conférant une grande sélectivité moléculaire grâce à leurs pores uniformes inférieurs à 2 nm. Majoritairement synthétiques, elles sont prisées pour leur capacité d'échange ionique et leur porosité, dans des domaines variés comme la catalyse ou l'environnement [34]. Les alumines activées, issues de la déshydratation thermique du trihydroxyde d'aluminium, présentent une structure poreuse enrichie en groupements Al-OH, leur conférant une forte affinité pour l'eau et une large utilisation comme agent desséchant [35]. Enfin, les gels de silice, matériaux amorphes obtenus par précipitation acide de silicate de sodium, se distinguent par leur grande surface spécifique (300 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et leur nature microporeuse ou macroporeuse, selon les conditions de fabrication. Ils sont largement utilisés pour le séchage, la séparation de composés organiques ou encore le traitement de gaz industriels [36].

## I.2. Généralités sur les colorants

### I.2.1. Définition et structure des colorants

Un colorant désigne la capacité d'un produit à teindre durablement une substance. Il est caractérisé par la présence de groupements chromophores, d'auxochromes ainsi que de structures aromatiques conjuguées. Ces groupements confèrent au colorant la propriété d'absorber des longueurs d'onde de la lumière dans le spectre visible, compris entre 380 et 750 nm. Les chromophores sont des groupements d'atomes comportant au moins une double liaison et participant à une séquence conjuguée avec le reste de la molécule. Ils sont responsables de la coloration de la molécule [37]. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements capables de modifier ou intensifier la couleur produite par le chromophore [38]. Le [tableau I.2](#) présente les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante.

**Tableau I.2.** Principaux groupes chromophores et auxochromes [39].

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

### I.2.2. Classification des colorants

Les colorants naturels se comptent en quelques dizaines, tandis que les colorants synthétiques se déclinent en plusieurs milliers. Ces derniers peuvent être classés soit en fonction de leur mode d'application sur différents substrats, soit selon leur structure chimique [40].

#### I.2.2.1. Classification chimique

La classification basée sur la structure chimique se fonde principalement sur la nature du chromophore.

- **Les colorants azoïques**

Ils constituent la famille de colorants la plus répandue, représentant à eux seuls plus de 50 % de la production mondiale de substances colorantes. Ces composés se distinguent par la présence d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-) reliant deux noyaux aromatiques. Les colorants

azoïques sont utilisés dans une grande variété de secteurs tels que le textile, l'imprimerie, l'industrie alimentaire, la cosmétique et la pharmaceutique [38].

- **Les colorants indigoïdes**

L'indigo est un composé organique de couleur bleue caractéristique, considéré comme l'un des plus anciens colorants utilisés par l'homme. Outre son usage historique dans la teinture textile, la synthèse des colorants indigoïdes revêt aujourd'hui une importance particulière dans divers domaines, notamment la médecine, les semi-conducteurs, les cosmétiques et les produits textiles [41].

- **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques constituent, après les colorants azoïques, la deuxième classe la plus importante sur le plan commercial. Leur structure de base est dérivée de l'anthracène, et leur chromophore principal est un noyau anthraquinone sur lequel des groupements tels que les hydroxyles (-OH) ou les amines (-NH<sub>2</sub>) peuvent se fixer [38].

- **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés organiques tricycliques reconnus pour leur forte fluorescence. Le plus représentatif de cette famille est la fluorescéine. Bien qu'ils soient peu utilisés comme agents de teinture, ces colorants trouvent des applications spécifiques, notamment comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs hydrologiques dans l'étude des rivières souterraines [42].

- **Les colorants phtalocyanines**

Les phtalocyanines forment une classe de composés macrocycliques caractérisés par une structure complexe centrée sur un atome métallique, le plus souvent le cuivre. Grâce à leur grande stabilité chimique et thermique, ces colorants sont largement utilisés dans l'industrie des pigments, notamment pour la fabrication de peintures et la teinture des fibres textiles [39].

- **Les colorants triphénylméthanes**

Les colorants de la famille des triphénylméthanes comptent parmi les premiers colorants synthétiques découverts. Ils dérivent du méthane, dont la structure est modifiée par la présence de trois groupes phényle liés à un carbone central. Ces colorants se distinguent par leurs couleurs vives, leur bonne résistance tinctoriale, leur coût relativement faible et leur polyvalence d'application sur une grande variété de substrats [42].

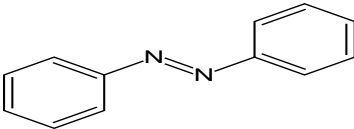
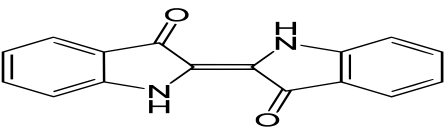
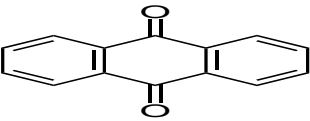
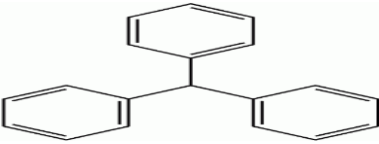
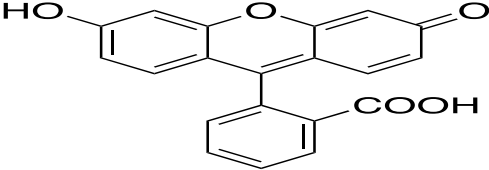
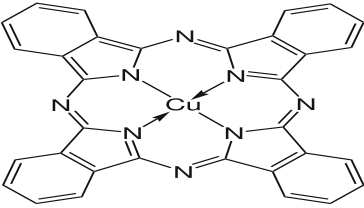
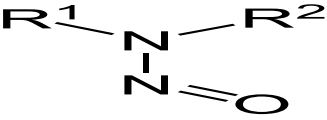
- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés constituent une classe restreinte et ancienne de colorants. Bien qu'ils soient peu nombreux, ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur faible coût de

production, attribué à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci est généralement caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur, tel qu'un hydroxyle (-OH) ou un groupe amine (-NH<sub>2</sub>) [43].

Le [tableau I.3](#) regroupe les différents colorants selon leurs structures chimiques.

**Tableau I.3.** Principaux colorants selon la structure chimique.

Colorant	Structure chimique
Les colorants azoïques	
Les colorants indigoïdes	
Les colorants anthraquinoniques	
Les colorants xanthènes	
Les colorants phtalocyanines	
Les colorants triphénylméthanés	
Les colorants nitrés et nitrosés	

### I.2.2.2. Classification tinctoriale

Les classifications tinctoriales des colorants basées sur les domaines d'application privilégient des critères pratiques comme la solubilité, l'affinité pour les fibres et le type de liaison chimique avec le substrat. Ces paramètres, déterminés par les auxochromes (groupements ionisables),

orientent le choix des teinturiers vers des catégories spécifiques adaptées à chaque fibre textile [38]. Le [tableau I. 4](#) présente une synthèse des principales classes tinctoriales de colorants.

**Tableau I.4.** Classification tinctoriale des colorants [44].

Colorants	Caractéristique et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres,</li> <li>- Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton),</li> <li>- Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau,</li> <li>- Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines,</li> <li>- Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres, solubles dans l'eau.</li> </ul>
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</li> </ul>
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques),</li> <li>- Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres,</li> <li>- Faible résistance à la lumière.</li> </ul>
Acides ou Anioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates ;</li> <li>- Affinité élevée aux fibres textiles,</li> <li>- Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très peu solubles dans l'eau,</li> <li>- Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>

### **I.2.3. Utilisation et application des colorants**

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, le cuir, les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc. On les utilise également dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche, afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes [45].

### **I.2.4. Toxicité des colorants**

Chaque année, environ 700 000 tonnes de colorants de différentes natures sont produites à l'échelle mondiale, dont près de 15 % sont rejetées dans l'environnement sans traitement préalable [46]. Cette situation fait des colorants une source majeure de pollution environnementale. En raison de leurs concentrations élevées et de la présence de composés toxiques associés, ces rejets représentent une menace sérieuse pour la santé humaine et les écosystèmes. Parmi ces substances, environ 70 % sont des colorants azoïques, qui dominent largement l'industrie textile en raison de leur grande stabilité à la lumière et de leur résistance à la dégradation microbienne. Toutefois, cette stabilité chimique, liée à la présence de cycles aromatiques et de la liaison azoïque (-N=N-), rend leur dégradation environnementale difficile. De plus, certains colorants azoïques et leurs métabolites ont été identifiés comme cancérigènes et mutagènes [47]. Dans les milieux aquatiques, ces colorants entravent la pénétration de la lumière, ce qui entraîne une augmentation de la demande biochimique en oxygène (DBO) et une réduction de la photosynthèse chez les plantes aquatiques. Par ailleurs, leur présence dans les effluents industriels compromet de nombreuses utilisations de l'eau, telles que la production d'eau potable ou l'irrigation des sols agricoles [48].

### **I.2.5. Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usées**

Les eaux usées dans l'industrie textile contiennent des quantités non négligeables de colorants et leur rejet dans les sources naturelles en eau cause des dommages considérables à l'environnement. Aujourd'hui, des stratégies de traitement efficaces sont adoptées par les industries, les scientifiques et les gestionnaires pour atteindre, de manière optimale, les normes de rejets [49,50]. Les effluents textiles sont généralement traités et décolorés par trois méthodes, à savoir :

#### **I.2.5.1 Traitement physico-chimique**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple coagulation-floculation, filtration sur membrane et adsorption [51].

- **Coagulation-floculation** : La coagulation-floculation désigne l'ensemble des processus physico-chimiques qui permet l'élimination des colorants grâce à l'ajout des cations trivalents. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables [52].
- **Filtration sur membrane** : Cette méthode permet de clarifier, de concentrer et, surtout, de séparer en continu le colorant de l'effluent. Elle présente des caractéristiques particulières que n'ont pas d'autres méthodes : résistance à la température, à un environnement chimique défavorable et aux attaques microbiennes [53].
- **Adsorption** : L'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les colorants d'un effluent industriel par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Le processus d'adsorption se distingue des autres méthodes par son caractère propre et non polluant, permettant une élimination efficace et complète des colorants [52].
- **Oxydation chimique classique** : Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ), ou encore le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), en présence ou non de catalyseur [54].
- **Oxydation chimique avancée** : Il s'agit de procédés de traitement oxydatif basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\cdot$ ) qui sont très réactifs et capables de dégrader des polluants organiques persistants, tels que les colorants [55]. Ces procédés peuvent être classés en quatre grandes catégories :
  - Procédés d'oxydation chimique en phase homogène**, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (réaction de Fenton) et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
  - Procédés photocatalytiques en phase homogène**, incluant  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photo-Fenton)
  - Procédés photocatalytiques en phase hétérogène**, tels que  $\text{TiO}_2/\text{UV}$
  - Procédés combinés ou hybrides**, qui associent plusieurs agents oxydants ou techniques (ex. :  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), afin d'augmenter l'efficacité du traitement.

#### I.2.5.2. Traitement biologique

Le traitement biologique des colorants est une méthode efficace et écologique pour éliminer ces substances des effluents industriels. Il repose sur l'utilisation de micro-organismes capables de dégrader les colorants présents dans l'eau. Deux principales approches existent [39] :

- **Traitement aérobie** : Ce procédé utilise des bactéries spécifiques en présence d'oxygène pour décomposer les colorants en composés moins nocifs. Il est souvent appliqué dans les stations d'épuration et peut conduire à une dégradation complète de certains colorants.
- **Traitement anaérobie** : Contrairement au traitement aérobie, cette méthode fonctionne sans oxygène. Les micro-organismes impliqués transforment les colorants en dioxyde de carbone, eau et méthane, qui peut être valorisé comme source d'énergie [43].

### I.3. Les plans d'expériences

#### I.3.1. Introduction aux plans d'expériences

Un plan d'expériences est une démarche méthodologique rigoureuse qui consiste à organiser de manière optimale une série d'essais afin d'analyser l'impact de différents facteurs sur un système donné. Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation [56]. D'une manière générale, un plan d'expériences consiste à mettre en évidence et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables [57] :

- Le facteur : une variable, ou un état, qui agit sur le système étudié,
- La réponse : la grandeur mesurée afin de connaître les effets des facteurs sur le système.

#### I.3.2. Les avantages des plans d'expériences

L'utilisation des plans d'expérience apporte des bénéfices significatifs dans l'optimisation de produits, de procédés ou de systèmes complexes, un domaine où ils sont largement employés, notamment en industrie [58]. Parmi leurs avantages :

- Diminution du nombre d'essais.
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs.
- Détection des interactions entre les facteurs étudiés.
- Modélisation des réponses étudiées.
- Une précision optimum des résultats.
- Gain de temps et réduction des coûts.

#### I.3.3. La méthodologie d'un plan d'expériences

Les plans d'expériences ont pour objectif d'extraire un maximum d'informations pertinentes tout en limitant le nombre d'essais réalisés. Cette méthodologie repose sur la construction d'un modèle approximatif, permettant à l'expérimentateur de mieux comprendre le système étudié. Dans cette perspective, le plan d'expériences vise à établir une relation fonctionnelle entre les facteurs étudiés et les réponses observées. La mise en place d'un plan d'expériences suit généralement cinq grandes étapes principales [59] :

- ❖ **Fixer des objectifs** : Définir objectifs, réponses, facteurs et leurs interactions.

- ❖ **Construction du plan (planification)** : Choisir une stratégie expérimentale adaptée (criblage ou optimisation), définir le domaine d'étude, puis sélectionner une matrice d'expériences pour organiser efficacement les essais.
- ❖ **Réalisation des essais** : Exécuter les expériences en respectant le plan, avec randomisation et répétitions, et mesurer la réponse pour toutes les combinaisons des facteurs indiqués dans la matrice.
- ❖ **Analyse des résultats** : Permet d'ajuster un modèle de régression qui quantifie l'influence de chaque facteur sur la réponse choisie et traiter les données par des analyses mathématiques, statistiques et graphiques.
- ❖ **Interprétation et optimisation de la réponse** : valider des conclusions et identifier les conditions expérimentales optimales pour la réponse étudiée.

### I.3.4. Terminologie

Les plans d'expériences reposent sur un vocabulaire et une terminologie spécifique qu'il est nécessaire de définir clairement.

#### I.3.4.1. Le facteur

Dans le cadre des plans d'expériences un facteur est toute variable capable d'influencer le résultat de la réponse observée. Les facteurs peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continue ou discrètes. Chaque facteur étudié est fait varier entre une borne inférieure (niveau bas) et une borne supérieure (niveau haut), définies par les experts du domaine. Cette plage de variation constitue le domaine expérimental de la variable [60] ( figure I.8).

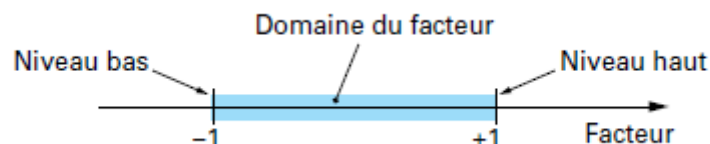


Figure I.8. Domaine de variation de facteur.

#### I.3.4.1.1. Types de facteurs

L'élaboration des plans d'expériences et l'analyse des résultats reposent en grande partie sur la nature des facteurs examinés. On identifie plusieurs catégories de facteurs, dont les principaux sont [61]:

- **Facteurs continus** : Les valeurs prises par les facteurs continus sont représentées par des nombres continus tels que : concentration, pression, température...
- **Facteurs discrets** : Les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un

nom, une lettre ou une propriété, par exemple, on s'intéresse aux couleurs d'un produit : jaune, noir, bleu.

- **Facteurs ordonnables** : Il s'agit de facteurs discrets pouvant être classés selon un ordre logique, comme : grand, moyen, petit.
- **Facteurs booléens** : Les facteurs booléens sont des facteurs discrets ne pouvant prendre que deux valeurs, telles que haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir.

### I.3.4.2. La réponse

La réponse correspond à une variable mesurable d'un produit ou d'un processus, dont l'évolution est examinée. Le plan d'expériences cherche à identifier les facteurs qui la modifient et à analyser son comportement en fonction de ces paramètres. Elle est ainsi directement influencée par un ou plusieurs facteurs [62].

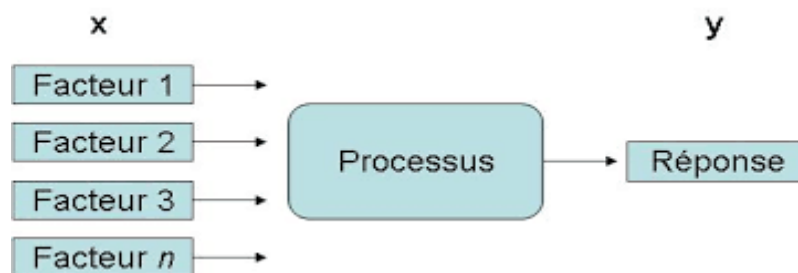


Figure I.9. Facteurs d'entrée et réponse.

#### I.3.4.2.1. Surface de réponse

La réponse correspond à une variable positionnée sur un axe orthogonal à l'espace des facteurs. Par conséquent, la représentation géométrique d'un plan d'expériences nécessite un espace de dimension supérieure à celui des facteurs. Chaque point du domaine d'étude est associé à une réponse, donnant naissance à une surface connue sous le nom de surface de réponse [63].

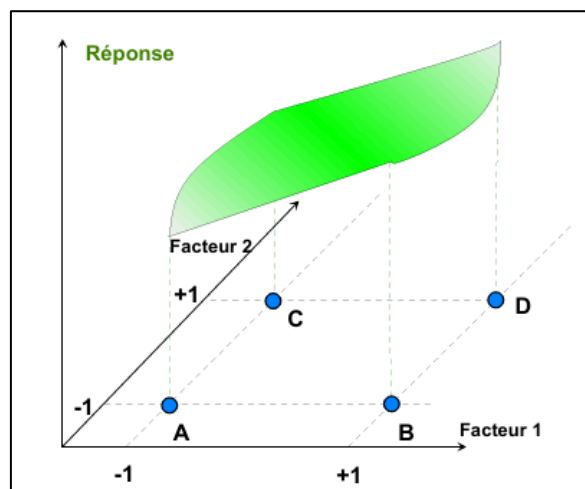


Figure I.10. Surface de réponse [63].

### I.3.4.3. Domaine d'étude

Le domaine d'étude désigne la partie de l'espace expérimental où les essais sont effectués. Il est délimité par les valeurs minimales et maximales des facteurs analysés, tout en tenant compte des éventuelles contraintes qui peuvent exister entre eux. Ce domaine rassemble ainsi l'ensemble des conditions expérimentales jugées pertinentes et réalisables pour examiner le phénomène étudié [61].

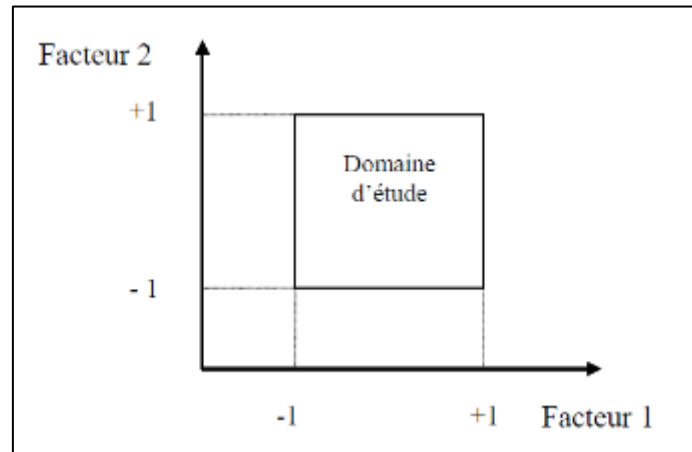


Figure I.11. Le domaine d'étude.

### I.3.4.4. Les variables codées ou variables centrées et réduites

Lorsqu'une valeur de  $-1$  est attribuée au niveau bas d'un facteur et  $+1$  au niveau haut, cela entraîne un déplacement de l'origine des mesures. Ainsi, le centre ( $0$ ) de l'intervalle  $[-1, +1]$  correspond à la valeur médiane dans les unités réelles. Cette transformation génère des variables centrées réduites, également appelées variables codées, qui homogénéisent l'analyse des facteurs dans les plans d'expériences. Ce procédé facilite l'interprétation des résultats et rend les études plus généralisables, indépendamment de la nature des facteurs ou du domaine d'étude [64]. Pour convertir les valeurs réelles en valeurs codées (ou variables centrées réduites), on utilise la formule suivante [65] :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^\circ}{\Delta Z_j}, \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{I.7})$$

Où :

$$Z_j^\circ = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad (\text{I.8})$$

Et :

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2} \quad (\text{I.9})$$

Avec :

$x_j$ : Valeur codée du facteur  $j$ .

$Z_j$ : Est la valeur du facteur  $j$ .

$Z_j^0$  : La valeur du facteur  $j$  au point central du domaine d'étude.

$\Delta Z_j$  : Le pas (ou incrément) pour le facteur  $j$ .

$Z_{jmax}$  et  $Z_{jmin}$  : représentent respectivement les niveaux maximum et minimum du facteur  $j$  en unités naturelles (non codées).

### I.3.4. Types de plans d'expériences

Les plans d'expériences se divisent en trois grandes familles principales, chacune adaptée à un objectif spécifique. On distingue les plans de criblage, plans de mélanges et les plans d'optimisation ou plans de surface.

➤ **Plans de criblage** : Un plan de criblage est un plan d'expériences conçu pour identifier les facteurs les plus influents parmi un grand nombre de paramètres étudiées sur une surface donnée. Leur objectif principal est de réduire le nombre des essais nécessaires tout en extrayant un maximum d'informations sur les facteurs qui ont un impact significatif sur la réponse étudiée. Parmi les plans de criblage les plus courants les plans factoriels complet et fractionnaires, les plans de Taguchi et les plans de Plackett-Burman [66].

➤ **Plans de mélange** : Les plans de mélange sont une catégorie spécifique de plans d'expériences conçus pour analyser l'influence des proportions de plusieurs constituants sur une réponse donnée. Contrairement aux plans classiques, ces modèles tiennent compte des relations intrinsèques entre les facteurs, permettant une optimisation plus précise des formulations [67].

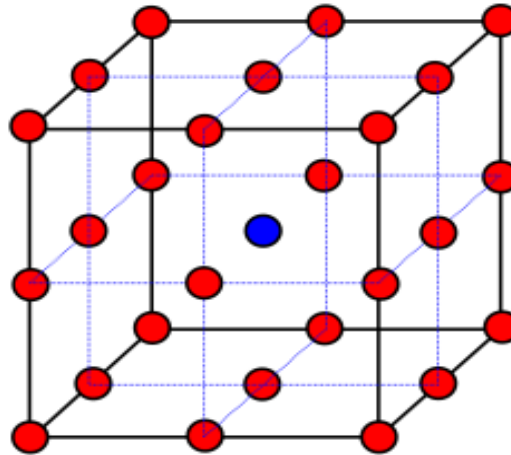
➤ **Plans pour surface de réponse** : Les plans de surface de réponse sont des approches avancées en planification expérimentale, visant à modéliser et optimiser l'impact de plusieurs facteurs d'entrée sur une réponse mesurée. Ces plans reposent sur des modèles mathématiques de second degré qui permettent de détecter et modéliser les effets non linéaires, notamment les courbures, afin de trouver les conditions optimales de fonctionnement avec précision [68]. Parmi les types des plans de modélisations les plus courants, on trouve les plans composites centrés, les plans de Doehlert et les plans Box-Behnken.

### I.3.5. Le plan Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken (PBB) est un plan d'expérience très répandue dans le domaine de la méthodologie des surfaces de réponse. Il joue un rôle essentiel dans l'identification des liens de cause à effet entre les facteurs (variables) et les réponses observées lors des expériences. Il a été développé par George Box et Donald Behnken en 1960. Les PBB sont une catégorie de plans de second ordre, rotatifs ou quasi-rotatifs, basés sur des plans factoriels incomplets à trois niveaux. Pour construire la surface de réponse, un plan Box-Behnken nécessite trois niveaux (-1, 0, et +1) et s'adapte à un nombre de facteurs compris entre 3 à 21. Les points centraux (niveau 0) sont indispensables pour l'estimation des termes quadratiques du modèle et l'analyser des interactions secondaires entre les facteurs. Le nombre d'expériences (N) requis pour élaborer un PBB est défini par la formule suivante [69] :

$$N = 2k(k - 1) + n_0 \quad (\text{I.10})$$

Où  $k$  est le nombre de facteurs et  $n_0$  est le nombre de points centraux.



**Figure I.12.** Représentation schématique d'un plan Box-Behnken à quatre facteurs [70].

### I.3.5.1. Les avantages de plan Box-Behnken

Les principaux avantages de ce plan sont [67] :

- Optimise le temps et les ressources en réduisant le nombre d'essais et les coûts expérimentaux.
- Possède une structure permettant d'assurer l'orthogonalité et la séquentialité des essais.
- Réduit les erreurs de prédiction par rapport aux erreurs expérimentales.
- Évite les combinaisons où tous les facteurs sont simultanément à leurs niveaux extrêmes (haut ou bas), limitant ainsi les essais dans des zones souvent non satisfaisantes.
- Il assure l'optimisation finale des processus souhaités.

### I.3.5.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique associé au plan de Box-Behnken pour  $k$  facteurs est un modèle classique du second degré, intégrant à la fois les termes linéaires, quadratiques ainsi que les interactions entre les facteurs. Sa forme générale s'écrit ainsi [71] :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=j}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{I.11})$$

Avec :

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

$\beta_0$ : le terme constant.

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

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

$\beta_{ij}$ : le coefficient d'interaction entre les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  facteurs.

$\varepsilon$  : l'erreur expérimentale

### I.3.5.3. Estimations des paramètres

L'estimation des paramètres dans un plan d'expériences de Box-Behnken s'effectue généralement par la méthode des moindres carrés. Ce plan est construit en deux étapes principales. D'abord, on élabore un plan expérimental équilibré, combinant une grille centrale avec des points situés aux niveaux hauts et bas de chaque facteur, ce qui permet d'assurer une bonne précision dans l'estimation des paramètres. Ensuite, un modèle de surface de réponse est ajusté aux données recueillies, où la méthode des moindres carrés permet d'estimer les coefficients représentant les effets principaux ainsi que les interactions entre facteurs. Cette disposition particulière des points optimise la qualité et la fiabilité des estimations tout en limitant le nombre d'essais nécessaires [59].

### I.3.6. Analyse des résultats

#### I.3.6.1. Vérification de la signification des coefficients

Le test de Student est couramment employé pour déterminer la signification statistique des coefficients dans une équation de régression. Concrètement, on calcule une statistique  $t$  en utilisant la formule (I.12) et on la confronte à une valeur tabulée de Student, afin de décider si le coefficient est significativement différent de zéro [65].

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_a} \quad (\text{I.12})$$

Où :

$t_j$  : coefficient de Student.

$a_j$  : coefficient de l'équation de régression.

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

$$s_a^2 = \frac{S_{rep}^2}{N} ; s_a = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{I.13})$$

Dans le cas où l'essai au centre est répété  $n_0$  fois, la variance de reproductibilité (ou des mesures) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{I.14})$$

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

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=0}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{I.15})$$

- Si  $t_j > t_\alpha(f) \rightarrow$  coefficient significatif.
- Si  $t_j < t_\alpha(f) \rightarrow$  coefficient 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.3.6.2. Validation de modèle

La validation du modèle, passe par deux étapes :

#### I.3.6.2.1. Le Test de signification globale de la régression

Ce test permet d'identifier si le modèle correspond le mieux aux résultats des essais du plan d'expérience. Il est basé sur la statistique de Fisher, qui consiste à comparer la valeur de F, définie comme le rapport entre la moyenne des carrés dus à la régression (SSR) et la moyenne des carrés des carrés des résidus (SSE) due à l'erreur, à la valeur tabulée de la distribution F pour un niveau de signification donné et un certain nombre de degrés de liberté.

La formule du test est la suivante [72] :

$$F = \frac{SSR/(l-1)}{SSE/(N-l)} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (I.16)$$

Où :

SSR : représente la somme des carrés de la régression.

SSE : la somme des carrés des résidus.

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

N: nombre d'expériences

l : nombre de coefficients significatifs

(N - l) : nombre de degré de liberté.

#### I.3.6.2.2. Le test de manque d'ajustement

Appelé également test de non-adéquation (Lack of Fit), il permet d'évaluer si un modèle de régression (linéaire, polynomial, etc.) est bien spécifié ou s'il manque des termes importants pour expliquer la relation entre les variables. Il repose sur la comparaison entre la variance due au manque d'ajustement et la variance de l'erreur pure issue des répliques en utilisant un test F. Si la statistique F est significative, le modèle est inadéquat, suggérant qu'une forme plus complexe (interactions, termes non linéaires, etc.) serait nécessaire. La statistique de test pour le manque d'ajustement est [73] :

$$F_0 = \frac{SS_{LOF}/(m-p)}{SS_{PE}/(n-m)} = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}} \quad (I.17)$$

Avec :

$SS_{PE}$  : somme des carrés de l'erreur pure

$SS_{LOF}$  : Somme des carrés pour le manque d'ajustement

m : le nombre de point expérimental répété (Si seul le point central qui est répété donc m = 1)

n : le nombre total d'expériences

p : le nombre de paramètres (ou coefficients) du modèle statistique utilisé (pour un plans Box-Behnken avec 4 facteurs p = 15).

$$SS_{LOF} = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{I.18})$$

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{I.19})$$

Donc

$$F_0 = \frac{SS_{LOF}/(m-p)}{SS_{PE}/(n-m)} = \frac{\sum_{i=1}^m n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 / (m-p)}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 / (n-m)} \quad (\text{I.20})$$

- Si  $F_0 \leq F_{théorique}$  (valeur critique de Fisher à  $\alpha = 0,05$  généralement), le modèle est validé, il n'y a pas de manque d'ajustement significatif.
- Si  $F_0 > F_{théorique}$  le modèle est rejeté, il présente un manque d'ajustement significatif.

En conclusion, la statistique de test  $F_0$  est calculée, puis comparée à une valeur critique  $F_{théorique}$  extraite de la table de Fisher avec les degrés de liberté appropriés. Si  $F_0 \leq F_{théorique}$  le modèle est considéré comme adéquat, c'est-à-dire qu'il ne présente pas de manque d'ajustement significatif. Cette conclusion peut également être confirmée par la p-valeur associée au test : si la p-valeur est supérieure à 0,05, alors l'hypothèse nulle (absence de manque d'ajustement) est acceptée, ce qui valide le modèle. En revanche, si la p-valeur est inférieure ou égale à 0,05, le modèle est jugé inadéquat et doit être amélioré [74].

### I.3.6.3. Coefficient de détermination ( $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ )

Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) est un indicateur qui permet de savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats. Il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées. Il représente 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). Il est calculé par la formule suivante [75] :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{I.21})$$

Plus la valeur de  $R^2$  s'approche de 1 plus le modèle est représentatif (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Pour un échantillon de faible étendue, il est crucial d'appliquer une correction pour l'erreur systématique. Cette correction est effectuée par le calcul du coefficient de détermination ajusté  $R^2_{ajusté}$  qui représente la fraction de la variation de la réponse qui est expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants. Il est défini par la formule suivante [59]:

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{N-1}{N-l} (1 - R^2) \quad (\text{I.22})$$

## CHAPITRE II

## MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre vise à décrire le matériel nécessaire, les méthodes de caractérisation des deux adsorbants (charbon actif et argile), ainsi que la méthodologie expérimentale suivie pour étudier la dégradation de l'Orange II.

## II.1. Réactifs

## II.1.1. Le charbon actif

Le charbon actif utilisé dans cette étude est un produit commercial de haute qualité fourni par Sigma-Aldrich. Il s'agit d'un adsorbant polyvalent en poudre fine, élaboré à partir de matières premières d'origine animale (os), reconnu pour sa large surface spécifique et sa forte capacité d'adsorption. Sa granulométrie est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , et le pH de sa suspension aqueuse à 5 % se situe entre 6,5 et 8, indiquant une relative neutralité favorable à diverses applications environnementales et industrielles.



Figure II.1. Le charbon actif.

## II.1.2. L'argile

L'argile naturelle utilisée comme adsorbant dans cette étude est d'origine espagnole. Elle a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires COGB-Labelle (Béjaïa), où elle est couramment employée dans les procédés de décoloration des huiles. Sa composition chimique, telle qu'indiquée dans la fiche technique de l'entreprise, est détaillée dans le [tableau II.1](#). Ce matériau présente une perte au feu de 8,5 % à 1000 °C.

Tableau II.1. Composition chimique de l'argile.

Composants 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



Figure II.2. L'argile.

### II.1.3. L'adsorbat (Sel de Sodium Orange II)

Le sel de sodium orange II est connu comme un colorant monoazoïque de type anionique, il appartient aux classes des acides. Cet adsorbant qui utilisé dans notre étude est largement utilisé dans l'industrie textile. Il résiste à la dégradation par la lumière et il est très soluble dans l'eau [76]. Le [tableau II.2](#) présente les principales propriétés physico-chimique de ce colorant.

**Tableau II.2.** Caractéristiques physico-chimique de l'orange II [43].

<b>Formule chimique</b>	$C_{16}H_{11} N_2 NaO_4S$
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	350,32
<b>Nom IUPAC</b>	Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphtyl) azo Benzènesulfonate]
<b>Type</b>	Anionique
<b>Solubilité dans l'eau</b>	116 g/L à 30°C
<b>Potentiel de dissociation acide (pKa)</b>	10,65
$\lambda_{max}$ (nm)	483
<b>Classe de colorant</b>	Azoïque-acide
<b>Numéro (CAS)</b>	633-96-5
<b>Numéro (CI)</b>	15510
<b>Point de fusion °C</b>	164
<b>Synonymes</b>	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1 naphthylazo) benzènesulfonique
<b>Formule développée</b>	



**Figure II.3.** Sel de Sodium Orange II.

## II.2. Techniques de caractérisation et de mesure

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

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique puissante permettant d'identifier les phases cristallines et de déterminer la composition minéralogique des matériaux solides. Elle repose sur la mesure de l'intensité des rayons X diffractés par un échantillon en fonction de l'angle formé entre le faisceau incident et le plan du matériau analysé. En mode de fonctionnement  $\theta/\theta$ , le diffractomètre maintient des angles identiques entre la source des rayons X et le détecteur par rapport à l'échantillon, assurant une symétrie de mesure optimale. Les positions des pics de diffraction dépendent directement des distances inter-réticulaires ( $d$ ), chaque pic correspondant à une famille de plans atomiques, identifiée par des indices de Miller ( $hkl$ ) [77]. Cette technique d'analyse des solides est basée sur la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

**Où :**

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

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

$d$  : distance entre deux plans cristallographiques successive (Å).

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

Les structures cristallines des deux adsorbants ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre à poudre de type INEL. L'analyse a été réalisée en utilisant un rayonnement monochromatique émis par une source à anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage angulaire de  $2\theta$  allant de  $0^\circ$  à  $80^\circ$ , avec un pas de balayage de  $0,01^\circ$  et un temps de comptage fixé à 10 secondes par point, assurant une résolution suffisante pour identifier les phases minérales présentes.

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

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique largement utilisée pour la caractérisation physico-chimique des matériaux, notamment organiques et hybrides. Elle repose sur l'absorption de rayonnements infrarouges par les liaisons chimiques d'un échantillon, chaque bande d'absorption observée dans le spectre correspondant à un mode vibratoire spécifique entre deux atomes (étirement, déformation, etc.). Cette méthode permet ainsi d'identifier les groupes fonctionnels présents dans un matériau. Le domaine de l'infrarouge, situé entre le visible et les micro-ondes, se divise en trois régions : le proche infrarouge (13 000 - 4000 cm<sup>-1</sup>), l'infrarouge moyen (4000 - 200 cm<sup>-1</sup>) et l'infrarouge lointain (200 - 10 cm<sup>-1</sup>) [78]. Dans cette étude, les spectres infrarouges des deux adsorbants ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary 630 FTIR, dans la gamme de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>, avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>, sur des échantillons en poudre analysés en mode transmittance.

### II.2.3. Mesures texturales (Méthode BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est une technique d'analyse physique couramment utilisée pour caractériser la texture des matériaux solides, en particulier leur surface spécifique (ou aire massique). Cette surface est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote mesurée expérimentalement à une température proche de son point d'ébullition (77 K). L'analyse de cette isotherme permet d'estimer le volume  $V_m$  de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire à la surface du matériau, à partir duquel la surface spécifique peut être calculée [13]. La théorie BET repose sur plusieurs hypothèses : une surface solide homogène, une adsorption en multicouches, et un équilibre dynamique entre adsorption et désorption. Ces principes mènent à l'établissement de l'équation BET, utilisée pour le traitement quantitatif des données expérimentales [13] :

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

Avec :

$V_{ads}$  : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression  $P$

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

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

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

$E_1$  : énergie d'adsorption de la première couche adsorbée du gaz.

$E_L$  : énergie de liquéfaction du gaz.

R : constante des gaz parfaits.

T : Température absolue (K).

La représentation graphique de  $\frac{P}{V_a(p_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  donne une droite de type :

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

La pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à  $V_m$  et C ( $v_m = \frac{1}{a+b}$  ;  $C = \frac{1}{b \cdot v_m}$ )

La surface spécifique est alors donnée par l'équation suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m N}{V_M} \quad (\text{II. 3})$$

Avec

$\sigma$ : Surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro (6.025.1023 mol<sup>-1</sup>)

$V_M$ : Volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77°K,  $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ ,  $V_M = 22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ , et la relation devient

$$S_{BET} = 4.37 \cdot V_m \quad (\text{II. 4})$$

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

La spectrométrie d'absorption UV-visible est une technique analytique basée sur la transition des électrons de valence d'un état fondamental vers un état excité, induite par l'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible. Ces transitions électroniques sont souvent accompagnées de modifications des niveaux vibrationnels et rotationnels. Comme elles nécessitent une énergie relativement élevée, elles se produisent à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm, couvrant les régions de l'ultraviolet (200–400 nm) et du visible (400–800 nm) [79]. La méthode consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une solution contenant la substance étudiée. Dans cette étude, les solutions d'orange II après adsorption ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau de marque SHIMADZU 1800 UV (figure II.4), commandé par un ordinateur. La longueur d'onde maximale d'absorption a été déterminée expérimentalement par un balayage dans le domaine 400 - 800 nm. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une solution de concentration C contenue dans une cuve de largeur l, une partie du rayonnement est absorbée, tandis que le reste est transmis. Ce phénomène est décrit par la loi de Beer-Lambert, qui relie l'absorbance à la concentration de l'espèce absorbante selon la formule suivante :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda i} l C_i = -\log T \quad (\text{II. 5})$$

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 ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

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

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

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

T : Transmittance, souvent exprimée en %.



**Figure II.4.** Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU 1800 UV.

### II.3. Protocole expérimentale d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur batch agité. Dans un erlenmeyer en mettant en contact une masse de l'adsorbant (argile ou charbon) avec 100 ml d'une solution contenant de l'orange II de concentration initiale désiré  $C_i$  (mg/l) portée préalablement à des valeurs pH désirées à température ambiante 25°C (dans un bain thermostaté). Ce mélange est soumis à une agitation magnétique à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition de colorant (figure II.5). Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés à 5500 trs/min pendant 7 min. Toutes les solutions qui présentent des absorbances supérieures à 1 ont été diluées dans une fiole de 10 ml. La concentration résiduelle  $C_t$  du colorant a été suivie par un spectrophotomètre de marque SHIMADZU 1800 UV à une longueur d'onde maximale de 483 nm grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

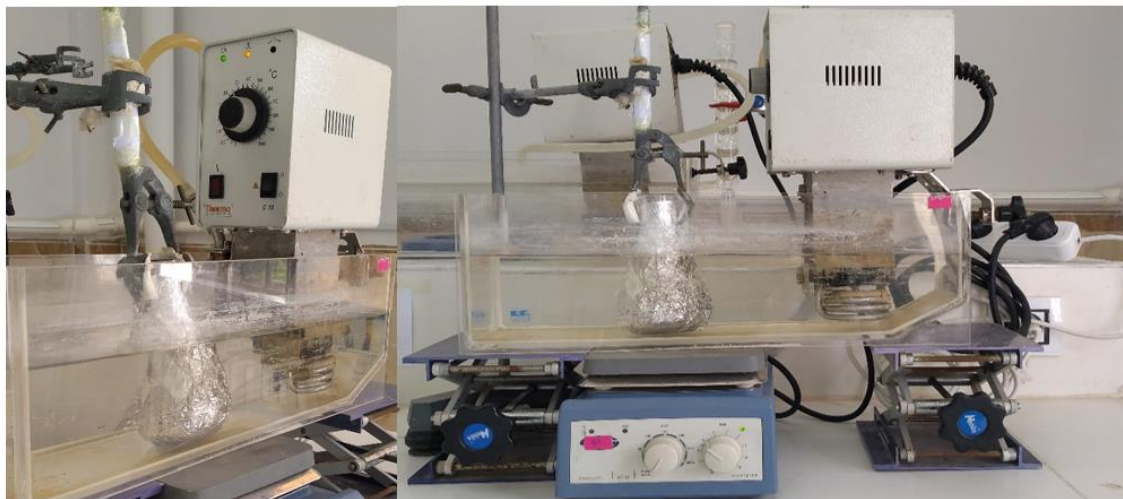


Figure II.5. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption de l'orange II.

#### II.4. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination

L'efficacité du processus d'adsorption est évaluée soit par le calcul de la capacité d'adsorption, notée  $q_t$  (exprimée en mg d'Orange II adsorbé par gramme d'adsorbant), soit par la détermination du rendement d'adsorption, correspondant au pourcentage d'élimination du colorant en solution [80]. La quantité de l'Orange II adsorbée  $q_t$  (mg/g) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale du colorant (mg/l).

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

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

$V$  : volume de la solution (ml).

Pour le taux d'élimination, il est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\% \text{ élimination} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{II. 7})$$

## CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette section, nous présentons les principaux résultats obtenus au cours de notre étude, à savoir :

- Les résultats issus de la caractérisation physico-chimique des deux adsorbants (argile et charbon actif) à l'aide de différentes techniques ;
- Les résultats de la modélisation du processus d'adsorption du sel de sodium orange II sur les deux adsorbants (argile et charbon actif), réalisée à l'aide du plan Box-Behnken.

## III.1. Caractérisation des adsorbants

## III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les phases minéralogiques des deux adsorbants ont été identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de type INEL. Les diffractogrammes obtenus, présentés dans la [figure III.1](#), ont permis de repérer les principales phases cristallines en s'appuyant sur les fiches techniques des matériaux et les données de la littérature.

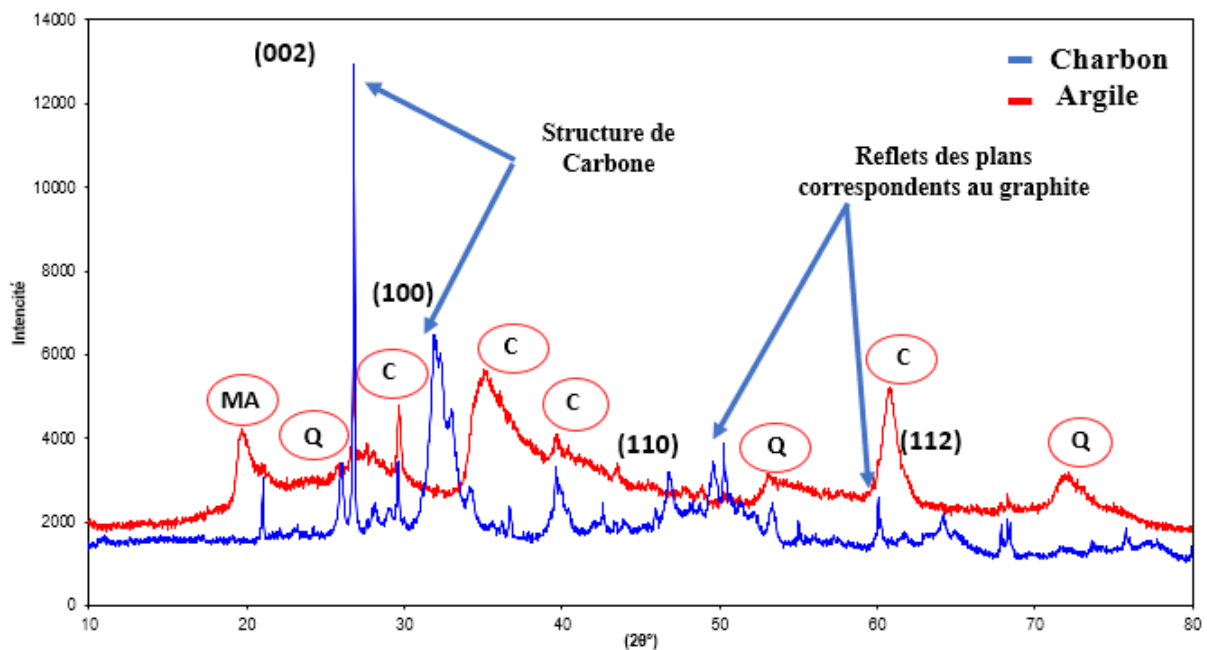


Figure III.1. Spectre DRX des deux adsorbants.

L'analyse des diffractogrammes présentés dans la [figure III.1](#) met en évidence des différences structurales marquées entre l'argile et le charbon actif. L'argile présente un profil typique des matériaux argileux, avec plusieurs pics bien définis correspondant à une composition majoritairement cristalline (98 % de minéraux argileux) [81]. Les principales phases identifiées sont les minéraux argileux (MA) à  $2\theta = 19,5^\circ$ , la calcite (C) à  $2\theta = 29,4^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $43,1^\circ$  et  $60,5^\circ$ , ainsi que le quartz (Q) à  $2\theta = 26,4^\circ$ ,  $53,8^\circ$  et  $72,4^\circ$ . En revanche, le

diffractogramme du charbon révèle une structure majoritairement amorphe, avec deux pics intenses à  $2\theta = 26^\circ$  et  $32^\circ$ , caractéristiques des structures carbonées ou graphitiques, en particulier le plan (002). D'autres pics, moins intenses et plus larges, apparaissent à  $2\theta = 21^\circ$ ,  $25,94^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $49,62^\circ$ ,  $50,25^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $68,45^\circ$ , pouvant être associés aux réflexions des plans (002), (100)/(101), et (110)/(112) du graphite [82]. Ces différences cristallographiques soulignent la nature bien ordonnée de l'argile par rapport à la structure désordonnée du charbon.

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

Les spectres infrarouges pour les deux adsorbants ont été enregistrés en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Cary 630, sur une plage de longueurs d'onde allant de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les analyses ont été réalisées directement sur les échantillons en poudre. Les spectres obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous.

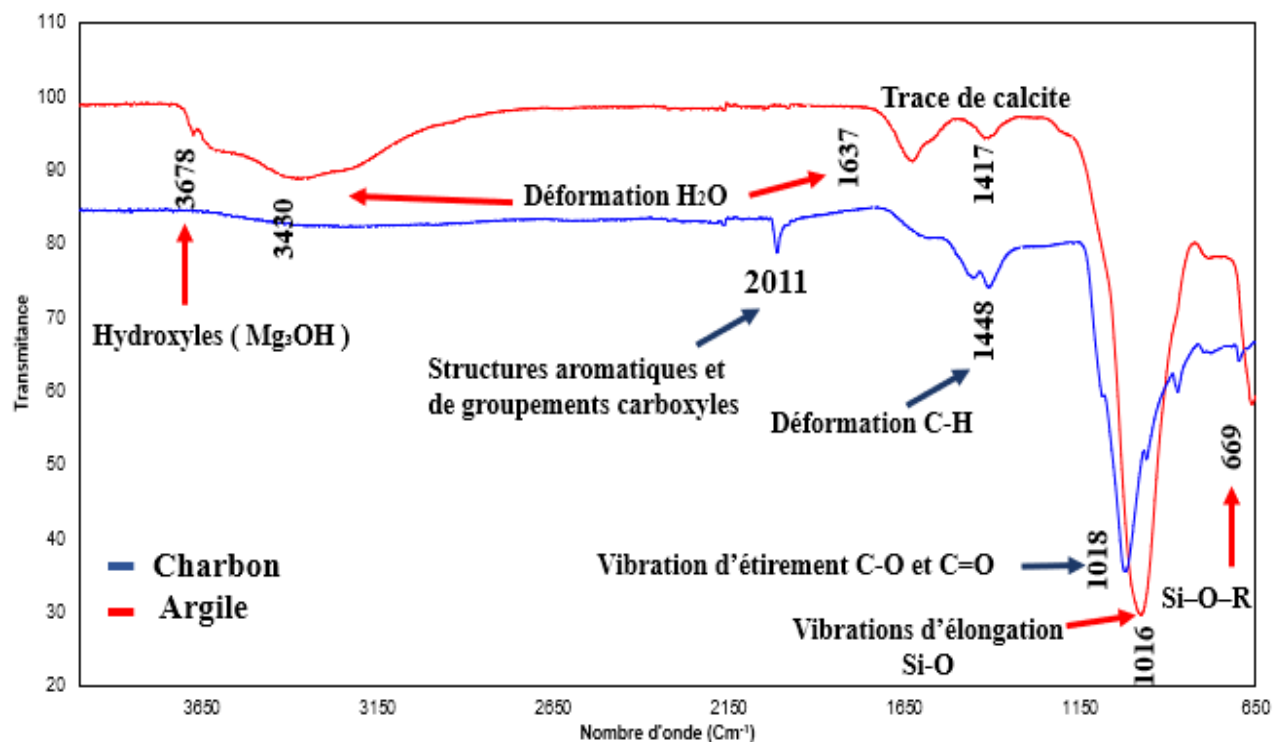


Figure III. 2. Spectres IRTF des deux adsorbants.

L'analyse des spectres FTIR (figure III.2) met en évidence des signatures fonctionnelles distinctes entre l'argile et le charbon, reflétant leurs compositions chimiques et structures superficielles respectives. Pour l'argile, plusieurs bandes d'absorption caractéristiques sont observées : la bande à  $3678\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des groupements hydroxyles ( $\text{Mg}_3\text{OH}$ ) liés aux cations octaédriques [83], tandis que celles à  $3430\text{ cm}^{-1}$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$  traduisent les vibrations de déformation des molécules d'eau interfoliaires [84]. La bande intense à  $1016\text{ cm}^{-1}$  est typique des vibrations d'élongation des liaisons Si-O dans les structures tétraédriques (sites Q) [85], tandis que la bande à  $669\text{ cm}^{-1}$  indique des vibrations de type Si-

O–R, où R peut être Mg, Fe ou Al [86-87]. La présence d'une bande à  $1417\text{ cm}^{-1}$  révèle la trace de calcite dans l'échantillon [88]. En revanche, le charbon actif présente un spectre dominé par des bandes plus larges et moins définies, caractéristiques des matériaux amorphes riches en carbone [88]. Les bandes à  $1018$  et  $1409\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement des groupes oxygénés de surface (C–O et C=O), tandis que les signaux observés autour de  $871$ ,  $1614$  et  $2011\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la présence de structures aromatiques et de groupements carboxyles. Le pic à  $1448\text{ cm}^{-1}$  reflète une vibration de déformation C–H [89-91].

### III.1.3. Propriétés texturales

L'absence de données texturales pour le charbon actif utilisé dans cette étude s'explique par l'indisponibilité de la technique BET, ce qui a empêché la détermination de sa surface spécifique et de sa structure poreuse. Cependant, malgré ce manque d'information, le charbon actif a révélé une capacité d'adsorption de l'orange II nettement supérieure à celle de l'argile, suggérant implicitement une surface développée et une porosité bien structurée.

Toutefois, les propriétés texturales de l'argile ont pu être caractérisées préalablement par la méthode BET, et les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau III.1.** Propriétés structurales de l'argile [92].

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

## III.2. Résultats de modélisation par le plan Box-Behnken

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la modélisation de l'adsorption du sel de sodium orange II sur les deux adsorbants (argile et charbon actif), réalisée à l'aide du plan Box-Behnken. Toutes les solutions ont été analysées à une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de  $483\text{ nm}$ . Cette valeur correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'Orange II, identifiée par un balayage automatique entre  $400$  et  $800\text{ nm}$  (figure III.3).

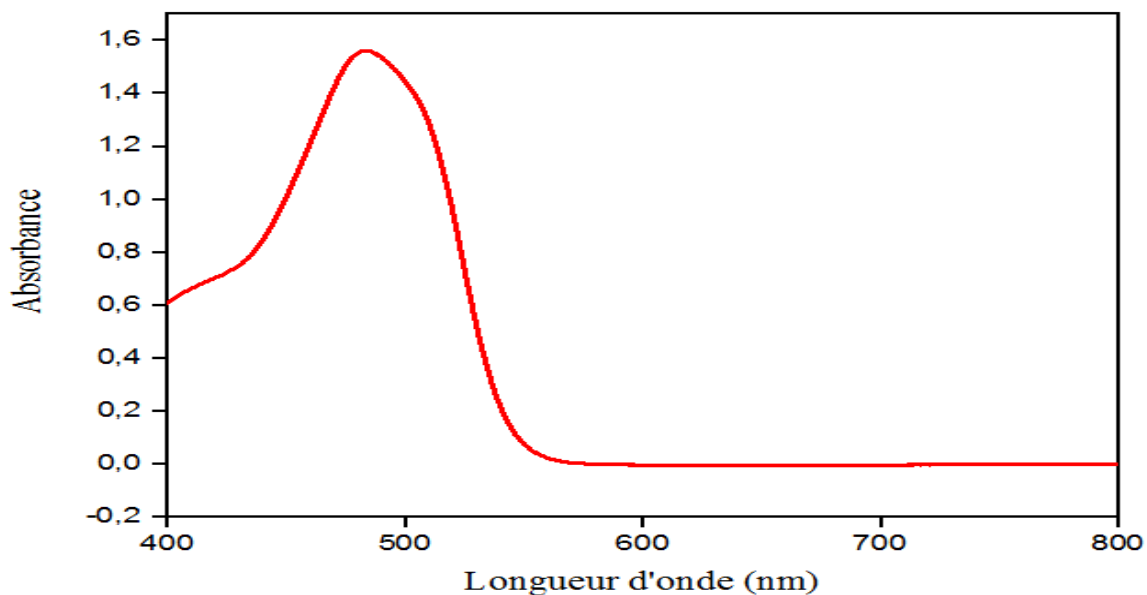


Figure III.3. Spectre UV-Visible de l'orange II.

La concentration résiduelle du l'Orange II dans la solution aqueuse après chaque expérience a été déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage (figure III.4). Cette courbe a été établie en analysant, par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$ ), des solutions de colorant à différentes concentrations (allant de 0,4 à  $12 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

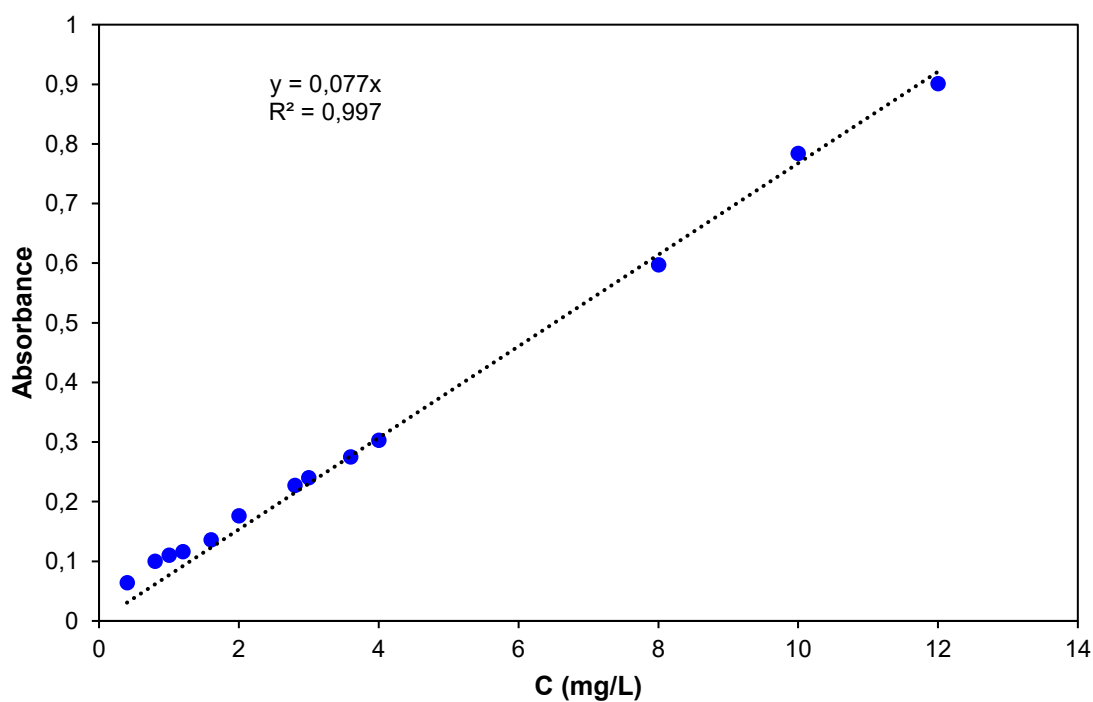


Figure III.4. Courbe d'étalonnage.

### III.2.1. Modélisation

#### III.2.1.1. Programmation des essais

**a. choix des facteurs :** Dans notre étude, on a retenu quatre facteurs susceptibles d'influencer la quantité de sel de sodium Orange II adsorbée, notre choix s'appuie sur une étude antérieure qui s'est intéressée à l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur la quantité de l'orange II adsorbée sur les deux adsorbants [93]. Les quatre facteurs retenus et leurs niveaux (bas, centré, haut) sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.2.** Valeur des facteurs à différents niveaux.

Facteurs	Niveaux des facteurs		
	Niveau bas (-1)	Niveau centré (0)	Niveau haut (+1)
A : masse (g)	0,1	0,3	0,5
B : Concentration (mg/L)	20	40	60
C : temps (min)	5	25	45
D : pH	4	7	10

**b. Choix de la réponse :** La réponse  $y$  choisie pour la modélisation est la quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) de l'argile ou charbon actif, le calcul de cette valeur a été réalisé selon l'équation (II.7).

**c. Choix de plan expérimental :** Le plan choisi est un plan Box-Behnken à 4 facteurs et à trois niveaux (haut, centré et bas) avec cinq répétitions au centre du domaine de l'étude. Dans notre cas le modèle s'écrit sous cette forme suivante [71]:

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

#### III.2.1.2. Résultats des expériences

Le nombre d'essais requis dans le cadre du plan de Box-Behnken est déterminé par la formule (I.10). Dans notre étude, ce nombre s'élève à 29. Les réponses  $y_i$  représentant les quantités de colorant adsorbées, ont été déterminées à partir des 29 mesures expérimentales pour chaque adsorbant en faisant varier les paramètres expérimentaux selon trois niveaux (bas, central ou haut). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

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

N°	A	B	C	D	Y (mg/g)	
	m (g)	C(mg/L)	t (min)	pH	Argile	Charbon
1	0,1	20	25	7	7,54	18,90
2	0,5	20	25	7	2,42	3,96
3	0,1	60	25	7	16,15	35,78
4	0,5	60	25	7	8,09	11,92
5	0,3	40	5	4	5,62	12,47
6	0,3	40	45	4	6,73	13,21
7	0,3	40	5	10	5,02	12,93
8	0,3	40	45	10	7,48	13,17
9	0,1	40	25	4	13,09	30,20
10	0,5	40	25	4	4,56	7,78
11	0,1	40	25	10	13,40	31,88
12	0,5	40	25	10	4,81	7,92
13	0,3	20	5	7	3,38	6,52
14	0,3	60	5	7	7,70	16,34
15	0,3	20	45	7	3,52	6,60
16	0,3	60	45	7	7,03	18,63
17	0,1	40	5	7	9,92	30,28
18	0,5	40	5	7	4,11	7,89
19	0,1	40	45	7	14,90	29,72
20	0,5	40	45	7	4,07	7,97
21	0,3	20	25	4	3,06	6,63
22	0,3	60	25	4	9,42	18,76
23	0,3	20	25	10	3,44	6,59
24	0,3	60	25	10	7,04	19,45
25	0,3	40	25	7	6,31	13,20
26	0,3	40	25	7	6,02	12,85
27	0,3	40	25	7	6,04	12,71
28	0,3	40	25	7	5,00	13,09
29	0,3	40	25	7	5,51	11,58

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

### III.2.1.3. Analyse statistique

#### III.2.1.3.1. Détermination des valeurs des coefficients

Les coefficients des équations de régression, qui permettent de déterminer les quantités de colorant adsorbées par l'argile (AR) et le charbon (CA) en fonction des quatre paramètres retenus, ont été estimés par la méthode des moindres carrés. Les valeurs de ces coefficients pour les deux adsorbants sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau III.4.** Valeurs des coefficients des modèles.

Effets linéaires et quadratique	$a_i$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_{11}$	$a_{22}$	$a_{33}$	$a_{44}$
	AR	5,78	-3,91	2,67	0,66	-0,11	2,81	-0,23	-0,14	0,38
	CA	12,69	-10,77	5,97	0,24	0,24	6,04	-0,73	-0,02	0,64
Effets d'interactions doubles	$a_i$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{14}$	$a_{23}$	$a_{24}$	$a_{34}$			
	AR	-0,73	-1,25	-0,015	-0,20	-0,69	0,34			
	CA	-2,23	0,16	-0,38	0,55	0,18	-0,12			

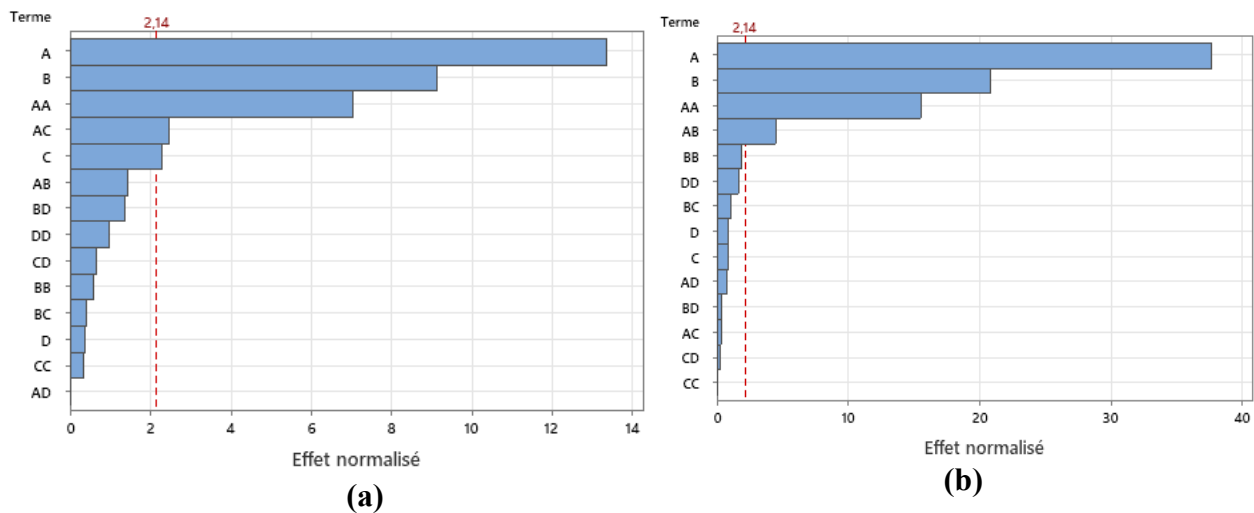
Les modèles mathématiques des quantités de colorant adsorbées par les deux adsorbants, obtenus en remplaçant les coefficients par leurs valeurs estimées, sont donnés par les équations suivantes :

$$y_{AR} = 5,78 - 3,91 A + 2,67 B + 0,66 C - 0,11 D + 2,81 A^2 - 0,23 B^2 - 0,14 C^2 + 0,38 D^2 - 0,73 AB - 1,25 AC - 0,015 AD - 0,20 BC - 0,69 BD + 0,34 CD \quad (\text{III.2})$$

$$y_{CA} = 12,69 - 10,77 A + 5,97 B + 0,24 C + 0,24 D + 6,04 A^2 - 0,73 B^2 - 0,02 C^2 + 0,64 D^2 - 2,23 AB + 0,16 AC - 0,39 AD + 0,55 BC + 0,18 BD - 0,12 CD \quad (\text{III.3})$$

#### III.2.1.3.1. Vérification de signification des coefficients

Le test de Student a été utilisé pour évaluer la significativité des coefficients des modèles obtenus et pour identifier ceux dont l'effet est statistiquement négligeable. Les coefficients non significatifs, ayant un impact minimal sur la quantité de colorant adsorbée, sont alors exclus des équations de régression [94]. Les résultats du test sont représentés sous forme de diagrammes de Pareto (figure III.5), qui permettent de visualiser l'importance relative de chaque effet. À un niveau de confiance de 95 %, la ligne verticale tracée sur le diagramme indique le seuil de significativité minimale. Les effets associés à une valeur de  $t$  inférieure à 2,04 (valeur critique du test de Student) sont considérés comme non significatifs [95].



**Figure III.5.** Diagrammes de Pareto des effets standards, (a) : argile, (b) : charbon actif.

La ligne verticale rouge tracée sur les diagrammes de Pareto représente la valeur critique du test de Student pour un niveau de confiance de 95 %. Les effets dont la valeur du coefficient  $t_j$  est inférieure à 2,14 sont considérés comme statistiquement non significatifs.

L'analyse du premier diagramme (a), relatif à l'argile, montre que les coefficients  $t_j$  associés au terme linéaire (D), aux termes quadratiques (BB, CC, DD) ainsi qu'aux interactions (AB, AD, BC, BD, CD) sont tous inférieurs à ce seuil. Par conséquent, les coefficients  $a_4, a_{22}, a_{33}, a_{44}, a_{12}, a_{14}, a_{23}, a_{24}$  et  $a_{34}$  ne sont pas significatifs et doivent être éliminés de l'équation de régression. De même, le diagramme (b), correspondant au charbon actif, indique que les coefficients de Student associés aux termes linéaires (C et D), aux termes quadratiques (BB, CC, DD) et aux interactions (AC, AD, BC, BD, CD) sont également inférieurs à 2,14. Les coefficients  $a_3, a_4, a_{13}, a_{22}, a_{33}, a_{44}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}$  et  $a_{34}$  doivent donc être exclus du modèle. Ainsi, après suppression des termes non significatifs, les équations de régression réduites obtenues sont les suivantes :

$$y_{AR} = 5,78 - 3,91 A + 2,67 B + 0,66 C + 2,81 A^2 - 1,25 AC \quad (\text{III.4})$$

$$y_{CA} = 12,69 - 10,77A + 5,97 B + 6,04 A^2 - 2,23 AB \quad (\text{III.5})$$

#### III.2.1.4. Analyse de variance

L'ANOVA est basée sur l'analyse statistique de Fisher, qui compare la valeur F, définie comme le rapport entre l'effet quadratique moyen et l'erreur quadratique moyenne, et la valeur tabulaire de la distribution F à un niveau de signification et un nombre de degrés de liberté spécifiques [96]. Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour les deux modèles quadratiques sont regroupés dans le [tableau III. 5](#).

Tableau III.5. Résultats de l'ANOVA.

Source	Sum of squares		Mean square		F-value		P-value			
	AR	CA	AR	CA	AR	CA	AR	CA	AR	CA
<b>Modèle</b>	342,836	2110,32	24,488	150,74	23,82	153,47	<0,0001	<0,0001	S	S
<b>A</b>	183,614	1393,19	183,614	1393,64	178,63	1418,92	<0,0001	<0,0001	S	S
<b>B</b>	85,707	428,17	85,707	428,17	83,38	435,93	<0,0001	<0,0001	S	S
<b>C</b>	5,307	0,69	5,307	0,69	5,16	0,70	0,039	0,417	S	NS
<b>D</b>	0,139	0,70	0,139	0,70	0,13	0,71	0,719	0,414	NS	NS
<b>AB</b>	2,161	19,89	2,161	19,89	2,10	20,25	0,169	<0,0001	NS	S
<b>AC</b>	6,300	0,10	6,300	0,10	6,13	0,10	0,027	0,752	S	NS
<b>AD</b>	0,001	0,59	0,001	0,59	<0,0001	0,60	0,977	0,450	NS	NS
<b>BC</b>	0,164	1,22	0,164	1,22	0,16	1,24	0,696	0,284	NS	NS
<b>BD</b>	1,904	0,13	1,904	0,13	1,85	0,14	0,195	0,718	NS	NS
<b>CD</b>	0,456	0,06	0,456	0,06	0,44	0,06	0,516	0,805	NS	NS
<b>A<sup>2</sup></b>	51,109	236,34	51,109	236,34	49,72	240,62	<0,0001	<0,0001	S	S
<b>B<sup>2</sup></b>	0,334	3,45	0,334	3,45	0,32	3,51	0,578	0,082	NS	NS
<b>C<sup>2</sup></b>	0,128	<0,0001	0,128	<0,0001	0,12	<0,0001	0,729	0,955	NS	NS
<b>D<sup>2</sup></b>	0,953	2,61	0,953	2,61	0,93	2,66	0,352	0,125	NS	NS
<b>Residual</b>	14,391	13,75	1,028	0,98						
<b>Lack of Fit</b>	13,303	12,07	1,330	1,21	4,89	2,88	0,070	0,160	NS	NS
<b>Pure error</b>	1,087	1,68	0,272	0,42						
<b>Cor Total</b>	357,227	2124,07								

Dans cette étude, les valeurs de  $F$  obtenues pour les modèles, soit 23,82 pour l'argile et 153,47 pour le charbon, indiquent une forte significativité statistique. La probabilité qu'une telle valeur soit due au hasard ou au bruit expérimental est inférieure à 0,01 % ( $p < 0,0001$ ) [97].

L'analyse de la variance (ANOVA) peut également être utilisée pour évaluer la signification statistique des coefficients d'une équation de régression. Un coefficient est considéré comme significatif si la valeur de  $p$  qui lui est associée est inférieure à 0,05 ( $p < 0,05$ ). À l'inverse, une  $p$ -valeur supérieure à 0,05 indique que le coefficient n'est pas statistiquement significatif [98].

Les résultats présentés dans le [tableau III.5](#) confirment les observations issues des diagrammes de Pareto. Pour l'argile, les facteurs A, B, C, AC et le terme quadratique  $A^2$  présentent des  $p$ -valeurs inférieures à 0,05, ce qui signifie qu'ils sont statistiquement significatifs. En revanche, les autres facteurs (D, AB, AD, BC, BD, CD,  $B^2$ ,  $C^2$ ,  $D^2$ ) affichent des  $p$ -valeurs supérieures à 0,05, indiquant leur non-significativité dans le modèle. Concernant le charbon, les facteurs A, B, AB et  $A^2$  présentent des valeurs de  $p$  inférieures à 0,05, et sont donc jugés significatifs, tandis

que les autres facteurs, C, D, AC, AD, BC, BD, CD, ainsi que les termes quadratiques B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> et D<sup>2</sup>, présentent des *p*-valeurs supérieures à 0,05, ce qui les rend non significatifs dans ce modèle.

La comparaison des valeurs de *F* associées aux effets principaux et à leurs interactions permet d'évaluer l'influence relative de chaque facteur. Plus la valeur de *F* est élevée, plus l'impact du facteur correspondant sur la réponse est important [99].

Dans le cas de l'argile, le facteur le plus influent est la masse ( $F = 178,63$ ), suivie de la concentration ( $F = 83,38$ ), puis de l'interaction masse–temps ( $F = 6,13$ ) et enfin du temps de contact ( $F = 5,16$ ). Pour le charbon, les facteurs les plus déterminants sont également la masse ( $F = 1418,92$ ), la concentration ( $F = 435,93$ ) et l'interaction masse–concentration ( $F = 20,25$ ). Ces résultats montrent que, dans les deux systèmes, la masse et la concentration exercent une influence prédominante sur le processus d'adsorption étudié.

Le test de manque d'ajustement (*Lack of Fit*) est un outil statistique qui permet de vérifier si le modèle mathématique proposé est en accord avec les données expérimentales [100].

Dans notre étude, ce test indique que le manque d'ajustement n'est pas significatif pour les deux modèles. Pour l'argile, la valeur de  $F = 4,89$  correspond à une probabilité de 6,98 % qu'un tel écart soit dû au bruit. En revanche, pour le charbon, la valeur de  $F = 2,88F$  correspond à une probabilité de 16,00 % que ce niveau de non-ajustement soit dû au bruit, ce qui indique clairement que le non-ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure. Ainsi, dans les deux cas, le modèle s'ajuste globalement bien aux données expérimentales, mais l'ajustement est plus satisfaisant pour le charbon que pour l'argile.

### III.2.1.5. Qualité des modèles

La qualité d'un modèle peut être évaluée à l'aide de plusieurs indicateurs statistiques, notamment le coefficient de corrélation  $R^2$ , qui reflète le degré d'ajustement entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, plus  $R^2$  se rapproche de 1, plus le modèle est jugé fiable [101]. Les valeurs de  $R^2$ , des coefficients ajustés  $R^2_{adj}$ , des  $R^2$  prédit et des rapports de précision d'adéquation pour les deux modèles sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.6.** Paramètres statistiques de qualité des modèles.

Système	$R^2$	$R^2_{Adjusté}$	$R^2_{Predit}$	précision adéquat
Argile	0,9413	0,9286	0,8932	30,3271
Charbon actif	0,9919	0,9897	0,9774	77,0073

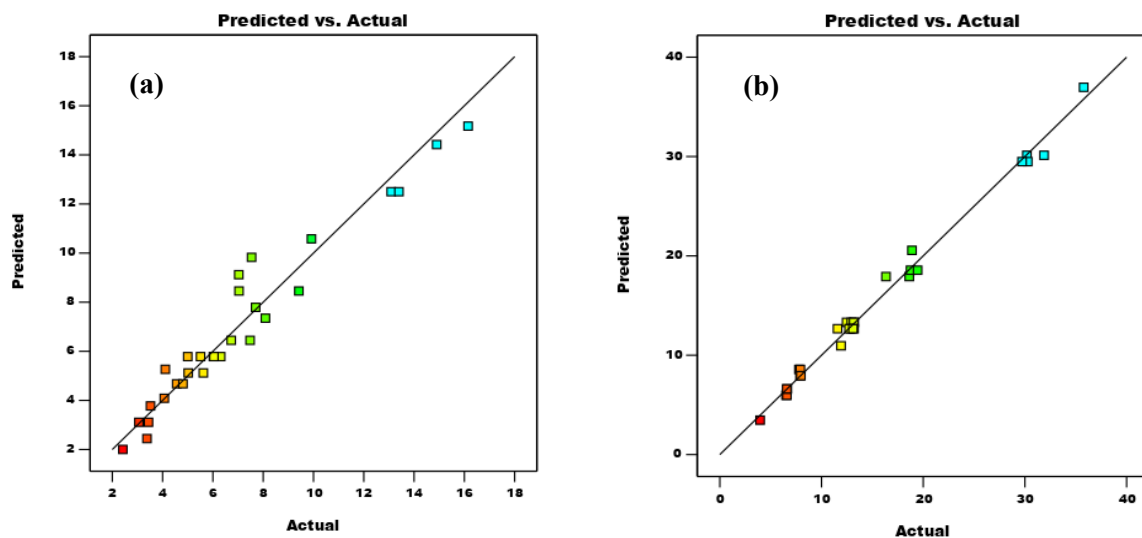
Pour l'argile, une valeur élevée de  $R^2 = 0,9413$  indique que 94,13 % de la variation observée est expliquée par le modèle, tandis que  $R^2_{adj} = 0,9286$  montre que 92,86 % de la variabilité de la réponse (l'élimination de l'Orange II) est expliquée en tenant compte du

nombre de paramètres. Le coefficient prédit  $R^2_{\text{Préd}} = 0,8932$  est proche du  $R^2_{\text{adj}}$ , avec une différence inférieure à 0,2, ce qui indique une bonne capacité prédictive du modèle [102]. Pour le charbon, les performances sont encore meilleures, avec un  $R^2 = 0,9919$  et un  $R^2_{\text{adj}} = 0,9897$ , montrant que plus de 99 % de la variabilité expérimentale est expliquée. De plus, le  $R^2_{\text{Préd}} = 0,9774$  est également en accord avec le  $R^2_{\text{adj}}$ , confirmant la solidité prédictive du modèle.

En complément, le rapport de précision adéquat, qui mesure le rapport signal/bruit et dont une valeur supérieure à 4 est souhaitable [103], atteint 30,33 pour l'argile et 77,01 pour le charbon. Ces valeurs indiquent, dans les deux cas, un signal largement suffisant, ce qui confirme que les deux modèles sont statistiquement robustes et peuvent être utilisés pour explorer efficacement l'espace expérimental [104].

### III.2.1.6. Diagnostics des modèles

Dans le cadre de la conception d'expériences (DOE), les graphiques diagnostiques sont des outils essentiels pour évaluer la validité et la fiabilité d'un modèle statistique. Ils permettent de vérifier dans quelle mesure le modèle s'ajuste aux données expérimentales et de détecter d'éventuelles anomalies ou irrégularités. Ces représentations visuelles jouent un rôle clé dans l'appréciation de la qualité des plans expérimentaux et de la précision des modèles développés. Parmi les graphiques diagnostiques les plus couramment utilisés figurent le nuage des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales, le diagramme de probabilité normale et les graphiques des résidus. La figure III.6 représente la comparaison entre les réponses expérimentales et celles prédites par les deux modèles associés à l'argile et au charbon.



**Figure III.6.** Variation des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales, (a) : argile, (b) : charbon.

L'analyse des graphiques de la figure III.6 révèle une forte corrélation entre les valeurs prédites et expérimentales, témoignant de la qualité des modèles développés. Pour l'argile, la

dispersion modérée des points autour de la diagonale indique une bonne concordance entre les données observées et les valeurs modélisées, ce qui confirme le coefficient de détermination élevé ( $R^2 = 0,9413$ ). Pour le charbon, les points sont encore plus étroitement alignés le long de la ligne de régression, traduisant une correspondance quasi parfaite et affirment la valeur du coefficient de détermination très élevé ( $R^2=0,9919$ ). Ces résultats mettent en évidence la robustesse des deux modèles et leur aptitude à représenter avec précision le processus d'adsorption de l'Orange II sur les deux adsorbants [105], en soulignant la capacité d'adsorption nettement supérieure du charbon par rapport à l'argile.

Les graphiques de probabilité normale des résidus constituent un outil diagnostique essentiel pour examiner la validité statistique des modèles, notamment en vérifiant si les résidus suivent une distribution normale [106]. Cette condition est cruciale pour assurer la fiabilité des tests statistiques et la solidité des conclusions issues des modèles. La figure III.7 illustre ces graphiques pour les deux modèles d'adsorption de l'Orange II sur l'argile et le charbon.

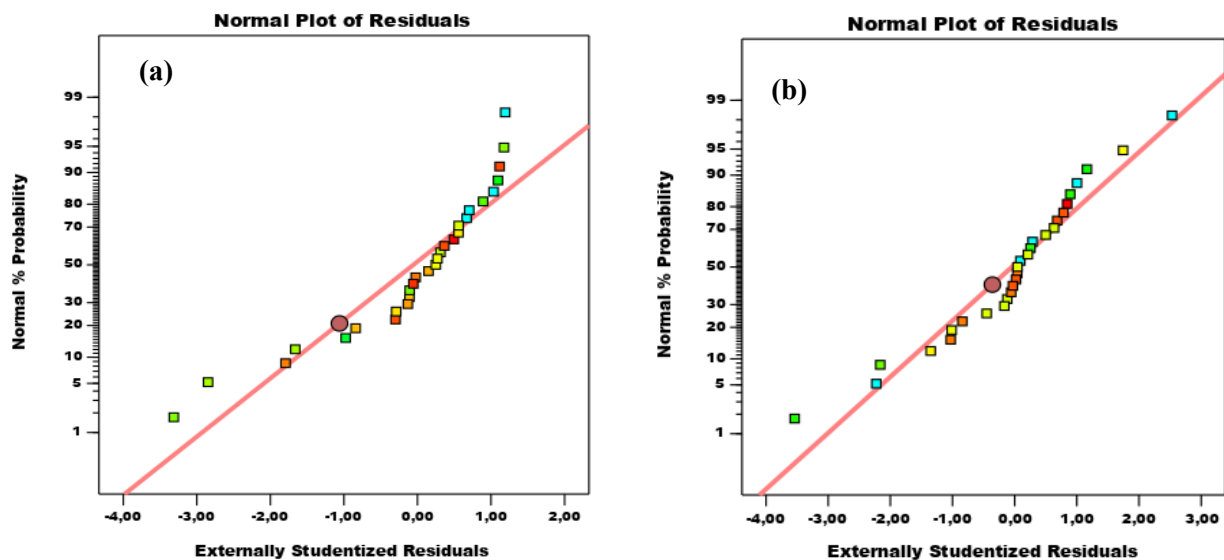
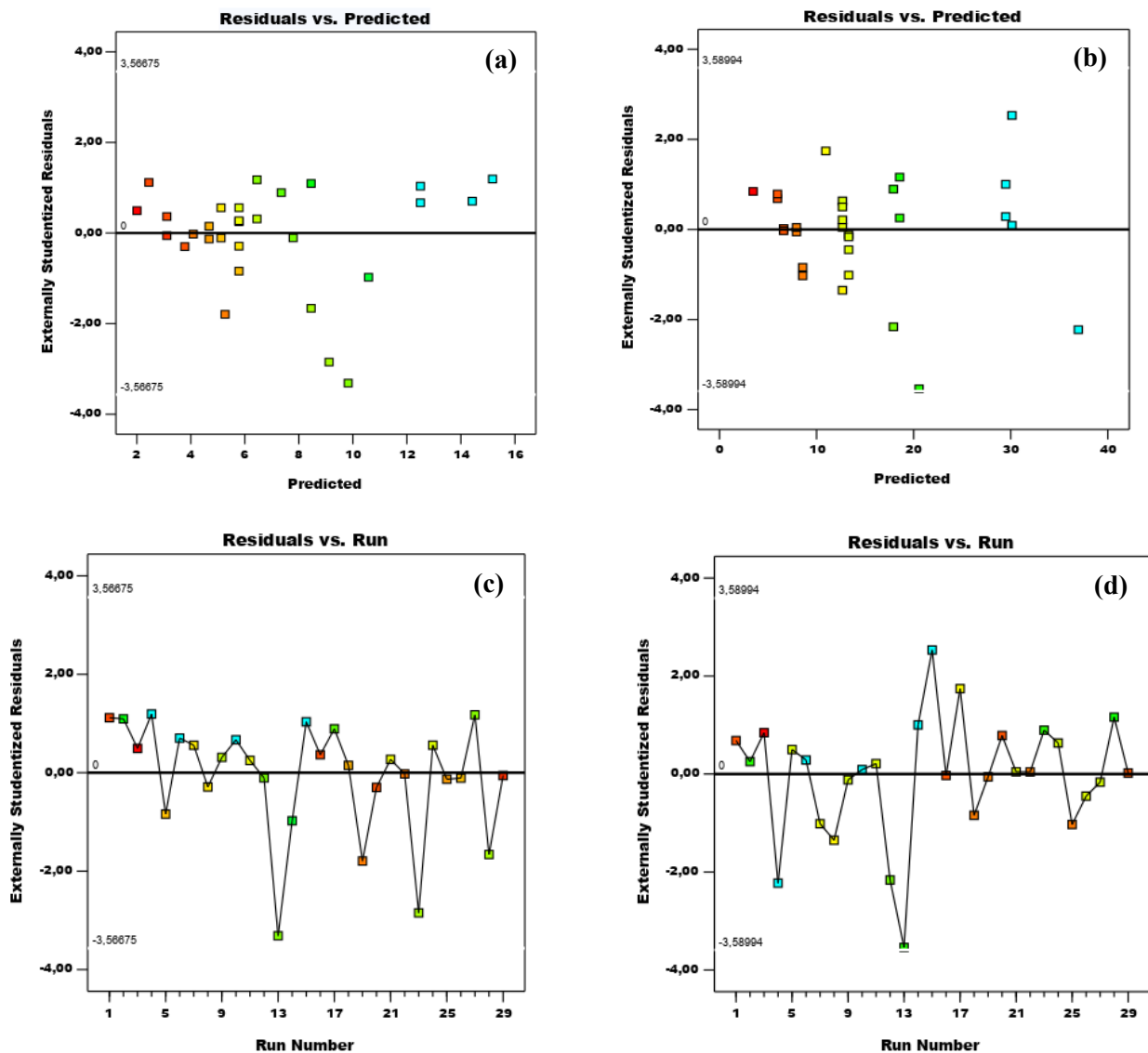


Figure III.7. droites de Henry, (a) : argile, (b) : charbon.

L'analyse des graphiques de la figure III.7 montre un alignement satisfaisant des points le long de la ligne théorique, indiquant que les résidus suivent une distribution normale. Pour les deux systèmes, l'alignement régulier, notamment au centre des courbes, confirme la validité des hypothèses statistiques et l'absence de biais significatif [107]. Les écarts mineurs observés en périphérie restent acceptables et n'affectent pas la fiabilité globale des modèles. Cette normalité des résidus renforce la robustesse des modèles développés et confirme leur pertinence pour décrire et optimiser les processus d'adsorption du colorant sur les deux adsorbants [107].

En plus des tests précédents, l'adéquation des modèles a également été évaluée par l'analyse des résidus (la différence entre les réponses expérimentales et prédites). Cette analyse nous permet de représenter la partie inexpliquée du modèle et de vérifier l'indépendance et le caractère aléatoire des termes d'erreur dans un modèle. Les résidus observés sont représentés

graphiquement par rapport aux réponses prédites et en fonction de l'ordre d'essai dans la [figure III.8](#).



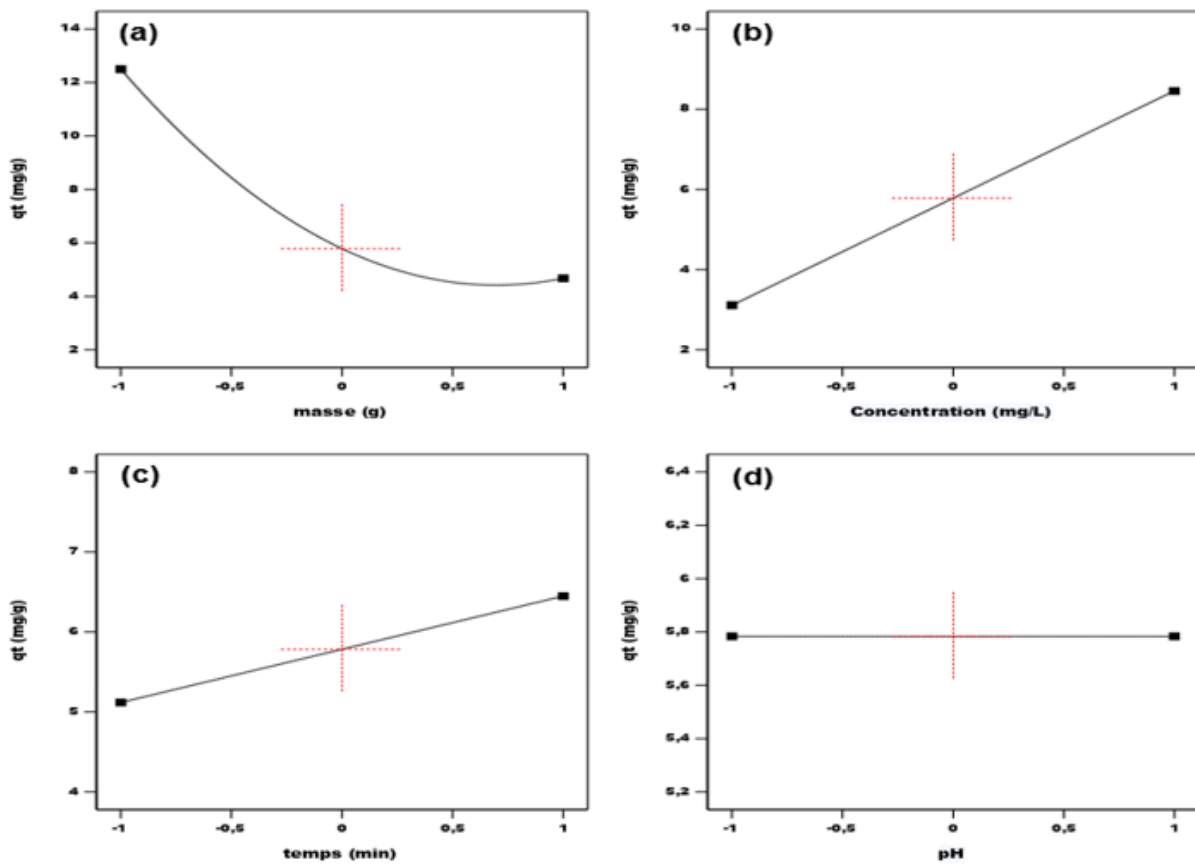
**Figure III.8.** Diagrammes des résidus, (a et c) : argile, (b et d) : charbon.

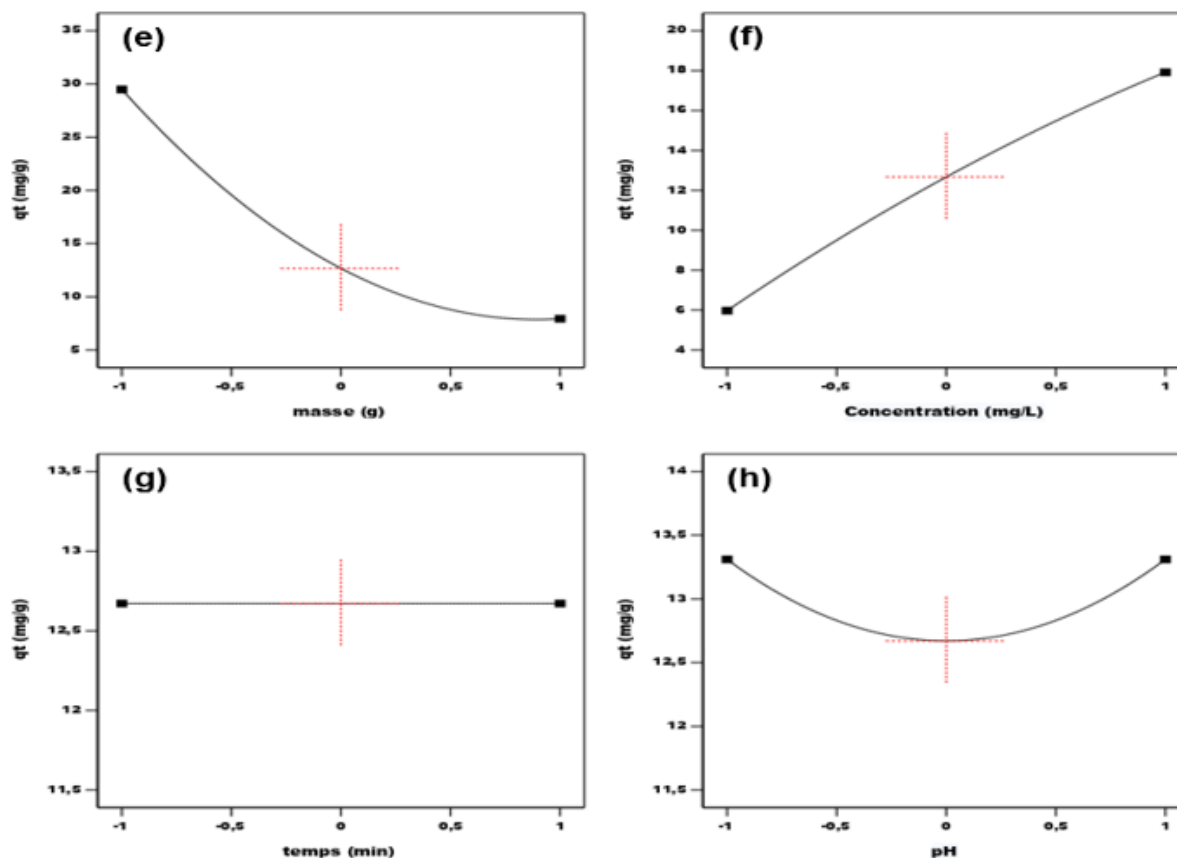
La [figure III.8](#) offre une analyse diagnostique approfondie des modèles d'adsorption de l'Orange II sur l'argile et le charbon. Les graphiques *a* et *b*, qui illustrent la répartition des résidus en fonction des valeurs prédites, révèlent une dispersion aléatoire et équilibrée autour de zéro, témoignant de la bonne adéquation des modèles aux données expérimentales. De plus, les deux systèmes respectent les limites de contrôle fixées ( $\pm 3,56$  pour l'argile et  $\pm 3,59$  pour le charbon), renforçant ainsi la fiabilité de l'ajustement et la robustesse des conclusions obtenues. Les graphiques *c* et *d* illustrant les résidus selon l'ordre des essais expérimentaux, confirment l'absence de dérive expérimentale sur les tous essais réalisés, ce qui confirme la stabilité des conditions expérimentales et l'absence d'effets de dérive. Cette double vérification

statistique confirme que les modèles développés sont stables, bien ajustés, et capables de prédire et optimiser l'adsorption de l'orange II sur les deux matériaux adsorbants étudiés [108].

### III.2.2. L'étude des effets principaux

L'effet d'un facteur sur une réponse est évalué en observant la variation de la réponse lorsque le facteur passe de son niveau bas à son niveau haut. Si la réponse augmente avec cette transition, l'effet est considéré comme positif ; en revanche, si la réponse diminue, l'effet est négatif [109]. Les effets des quatre facteurs sur la quantité de l'orange II adsorbée sur les deux adsorbants sont représentés dans la figure III.9.





**Figure III.9.** Les effets principaux pour l'adsorption de l'orange II sur l'argile et le charbon.

L'analyse comparative des effets principaux met en évidence des comportements distincts mais cohérents entre l'argile et le charbon dans le processus d'adsorption de l'Orange II. Dans les deux cas, la masse de l'adsorbant (graphiques *a* et *e*) est le facteur le plus influent, exerçant un effet négatif significatif sur la quantité adsorbée. En effet, plus la masse d'adsorbant augmente, plus la quantité adsorbée par gramme diminue. Cette tendance est particulièrement marquée pour le charbon, où la capacité d'adsorption chute fortement (30 à 8 mg/g). L'argile présente un comportement similaire mais moins prononcé (12,5 à 4,5 mg/g). Ce phénomène met en évidence non seulement la sensibilité du système à ce paramètre, mais aussi la performance supérieure du charbon en termes de capacité d'adsorption unitaire.

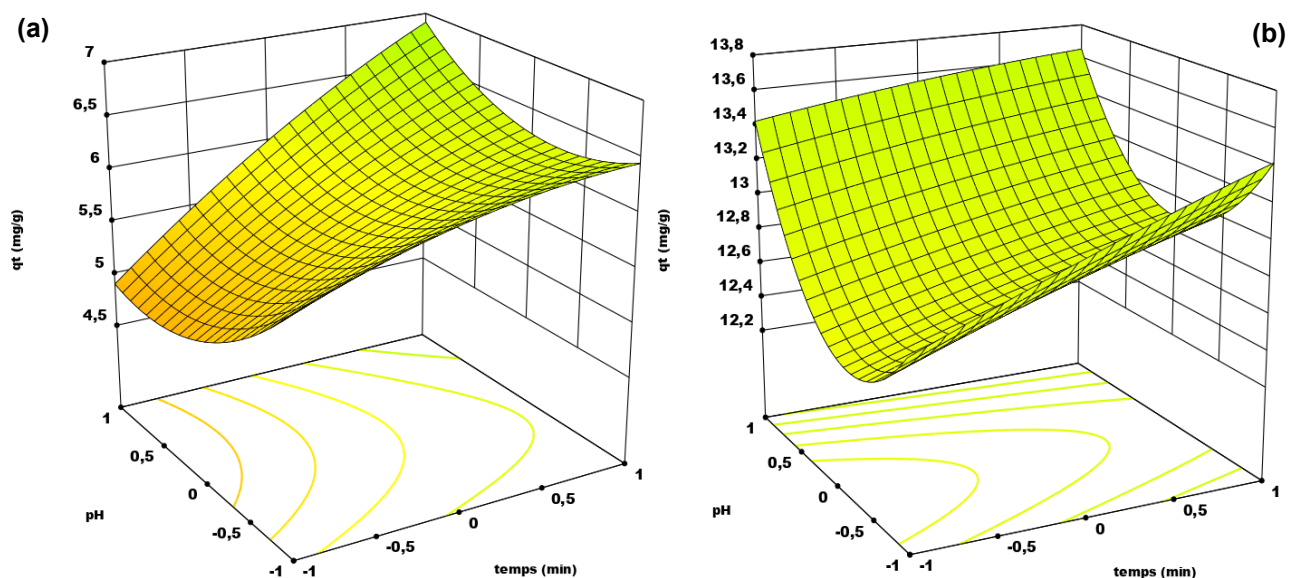
La concentration initiale de l'Orange II (graphiques *b* et *f*) présente une relation linéaire positive forte pour les deux matériaux, mais avec une amplitude plus importante pour le charbon (6 à 18 mg/g) que pour l'argile (3 à 9 mg/g), confirmant la meilleure affinité du charbon pour ce colorant. Le temps de contact (graphiques *c* et *g*) montre des comportements opposés : modérément positif pour l'argile (5 à 6,5 mg/g) indiquant un besoin de temps pour atteindre l'équilibre, mais quasi-constant pour le charbon (12,7 mg/g) suggérant un équilibre rapide. Enfin, le pH (graphiques *d* et *h*) présente un effet négligeable pour l'argile (constant à 5,9 mg/g) mais révèle une sensibilité non-linéaire pour le charbon avec un minimum au pH neutre et des

valeurs légèrement supérieures aux pH extrêmes. Cette analyse révèle que bien que la concentration et la masse demeurent les paramètres critiques pour les deux adsorbants, le charbon offre une capacité d'adsorption supérieure avec une cinétique plus rapide, tandis que l'argile nécessite une optimisation plus fine du temps de contact pour maximiser son efficacité.

### III.2.3. Analyse des surfaces de réponse

Le processus d'adsorption de l'orange II par les deux adsorbants a été analysé en fonction de divers facteurs à l'aide des modèles prédictifs des équations (III.2 et III.3). Les surfaces de réponse (3D) fournissent une représentation graphique des équations de régression, illustrant la relation entre la réponse et deux facteurs tout en maintenant les autres facteurs à leur niveau central. Cette visualisation permet d'identifier la région expérimentale présentant la meilleure réponse en visualisant clairement comment les variations des paramètres influencent le système étudié [110].

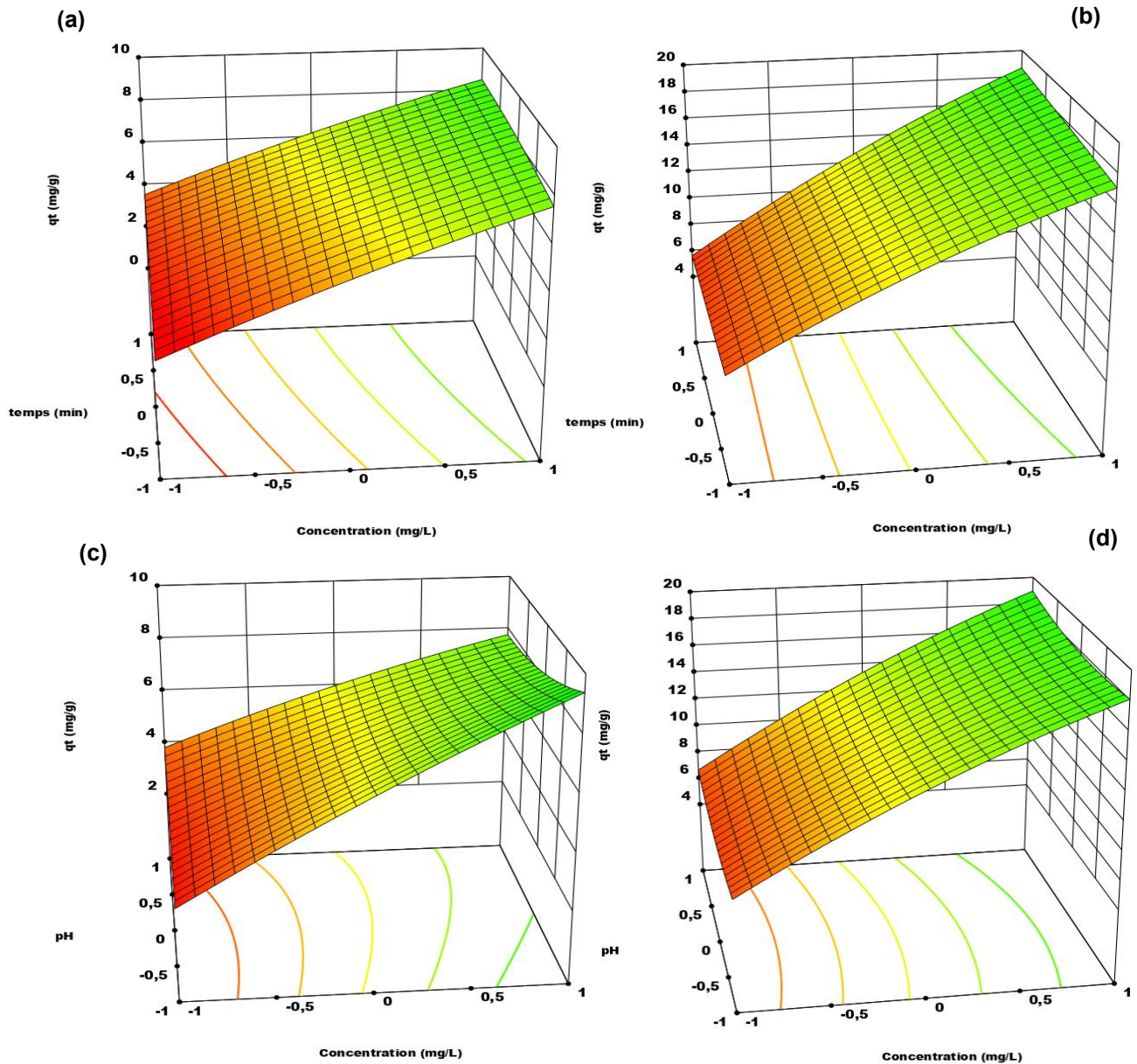
Les figures III.10, III.11 et III.12 illustrent l'évolution de la quantité de l'orange II adsorbée en fonction des différentes combinaisons des facteurs étudiés pour les deux adsorbants.



**Figure III.10.** Surfaces de réponse illustrant la quantité d'orange II adsorbée, en fonction de l'interaction temps de contact et le pH, pour l'argile (a) et le charbon (b).

Cette figure compare les surfaces de réponse pH-temps et révèle deux comportements contrastés : l'argile présente une adsorption modérément variable, nécessitant des conditions optimales de pH élevé et de temps prolongé pour atteindre un rendement maximal, tandis que le charbon affiche une surface de réponse remarquablement plate, traduisant une adsorption élevée, rapide et stable, quasiment indépendante de ces deux paramètres. Cette observation est en accord avec les résultats des tests de signification statistique, qui ont montré que l'interaction pH-temps n'est pas significative dans les deux modèles. Ainsi, la faible influence conjointe du

pH et du temps sur les performances d'adsorption, en particulier pour le charbon, valide la pertinence des modèles développés et renforce l'idée que le charbon constitue un adsorbant plus robuste et moins sensible aux variations des conditions opératoires.



**Figure III.11.** Surfaces de réponse illustrant la quantité d'orange II adsorbée, en fonction de la combinaison de la concentration avec le temps de contact et le pH, pour l'argile (a et c) et le charbon (b et d).

La figure III.11 présente une analyse comparative des surfaces de réponse pour l'adsorption de l'orange II, illustrant les interactions entre la concentration et deux autres paramètres, le temps et le pH. Les graphiques *a* et *b*, correspondant à l'interaction concentration-temps, révèlent des gradients diagonaux bien marqués pour les deux adsorbants, traduisant une synergie entre une concentration élevée et un temps de contact prolongé. L'argile atteint des valeurs maximales autour de 8 mg/g, tandis que le charbon dépasse les 18 mg/g,

confirmant ainsi sa capacité d'adsorption nettement supérieure. De même, les graphiques *c* et *d*, représentant l'interaction concentration-pH, mettent en évidence une tendance similaire avec des variations plus marquées pour le charbon que pour l'argile. Cependant, bien que visuellement ces interactions semblent influencer la réponse, ces observations restent cohérentes avec les résultats des tests de signification statistique, qui ont indiqué que ces interactions ne sont pas significatives dans les deux modèles. Cela suggère que, malgré les effets apparents, l'influence conjointe de ces paramètres n'est pas suffisamment forte pour être considérée comme déterminante sur le plan statistique. L'argile, plus sensible aux variations de pH et de temps, nécessite une optimisation plus précise des conditions opératoires, tandis que le charbon, plus performant, offre une adsorption robuste moins affectée par ces interactions croisées.

L'analyse des surfaces de réponse 3D présentées dans la [figure III.12](#) illustre les effets des interactions entre la masse d'adsorbant et les paramètres opératoires (concentration, temps et pH) sur l'adsorption de l'Orange II par l'argile et le charbon. Les graphiques (a) et (b), représentant l'interaction masse - concentration, révèlent que la réponse augmente avec l'augmentation de la concentration et la diminution de la masse pour les deux modèles, atteignant une valeur maximale de 16 mg/g pour l'argile et de 35 mg/g pour le charbon lorsque la masse est au niveau bas (0,1 g) et la concentration au niveau haut (60 mg/L).

Les graphiques (c) et (d), illustrant l'interaction masse - temps, indiquent des valeurs maximales d'environ 30 mg/g pour le charbon et 15 mg/g pour l'argile. Cette interaction est significative pour l'argile, ce qui est en accord avec les variations bien marquées observées sur la surface de réponse (c). Enfin, les graphiques (e) et (f), qui explorent l'interaction masse - pH, montrent des capacités maximales de 14 mg/g pour l'argile et 30 mg/g pour le charbon. Bien que cette interaction ne soit pas significative dans les deux modèles, les variations observées restent modérées, ce qui concorde avec les résultats des tests de signification. Ainsi, cette analyse visuelle vient renforcer les conclusions des tests de signification, en montrant que seules certaines combinaisons de facteurs influencent véritablement l'efficacité d'adsorption, selon la nature de l'adsorbant utilisé.

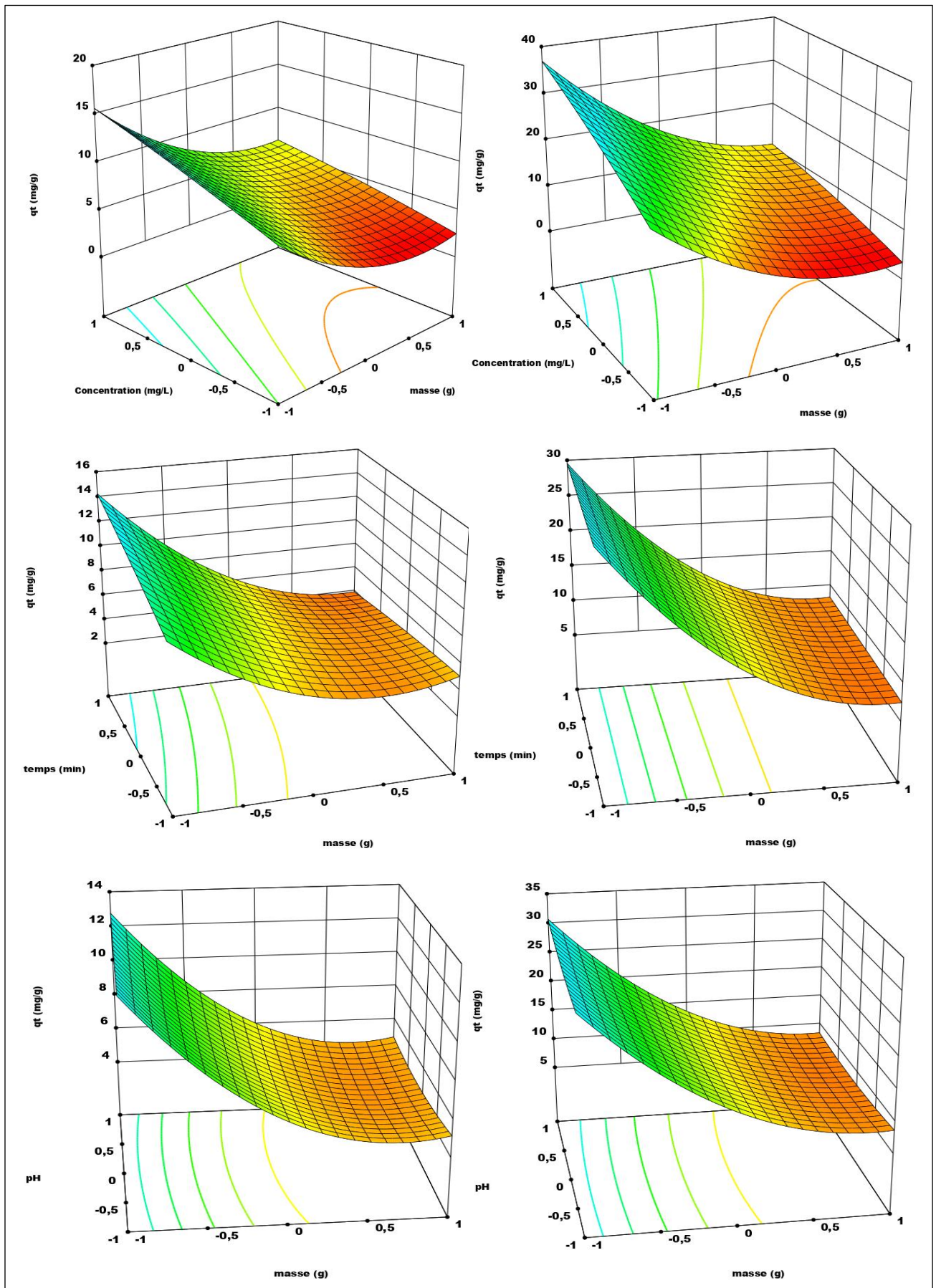
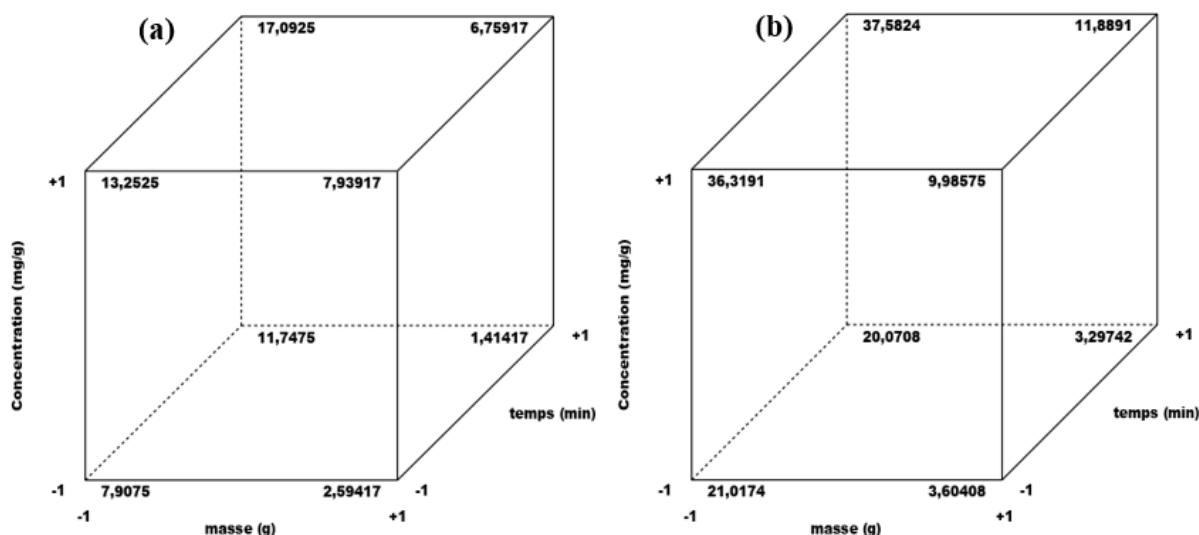


Figure III.12. Surfaces de réponse illustrant la quantité d'orange II adsorbée, en fonction de la combinaison de la masse et des autres paramètres expérimentaux, pour l'argile (a, c, e) et le charbon (b, d, f).

### III.2.4. Optimisation de la réponse

Dans la méthodologie de conception expérimentale, l'optimisation désigne le processus consistant à trouver la meilleure combinaison de facteurs permettant d'obtenir la réponse ou le résultat souhaité dans un système expérimental. L'objectif est d'identifier les niveaux optimaux des variables qui maximisent ou minimisent la réponse, en fonction des objectifs spécifiques de l'étude [111]. L'optimisation numérique des modèles établies est illustrée à la figure III. 13.



**Figure III.13.** Boîte de réponse de l'adsorption de l'orange II sur l'argile et le charbon actif en fonction de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale et du temps de contact (pH = 7).  
(a) : argile, (b) : charbon.

La figure III. 13 illustre l'optimisation de l'adsorption de l'orange II par deux adsorbants, l'argile (a) et le charbon actif (b), en fonction de la masse de l'adsorbant, de la concentration du colorant et du temps de contact, avec un pH maintenu à 7. Pour l'argile, la capacité d'adsorption maximale (17,0925 mg/g) est obtenue avec une faible masse, une concentration élevée et un temps de contact prolongé, tandis qu'une masse et un temps élevés, combinés à une faible concentration, réduisent l'efficacité (1,41417 mg/g). Ce phénomène suggère que l'augmentation du temps de contact et de la concentration améliore l'adsorption, alors qu'une masse excessive peut limiter l'efficacité, possiblement en raison de l'agglomération des particules. En comparaison, le charbon actif présente une capacité d'adsorption nettement supérieure (37,5824 mg/g) dans les mêmes conditions de faible masse, forte concentration et temps de contact maximal, mais une adsorption réduite (3,29742 mg/g) lorsque la masse et le temps sont élevés et la concentration faible. Ce résultat souligne l'avantage du charbon actif, dont la surface spécifique élevée et la structure poreuse développée permettent une rétention efficace du colorant sans saturation rapide des sites actifs. Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'un équilibre optimal entre ces trois paramètres pour maximiser l'élimination du colorant.

## CONCLUSION

L'objectif visé dans le cadre de notre travail est de modéliser et d'optimiser le processus d'adsorption du colorant orange II à partir d'une solution aqueuse sur une argile naturelle et un charbon actif commercial. Ces matériaux ont été choisis comme adsorbants pour leurs propriétés physico-chimiques distinctes, notamment leur surface spécifique, leur porosité et leur affinité pour les molécules colorantes.

La modélisation selon le plan Box-Behnken en faisant varier quatre facteurs principaux : la masse d'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact et le pH, a permis de mettre en évidence les interactions et l'importance relative des facteurs étudiés. L'analyse statistique des résultats a montré que la masse s'est avérée être le paramètre le plus influent, suivi dans l'ordre décroissant d'importance par la concentration initiale en orange II, le temps de contact et le pH, pour les deux adsorbants. De plus, l'analyse des surfaces de réponse 3D et les tests statistiques confirment que le charbon actif offre une adsorption plus efficace et une plus grande stabilité face aux variations expérimentales que l'argile. Les observations visuelles et les résultats quantitatifs convergent pour démontrer que seules certaines interactions spécifiques influencent de manière significative la capacité d'adsorption des deux matériaux.

Les modèles obtenus, très bien ajustés aux données expérimentales ( $R^2 = 94,13\%$  pour l'argile et  $99,19\%$  pour le charbon), ont permis d'identifier les conditions optimales d'adsorption de l'orange II, révélant une capacité maximale de  $17,0925$  (mg/g) pour l'argile et  $37,5824$  (mg/g) pour le charbon actif. Les meilleures performances sont obtenues avec une faible masse d'adsorbant, une forte concentration du polluant et un temps de contact prolongé, soulignant l'importance d'un ajustement précis des paramètres expérimentaux en fonction des propriétés spécifiques de chaque matériau.

Les modèles établis et les résultats obtenus constituent une base solide pour l'optimisation et le dimensionnement de procédés de traitement des eaux colorées par adsorption. Ils ouvrent également la voie à de futures recherches, notamment sur la valorisation de nouveaux matériaux naturels ou modifiés, et sur l'extension de ces approches à d'autres polluants organiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hadi Hassan Al-Taai, Suaad. "Water pollution its causes and effects." IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 790. No. 1. 2021.
- [2] Ismail, Muhammad, et al. "Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation." Current pharmaceutical design 25.34 (2019) : 3645-3663.
- [3] Habache, Naima, "Modélisation et optimisation de la dégradation d'un colorant toxique par les procédés d'oxydation chimique : thermique et catalytique ". université Badji Mokhtar-Annaba, 2022.
- [4] Varshaa, Sellamuthu Ravichandran, et al. "Microplasma discharge for complete degradation of methyl red dye-evaluation with uv and photodegradation." Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ) 23.7 (2024).
- [5] Nascimento Mota, Jéssica Mundim, et al. "PHYTOREMEDIATION USING Pistia stratiotes L. IN THE TREATMENT OF EFFLUENT CONTAINING COPPER." Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ) 23.7 (2024).
- [6] Siddiqui, Sharf Ilahi, et al. "Investigation of Congo red toxicity towards different living organisms : a review." Processes 11.3 (2023) : 807.
- [7] Aydın, Nesli, and Deniz Izlen Cifci. "A REVIEW OF PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON ADSORBENTS PRODUCED FROM TEXTILE WASTE." Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ) 23.1 (2024).
- [8] Belaid, Kumar Djamel, and Smaïl Kacha. "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois." Revue des Sciences de l'eau 24.2 (2011) : 131-144.
- [9] Marzougui, Zied. Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Diss. Université de Lyon ; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2016.
- [10] Guiza, Sami, and Mohamed Bagane. "Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite." Revue des sciences de l'eau 26.1 (2013): 39-50.
- [11] Aden, Moumin. Adsorption des ions Pb (II) et Ni (II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées. Université Bourgogne Franche-Comté, 2020.
- [12] Atheba, Grah Patrick. "Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé." Université Paul Verlaine (2009).

- [13] LANSARI, Imane. Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels.. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2021.
- [14] Todd, L. "Accepted manuscript Development Accepted manuscript." no. June (2015): 1-33.
- [15] Sahu, Omprakash, and Nagender Singh. "Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater." *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*. Woodhead Publishing, 2019. 367-416.
- [16] Bendaia,marwa. "Décontamination de colorants alimentaires de l'eau par électrocoagulation et adsorption," université Badji Mokhtar- Annaba, 2021.
- [17] Gaspard, J. P. "Physisorption and chemisorption." *Interfacial Aspects of Phase Transformations: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Erice, Silicy, August 29–September 9, 1981*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982. 103-118.
- [18] Tan, K. L., and B. H. Hameed. "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74 (2017): 25-48.
- [19] Masmoudi, Toufik. Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduares. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2018.
- [20] Haou, Sana." Etude et Modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels". Université Badji Mokhtar – Annaba,2023.
- [21] HAYOUN, Bahdja. Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira,2022.
- [22] Sedira, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. University of Souk Ahras, 2013.
- [23] Al-Ghouti, Mohammad & Da'ana, Dana. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*,2020.
- [24] Giles, C. H. "Studies in adsorption: Part X1. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids." *J. chem. Soc.* 111 (1960): 3973-3993.
- [25] Bouaifel, Fatiha Barka, and Nacer Bezzi. *Chimie des surfaces et catalyse : Cours et exercices corrigés*. Editions Ellipses, 2022.
- [26] Lagergren, S. "About the theory of so-called adsorption of solution substances." (1898) : 147-156.
- [27] Ho, Yuh-Shan, and Gordon McKay. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry* 34.5 (1999) : 451-465.

- [28] El-Naas, Muftah H., and Manal A. Alhajja. "Modelling of adsorption processes." *Mathematical Modelling* 1.01 (2013).
- [29] Azzouz, Latifa, et al. "Valorisation des cônes du pignon de pin, par la production du charbon actif, étude de caractérisation." *AGROBIOLOGIA* 12.1 (2022) : 3000-3008.
- [30] De Gisi, Sabino, et al. "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review." *Sustainable Materials and Technologies* 9 (2016) : 10-40.
- [31] Ferhat, Mourad. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. ummto, 2012.
- [32] Zahaf, Faiza. "Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants." (2017).
- [33] Ahmed, Amna. Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques. Université de Picardie Jules Verne, 2019.
- [34] Reungoat, Julien. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.
- [35] Temmar, Amina. Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. Applications a l'élimination des métaux lourds ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ). Université M'Hamed Bougara: Faculté des sciences de l'ingénieur, 2016.
- [36] Ng, Kim Choon, et al. "Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics." *Applied Thermal Engineering* 21.16 (2001) : 1631-1642.
- [37] Bentahar, Yassine. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc), 2016.
- [38] Mansour, Hedi Ben, et al. "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement." *Revue des sciences de l'eau* 24.3 (2011) : 209-238.
- [39] Bahnes, Zohra. Activation des noyaux des jujubes pour l'obtention d'un charbon actif. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2018.
- [40] Djelloul, Chawki. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra, 2014.
- [41] Gürses, Ahmet, et al. "Historical development of colorants." *Dyes and pigments* (2016): 1-12.

- [42] Thetford, Dean. "Triphenylmethane and related dyes." Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2000).
- [43] Naidja, Lamri. "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption." (2010).
- [44] Guivarch, Elodie. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques. Marne-la-Vallée, 2004.
- [45] Benaissa, Akila. "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif." Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine (2011).
- [46] Guivarch, Elodie, and Mehmet A. OTURAN. "Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques. Application du procédé électro-Fenton." *L'Actualité chimique* 277-78 (2004) : 65-69.
- [47] Pourali, Peyman, et al. "Removal of acid blue 113 from aqueous solutions using low-cost adsorbent : Adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies." *Separation Science and Technology* 56.18 (2021) : 3079-3091.
- [48] Sharma, Jyotshana, Shubhangani Sharma, and Vineet Soni. "Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora : A review." *Regional Studies in Marine Science* 45 (2021) : 101802.
- [49] Seyhi, Brahim, et al. "State-of-the-art review of the membrane bioreactor processes for urban and industrial wastewater treatment and reuse." *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science* 24.3 (2011).
- [50] Özacar, Mahmut, and İ. Ayhan Şengil. "A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust." *Process Biochemistry* 40.2 (2005) : 565-572.
- [51] Y. H. épouse Bendahma, "Étude de la Rétention des Colorants par des Réseaux de Polymères Acryliques. Application à la Dépollution des Eaux Usées.," 2019.
- [52] Brahim, Damiyine. Valorisation de ressources naturelles (Argile marocaine) dans l'adsorption du colorant cationique : Modélisation et optimisation. 2021.
- [53] Robinson, Tim, et al. "Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource technology* 77.3 (2001) : 247-255.
- [54] Abbas, Fatiha, Fatima, Bouhamou, and Louanas, Ouazine. Modélisation de la capacité d'adsorption des colorants par la méthode du plan d'expériences. université Ahmed Draia-ADRAR, 2021.

- [55] Zaviska, François, et al. "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires." *Revue des sciences de l'eau* 22.4 (2009) : 535-564.
- [56] Faucher, Jérôme. *Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue*. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006.
- [57] Wahdame, Bouchra. *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences*. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2006.
- [58] Gillon, Frédéric. *Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques*. Université des Sciences et Technologie de Lille, 1997.
- [59] Karam, Sandrine. "Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt." *LIMOGES* (2004).
- [60] Boudissa, Farida. *Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine*. Thèse de magister : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, 2011. Tizi-Ouzou, 2011.
- [61] Kamgang, Jean Claude, Vivient Corneille Kamla, and Stéphane Yanick Tchoumi. "Modeling the dynamics of malaria transmission with bed net protection perspective." (2014): 3156.
- [62] Adrar, Idir. *Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe<sup>2+</sup> en solution aqueuse*. UMMTO, 2016.
- [63] Goupy, J. "Plans d'expériences". Ed. *Techniques Ingénieur*, 2006.
- [64] Lalaoui, Nesrine. "Utilisation de plans d'expériences pour le développement de méthode d'analyse de taille de particules par diffraction laser," 2025.
- [65] Haroune, Salima, Madjid Berkani, and Leszek Rycerz. "Synthesis of Gadolinium (III) Bromide and Modeling by the Experimental Design Method." *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* 39.3 (2020) : 49-59.
- [66] Olivero, Ramon A., John M. Nocerino, and Stanley N. Deming. "Experimental design and optimization." *Chemometrics in Environmental Chemistry-Statistical Methods*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1995. 73-122.
- [67] Nadia, Mme Bouzaouit-Boudjeniba. *Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences*. université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [68] Lepadatu, Daniel. *Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences, éléments finis et surface de réponse*. Université d'Angers, 2006.
- [69] Szpisják-Gulyás, Nikolett, et al. "Methods for experimental design, central composite design and the Box–Behnken design, to optimise operational parameters: A review." *Acta Alimentaria* 52.4 (2023): 521-537.

- [70] Kimouche, Karima, and Z. Gheribi. Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse. Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.
- [71] Aslan, Nevzat and Yakup. Cebeci. "Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals." *Fuel* 86.1-2 (2007) : 90-97.
- [72] Bounouri, Yassine, et al. "Optimization and modeling of synthesis parameters of neodymium (III) bromide by dry method using full factorial design analysis." *Arabian Journal of Chemistry* 13.1 (2020): 366-376.
- [73] Montgomery, Douglas C. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, 2017.
- [74] Hart, Jeffrey. *Nonparametric smoothing and lack-of-fit tests*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [75] Goupy, Jacques. "Modélisation par les plans d'expériences." *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle* R275 (2000) : R275-1.
- [76] Riaz, Nadia, et al. "Photodegradation of Orange II under visible light using Cu–Ni/TiO<sub>2</sub>: Effect of calcination temperature." *Chemical Engineering Journal* 185 (2012) : 108-119.
- [77] Paumier, Sandrine. facteurs déterminants l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites. Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 2007.
- [78] Farcas, Fabienne, and Philippe Touzé. "La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)." *Bull. Lab. Ponts Chaussées* 230 ,2001: 77-88.
- [79] Tlidjane, Hamida. *Synthèse, propriétés spectroscopiques et étude théorique d'une série de nouvelles molécules organophosphorées à effet pharmaceutique*. 2022.
- [80] Aziri, Sabrina, et al. "Élimination des ions Fe (II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus." *Journal of Materials, Processes and Environment* 4.1 (2016): 26-32.
- [81] Carretero, María Isabel, et al. "Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy." *Applied clay science* 99 (2014): 131-143.
- [82] Huang, Wentao, et al. "Hierarchical porous carbon obtained from animal bone and evaluation in electric double-layer capacitors." *Carbon* 49.3 (2011): 838-843.
- [83] Takahashi, Noriyuki, et al. "Study of Synthetic Clay Minerals. III. Synthesis and Characterization of Two Dimensional Talc." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67.9 (1994): 2463-2467.
- [84] Yeniyoğlu, Mefail. "Transformation of magnesite to sepiolite and stevensite: Characteristics and genesis (Çayırbağı, Konya, Turkey)." *Clays and Clay Minerals* 68.4 (2020): 347-360.
- [85] Brew, D. R. M., and F. P. Glasser. "Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels." *Cement and concrete research* 35.1 (2005): 85-98.

- [86] Christidis, George E., and Ioannis Mitsis. "A new Ni-rich stevensite from the ophiolite complex of Othrys, Central Greece." *Clays and Clay Minerals* 54.6 (2006): 653-666.
- [87] Eren, Erdal. "Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey." *Journal of Hazardous Materials* 159.2-3 (2008): 235-244.
- [88] Matei, Cristian, 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 (2020): 315-323.
- [89] Nwankwo, I. H., N. E. Nwaiwu, and J. T. Nwabanne. "Production and characterization of activated carbon from animal bone." *American Journal of Engineering Research* 7.7 (2018): 335-341.
- [90] Cohen-Ofri, Ilit, et al. "Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis." *Journal of archaeological science* 33.3 (2006): 428-439.
- [91] Pastor-Villegas, J., Rodríguez, J. M., Pastor-Valle, J. F., & García, M. G. (2007). Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 507-514.
- [92] Bounouri, Yassine, et al. "Removal of malachite green from aqueous solution by kerolite/stevensite mixed-layer clay: full factorial design analysis." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2024): 1-24.
- [93] Sadoune, Dyna, "Étude comparative de l'élimination du sel de sodium Orange II dans une solution aqueuse," Université A.MIRA-Bejaia, 2024.
- [94] Erto, Alessandro, et al. "Experimental and statistical analysis of trichloroethylene adsorption onto activated carbon." *Chemical Engineering Journal* 156.2 (2010): 353-359.
- [95] Akl, Magda and Hashem, Mohammed & Mostafa, Aya. Synthesis, characterization, antimicrobial and photocatalytic properties of nano-silver-doped flax fibers, 2022.
- [96] Hanafi, I., et al. "chariotage du peek cf30 avec controle de la rugosité." . 292–294.
- [97] Yetilmezsoy, Kaan, Sevgi Demirel, and Robert J. Vanderbei. "Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design." *Journal of hazardous materials* 171.1-3 (2009): 551-562.
- [98] Berkani, Mohammed, et al. "Combination of a Box-Behnken design technique with response surface methodology for optimization of the photocatalytic mineralization of CI Basic Red 46 dye from aqueous solution." *Arabian Journal of Chemistry* 13.11 (2020): 8338-8346.
- [99] Kousha, Masoud, et al. "Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae." *Chemical Engineering Journal* 179 (2012): 158-168.
- [100] Wyantuti, Santhy, et al. "Response surface methodology box-behnken design to optimise

- the hydrothermal synthesis of gadolinium nanoparticles." *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 51.10 (2023): 100316.
- [101] Muthukumar, M., D. Mohan, and M. Rajendran. "Optimization of mix proportions of mineral aggregates using Box Behnken design of experiments." *Cement and Concrete Composites* 25.7 (2003): 751-758.
- [102] Kazemi-Beydokhti, A., et al. "prediction of stability and thermal conductivity of sn<sub>2</sub>nanofluid via statistical method and an artificial neural network." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 32.4 (2015): 903-917.
- [103] Ma, Miaomiao, et al. "Optimization of hydrogen-rich syngas from coal and sewage sludge co-gasification in supercritical water." *Chemical Engineering Journal* 497 (2024): 154792.
- [104] Ahmad, Ajaz, et al. "Box–Behnken response surface design of polysaccharide extraction from rhododendron arboreum and the evaluation of its antioxidant potential." *Molecules* 25.17 (2020): 3835.
- [105] Mondal, Naba Kumar, et al. "Optimization of Cr (VI) biosorption onto *Aspergillus niger* using 3-level Box-Behnken design: equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies." *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* 15.1 (2017): 151-160.
- [106] Qiu, Pengpeng, et al. "Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Open Chemistry* 12.2 (2014): 164-172.
- [107] Das, Keya Rani, and A. H. M. R. Imon. "A brief review of tests for normality." *American Journal of Theoretical and Applied Statistics* 5.1 (2016): 5-12.
- [108] Saidi, Fatima Zahra. "Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée." *Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen* (2013).
- [109] Antony, Jiju. *Design of experiments for engineers and scientists*. Elsevier, 2023.
- [110] Marzougui, Zied. *Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption*. Diss. Université de Lyon; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2016.
- [111] Kaskah, Saad E., et al. "Prediction model for optimal efficiency of the green corrosion inhibitor oleoylsarcosine: optimization by statistical testing of the relevant influencing factors." *Eng* 4.1 (2023): 635-649.

## Résumé

Cette étude a été menée dans le but de modéliser et d'optimiser l'adsorption du colorant anionique orange II en solution aqueuse, en utilisant deux adsorbants distincts : une argile naturelle et un charbon actif commercial. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la méthode BET.

Le procédé d'adsorption a été modélisé à l'aide d'un plan d'expérience de type Box-Behnken comportant quatre facteurs (masse de l'adsorbant, concentration initiale en orange II, temps de contact et pH), avec cinq répétitions au centre, soit un total de 29 essais pour chaque matériau. L'analyse statistique a révélé que la masse est le paramètre le plus influent, suivie par la concentration initiale, le temps de contact, puis le pH, pour les deux adsorbants. Les modèles mathématiques obtenus présentent un excellent ajustement aux données expérimentales, permettant d'identifier les conditions optimales d'adsorption : 17,0925 (mg/g) pour l'argile et 37,5824 (mg/g) pour le charbon actif, obtenus avec une faible masse d'adsorbant, une concentration élevée et un temps de contact prolongé. Ces résultats confirment la performance du charbon actif, attribuée à sa porosité plus développée et sa surface spécifique plus élevée.

**Mots clés :** Orange II, argile, charbon, adsorption, Box-Behnken.

## Abstract

This study was conducted with the aim of modeling and optimizing the adsorption of the anionic dye Orange II in aqueous solution, using two distinct adsorbents: natural clay and commercial activated carbon. These materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the BET method.

The adsorption process was modeled using a Box-Behnken design of experiments with four factors (adsorbent mass, initial orange II concentration, contact time, and pH), with five replicates at the center, for a total of 29 trials for each material. Statistical analysis revealed that mass is the most influential parameter, followed by initial concentration, contact time, and then pH, for both adsorbents. The mathematical models obtained fit the experimental data very well, allowing the optimal adsorption conditions to be identified: 17.0925 (mg/g) for clay and 37.5824 (mg/g) for activated carbon, obtained with a low adsorbent mass, high concentration, and prolonged contact time. These results confirm the performance of activated carbon, attributed to its more developed porosity and higher specific surface area.

**Keywords:** Orange II, clay, activated carbon, adsorption, Box-Behnken.