

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de

Technologie Département de Génie de

s Procédés



Mémoire

Envue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE D'ENVIRONNEMENT

**Optimisation de l'adsorption
de bleu de méthylène sur le charbon actif**

Présenté par :

Mlle. Ahmia Houria

Mlle. Nesrin Missoume

Encadré par :

Dr Benlemmanewidad

Année universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier avant tous Allah le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement exceptionnel à notre encadreur Dr. Widad Benlemmane qui nous ont accordé leur confiance, leur contribution hautement distinguée dans la réalisation de ce travail qui nous restera à l'esprit, leur sens d'appréciation scientifique, leur rigueur pour le travail bien fait, leurs suggestions pertinentes dans la recherche et surtout leur disponibilité, ont permis, à maintes reprises, de clarifier nos pensées. nous ne les remercierai jamais assez pour leurs différentes orientations.

Un grand merci aussi à Mr. Zoubir de nous avoir si bien accueilli au sein du laboratoire, de nous avoir fait confiance et de nous avoir permis de réaliser ce travail, tout en nous laissant une grande liberté.

Un très grand reconnaissance va au membre de jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à notre travail en acceptant de l'examiner.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à mon père et à ma mère. Je leur dis merci maman du fond du cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce que tu m'as fait et qui m'a permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, avec toute ma fidélité et tout mon amour pour mon père, je te dis merci mille fois mes parents.

À l'âme de mon grand-père

À ma grand-

mère À mon amie

nesrine

DEDICACE

**Je dédie ce modeste travail aux êtres qui me sont très chers dans cette vie,
à mes pères et à Ma mère. Je leur dis merci mamans du fond du cœur
pour leur éducation, leur sacrifice, leur assistance et pour ce qu'elles m'ont
fait et qui m'ont permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, je leur dis
merci mille fois mes parents.**

A mes chères sœurs

sarah A mon chère frère

sidali A toute mes amies

houria

Sommaire

Chapitre

Remerciements	
DédicaceSommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
Résume	
Introductiongénérale	

Chapitre1:Généralités

1.1 Introduction	01
1.2 Différents types de pollution del'eau	01
1.2.1. Pollutionphysique.....	01
1.2.2. Pollutionchimique	01
1.2.3. Pollutionbiologique... ..	02
1.3. Sourcesdepollutionde l'eau	02
1.3.1. Lapollutionnaturelle	02
1.3.2. Lapollutionindustrielle	02
1.4. Les colorants.....	03
1.4.1. Généralités.....	03
1.4.2. Classification descolorants	04
1.4.3. Toxicité descolorants.....	04
1.5. Procédés d'éliminationdescolorants	06
1.6. Bleude méthylène	06
1.6.1. Toxicitédubleudeméthylène.....	07

Chapitre2:PLAND'EXPERIENCES

2.1. Introduction	08
2.2. Historique	09
2.3. Définitionetdomaine'd'applicationdesplans D'expériences	10

Sommaire

2.4. Vocabulaire.....	10
2.4.1. Facteur	10
2.4.2. Réponses	11
2.4.3. Domaine expérimental et domaine d'étude	12
2.4.4. Modèle mathématique	12
2.5. Différents types de plans d'expériences.....	12
2.5.1. Plans de modélisation	13
2.6. Les plans de Box-Behnken	13
2.7. Logiciels de plans d'expériences	14
2.8. Techniques d'analyse	15
2.8.1. Analyse de la variance	15
2.8.2. Probabilité P	16
2.8.3. Coefficients de détermination (R^2 , R^2 ajusté).....	17
2.8.4. Validation du modèle.....	17
2.8.5. Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses	19
2.9. Conclusion	19

Chapitre 3: Méthodes et Matériels

3.1. Introduction	20
3.2. Adsorbats et Adsorbant.....	20
3.3. Les produits utilisés	21
3.4. Matériel et appareillages	21
3.4.1. Matériels	21
3.4.2. Les appareillages	21
3.5. Méthodologie.....	23
3.5.1. La loi de Beer-Lambert.....	23
3.5.2. La capacité d'adsorption.....	24
3.5.3. Le rendement d'élimination du bleu de méthylène.....	24
3.5.4. Les expériences d'adsorption	24

Chapitre 4: Résultats et discussion

4.1. Construction du plan de Box-Behnken et réalisation des essais.....	26
4.2. Évaluation de la qualité du modèle par les outils statistiques	

Sommaire

4.3. Analyse de la variance ANOVA	28
4.4. Détermination de la qualité descriptive du modèle par R^2 et R^2 Ajusté.....	28
4.5. Analyse graphique	28
4.5.1. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées	28
4.5.2. Tracé des résidus en fonction des valeurs prédites.....	29
4.5.3. Equation du Modèle valide.....	30
4.6. Surface de réponses	30
4.7. Contours de niveaux	32
4.8. Optimisation des résultats.....	33
4.9. Points test paramètres optimaux et leurs Validations	34
4.10. Conclusion.....	34
4.11. Modélisation de la cinétique d'adsorption	35
Conclusion	
générale	
Référence	



ListeDesFigures

ListeDesFigures

Figure I.1	Structure chimique du bleu de méthylène	7
Figure 2.1	Le domaine de variation d'un facteur	11
Figure 2.2	Définition du domaine d'étude	12
Figure 2.3	Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs	14
Figure 2.4	Différents écarts	15
Figure 3.1	Structures chimiques bleu de méthylène	20
Figure 3.2	Photo du Spectrophotomètre UV visible	22
Figure 3.2	Photo du pH-mètre	22
Figure 3.3	Photo de la balance	23
Figure 4.1	Les valeurs observées en fonction des valeurs prévues d'habitude de l'absorption	29
Figure 4.2	Graphique des résidus	29
Figure 4.3	Diagramme de surface de réponse pour les effets combinés de la masse du charbon actif et du pH sur le rendement d'adsorption R%	30
Figure 4.4	Surface de réponse décrivant l'influence de CBM et MCA sur R%	
Figure 4.5	Surface de réponse décrivant l'influence de CBM et pH sur R%	31
Figure 4.5	Courbes de niveaux du rendement d'adsorption A effet du pH et de MCA , B effet du cbm et de mca, C effet du Ph et de cbm.	33
Figure 4.6	représente la courbe d'étalonnage.	35
Figure 4.7	Cinétique d'adsorption du BM sur le CA	35
Figure 4.8	Pseudo premier ordre du BM adsorbée par CA	36
Figure 4.9	Pseudo deuxième ordre du BM adsorbée par CA	37
Figure 4.10	L'isotherme d'adsorption du BM sur le CA	38
Figure 4.11	Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le CA Modèle de Langmuir.	39
Figure 4.12	Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le CA Modèle de Freundlich.	40



ListeDes Tableaux

ListeDesTableaux

N° :Tableau	pageN°
Tableau 1:AnalyseANOVA sur l'ajustement du modèle	16
Tableau 2:Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	20
Tableau 3:Domaine expérimental de l'ensemble des combinaisons des facteurs Étudiés	26
Tableau 4:Matrice expérimentale du plan de Box-Behnken	27
Tableau 5:Résultats statistiques	27
Tableau 6:Valeurs prédites et expérimentales pour le point test	34
Tableau 7:Les paramètres cinétiques de la réaction de surface de pseudo-ordre 1 Etpseudo-ordre 2	37
Tableau 8:Les paramètres de Langmuir et Freundlich	39



Listedessymboles

Listedessymboles

Listedessymboles

A	Constantedel'isotherme deTemkin	[l/g]
A	le tauxd'adsorption initiale	[mg/gmin]
ADN	acidedésoxyribonucléique	/
ARN	acideribonucléique	/
α	Lavitessel'adsorption	[mg/g.min]
B	constantereliéàlasurfaceexterneetàl'énergied'activationdela chimisorption	[g/mg]
B	Constante deTemkinliéeàla chaleurd'adsorption	[J/mol]
BM	Bleu deMéthylène	/
BT	variationdel'énergied'adsorption	[J.mol/g.mg]
β	laconstantededésorption	[g/mg]
C	Concentrationau temps	[mg/l]
C₀	Concentrationinitialedusolutéadsorbat	[mg/l]
C_e	Concentrationdel'adsorbatàl'équibred'adsorption	[mg/l]
CAG	charbonsactifs en grain	/
CAT	charbonsactifsentissu	/
CAP	charbons actifsenpoudre	/
DDT	Dichlorodiphényl-trichloroéthaneC ₁₄ H ₉ Cl ₅	/
DO	densitéoptique	/
ϵ	MÉléments tracesmétalliques	
	Coefficientd'extinctionmolaire	[l/mg.cm]/[mol.cm]
HCl	Acide dechlorhydrique	/
K₁	constantedevitessederéactiondepremier ordred'adsorption	[min-
K₂	constantedevitessederéactiondesecundordred'adsorption	[mg/g.min]
k₁	La constantedevitessepourunecinétiquedupseudopremierordre	/
k₂	laconstante devitess pourunecinétiquedudeuxièmeordre	/
K_a	constante dedistribution d'adsorption	/
K_f	capacitéd'adsorption	[L/g]
K_{int}	Laconcentration de ladiffusion intraparticule	[mg/g.min]
K_T	constanted'équilibre	[L/mg]
L	l'épaisseurdelacellule de référence	[cm]
M	massedel'adsorbant	[g]
M	Masse molaire	[g/mol]
MTH	Maladiesàtransmissionhydrique	/
N	Constanterelativeàl'affinitéentrel'adsorbatet lasurface.	[sans unité]
NaOH	Hydroxydedesodium	/
PPO	pseudo-premierordre	/
PSO	pseudo-secondordre	/

Listedessymboles

q_m Capacité'adsorptionàlasaturation	[mg/g]
q_t Capacitéadsorbéeau tempst	[mg/g]
R Constantedes gaz parfait	[J/mol.k]
R Rendement	[%]
R₂ Coefficientdecorrélacion	[Sans unité]
T Températureabsolue	[k]
V Volumedelasolution	[l]
VB VisualBasic	

Listedessymboles

بفضل الدراسة العملية حول امتزاز الميثيلين الأزرق على الكربون المنشط ، تم تطبيق العديد من

التأثيرات ، وهي "كتلة الكربون المنشط ، ووقت التلامس ، وتركيز BM ، ودرجة الحموضة في الوسط". إن تطبيق خطة Box-behnken التجريبية التي تم إنشاؤها بواسطة برنامج خبير التصميم جعل من الممكن نمذجة تأثير متغيرات التشغيل على تركيز [BM]. القيمة المثلى للاستجابة ، $R = 99$ ، 8756% هذا يتوافق مع القيم التالية للعوامل: الرقم الهيدروجيني = 7.775 ، $[BM] = 6.725$ مجم / لتر ، $m CA = 50$ مجم طن = 1.5 ساعة $Q = 126.582$ ملغم / جم النتائج التي تم الحصول عليها تخضع للنمذجة الحركية ونموذج متساوي الحرارة ، كان نموذج الدرجة الثانية الزائفة هو الأفضل للنمذجة الحركية ، لأن متساوي الحرارة كان نموذج لانجمير.

RESUME

Grâce à l'étude pratique sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif, plusieurs effets ont été appliqués à savoir " la masse du charbon actif, le temps de contact, la concentration BM, et le pH du milieu".

L'application du plan d'expérience de Box-behnken généré par le logiciel Design expert a permis de modéliser l'effet des variables opératoires sur la concentration de [BM]. la valeur optimale de la réponse, $R = 99$, 8756% Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : $pH = 7,775$, $[BM] = 6,725$ mg/L, $m CA = 50$ mg $t = 1.5$ h $Q = 126.582$ mg/g. Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique, pour l'isotherme c'était le modèle de Langmuir.

ABSTRACT

Through the applied study on methylene blue adsorption by active carbon, several effects were applied: active carbon mass, contact time, concentration BM and pH. The Box-Behnken design generated by the Design-Expert software was applied for modeling the influence of operating variables on the concentration of [BM].

Under optimized conditions (initial $pH = 7,775$, $m CA = 50$ mg and initial $[BM] = 6,725$ mg/L), 99 , 8756% removal of BM is reached. The results were modeling on two models: kinetics and isotherms; the pseudo second order was the best for kinetics, and the isotherm was The Langmuir better than others. Conclusion is active carbon is an effective substance in adsorption of dyes and fights against water pollution.

Keywords: adsorption; methylene blue; active carbon; water pollution



**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les colorants organiques sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles. Le bleu de méthylène est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois et pour la coloration temporaire du papier. Il est utilisé comme indicateur coloré redox, colorant histologique, antiseptique en traitement des plaies superficielles. Par contact, le BM est susceptible de provoquer des brûlures oculaires chez l'homme ou l'animal. L'inhalation induit des difficultés respiratoires et l'ingestion buccale provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Les rejets de effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux. L'adsorption des molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques.

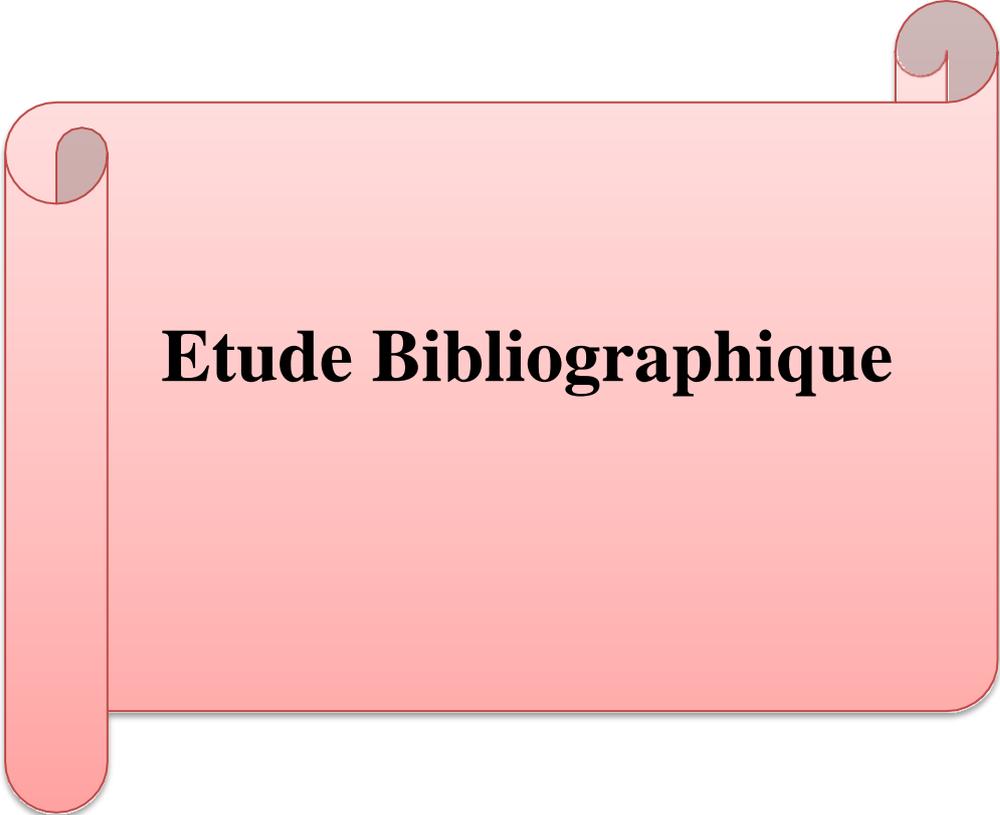
La méthode des plans d'expériences a été adoptée pour l'étude des différents facteurs (le pH, la quantité du charbon actif, la quantité du bleu de méthylène) qui influent sur le déroulement de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif. Cette méthode est un ensemble homogène d'outils et de méthodes algébriques et statistiques qui visent à établir et à analyser les relations existantes entre les grandeurs étudiées (réponses) et leurs sources de variation (facteurs). La méthodologie des surfaces de réponse

INTRODUCTION GÉNÉRALE

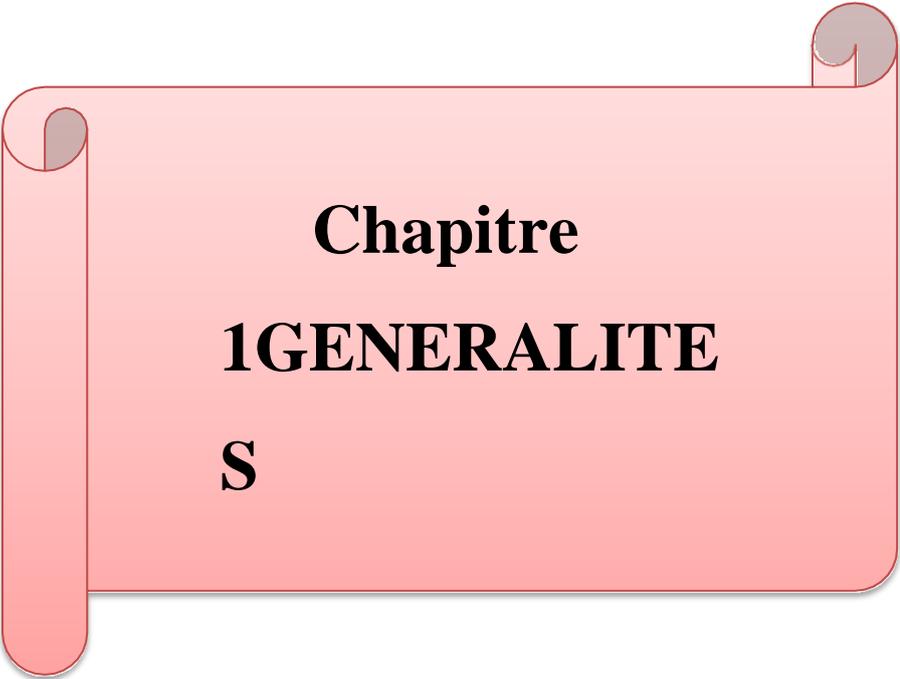
On se propose d'évaluer les variations des réponses en fonction des facteurs, est la méthode la plus répandue des plans d'expérience. Grâce au logiciel Design Expert 13.0.0., cette méthode a été appliquée pour la modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption.

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif dépend du pH de la solution et de la concentration initiale en colorant. Les capacités d'adsorption de charbon actif ont été déterminées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre et du pseudo-second-ordre.

INTRODUCTION GENERALE



Etude Bibliographique



Chapitre
1GENERALITE
S

CHAPITRE 1 GENERALITES

1.1. Introduction:

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux [1]. La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelles, domestiques, industrielles ou agricoles. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers les terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes WC, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerce, etc. Quant à l'origine industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par les produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets de procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [2].

1.2. Différents types de pollution de l'eau:

1.2.1 Pollution physique :

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau elle-même), les matières flottantes (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau). La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due aux températures élevées qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut-être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire) [3].

1.2.2. Pollution chimique:

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eau, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses. Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et

lescolorantset autreséléments toxiques[3].

1.2.3. Pollution biologique :

Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, virale ou parasitaire [3].

1.3. Sources de pollution de l'eau :

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, les sédiments apportés par les eaux de ruissellement des champs agricoles et les rejets d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées et les effluents industriels, L'élimination des cendres volantes ou des déchets solides dans ou près d'un plan d'eau entraînent de graves problèmes de pollution de l'eau. Mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles [3].

1.3.1. La pollution naturelle :

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [3].

1.3.2. La pollution industrielle :

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que : Les métaux comme le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles nuisent aux humains et aux autres animaux. Comme la pollution arsenic des eaux souterraines, la consommation d'eau arsenic pollué conduit à l'accumulation d'arsenic dans les parties du corps comme le sang, les ongles et les poils causant des lésions cutanées, la peau rugueuse, sèche et épaississement de la peau et, finalement, cancer de la peau. Les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique [3].

1.4. Les colorants:

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [4].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile... [1]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement... [5].

1.4.1. Généralités :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres

à chaque molécule. Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude...) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont des dérivés des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages environnementaux à cause de leur grande toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de leur élimination réside dans le fait que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués. [6].

1.4.2. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale [7]).

1.4.3. Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est enseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [8].

Colorants réactifs:

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [1].

Colorants directs:

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc [1]).

Colorants dispersés:

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersés sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Vander Waals ou covalente [1].

Colorants acides ou anioniques:

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amines des fibres textiles [1].

Colorants basiques ou cationiques:

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaitre dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [1].

Colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement 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 [1].

Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé, c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [1].

1.4.4. Toxicité des colorants:

Toxicité des milieux aquatiques:

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible.

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement. Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montrés que le colorant cationique (sando-crylorange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide.

- La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [1].

Toxicité sur la santé humaine:

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. L'utilisation des colorants à

à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), le vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs: digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [1].

1.5. Procédés d'élimination des colorants :

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption [7].

1.6. Bleu de méthylène :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est $(C_{16}H_{18}N_3SCl)$ et sa masse molaire est de 319,85 mol/g. C'est une molécule

organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique est représentée dans la figure (1.1) [7].

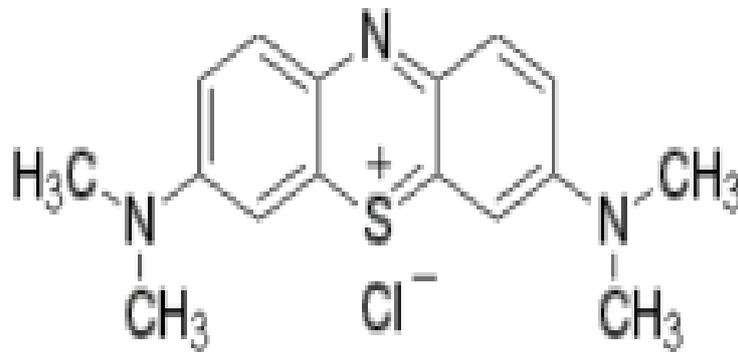


Figure 1.1: Structure chimique du bleu de méthylène

1.6.1. Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

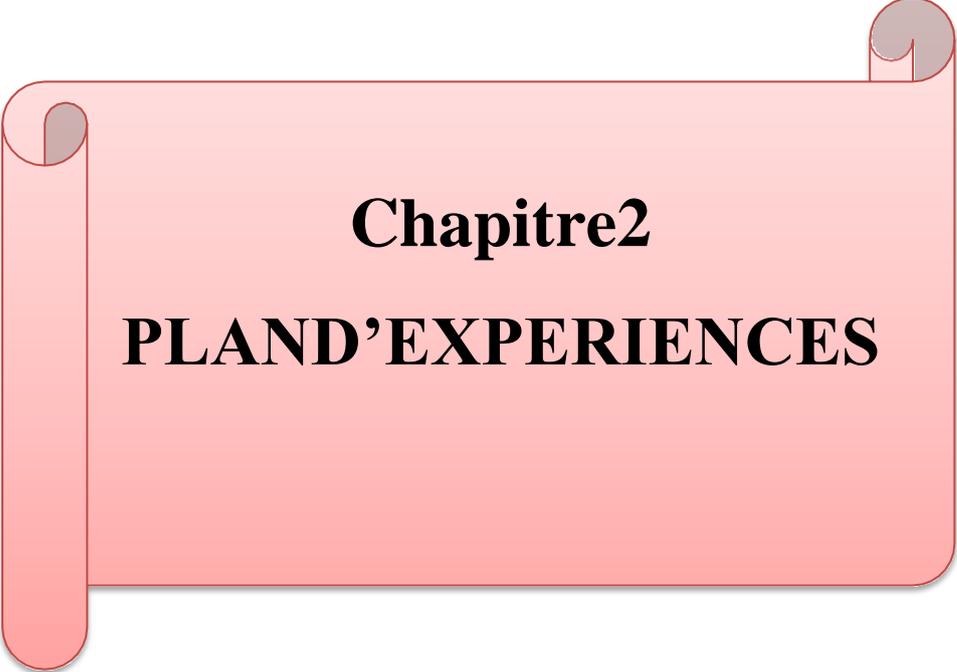
Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aiguë à ce produit causera:

◁ Exposition externe: irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux.

◁ Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.

◁ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration profuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [7].



Chapitre2

PLAND'EXPERIENCES

CHAPITRE2

PLAND'EXPERIENCES

2.1. Introduction

Dans toutes les disciplines, il est fréquent de souhaiter étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode intuitive n'est pas toujours la meilleure. Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on souhaite étudier 7 paramètres à 4 niveaux il faut donc réaliser 16384 (4^7) expériences. Ce nombre d'expériences représente un travail gigantesque et souvent irréalisable.

Pour résoudre ce problème, il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés. L'utilisation d'un plan d'expériences donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation. Leur succès dans la recherche et l'industrie est lié au besoin de compétitivité des entreprises, ils permettent une amélioration de la qualité et une réduction des coûts.

L'objectif principal de l'expérimentation est d'établir le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y , et des variables x_i de type: $y = f(x_i)$.

Pour cela il existe deux approches:

La première est une application classique intuitive adoptée par les chercheurs pendant plusieurs années. Elle consiste généralement à fixer le niveau de tous

les facteurs sauf un, puis on recommence la procédure jusqu'au dernier facteur. Malheureusement cette méthode a des inconvénients [9]:

- Les interactions entre les facteurs ne sont pas estimées.
- Beaucoup d'expériences sont exigées quand le nombre de facteurs augmente.
- Seulement une petite partie du domaine expérimental est examinée.
- Les puissances optimums globales ne sont pas trouvées.

Donc cette méthode ne permet pas d'étudier l'évolution du système par rapport à la variation d'un seul facteur (Le modèle mathématique est impossible à ajuster).

La seconde est une approche multivariée qui consiste à varier plusieurs facteurs simultanément. Cette approche est subdivisée en approches séquentielles et simultanées [10].

- L'approche séquentiel consiste à conduire quelques expériences initiales et utiliser leurs résultats pour définir les expériences qui suivent [11]. Cette approche peut être appliquée quand le domaine expérimental contient un optimum inconnu.
- L'approche simultanée donne une représentation du nombre d'expérience prédéfini, d'après une organisation expérimentale précise. Par exemple un plan expérimental [12-13].

La méthode des plans d'expériences est introduite principalement pour évaluer plusieurs facteurs simultanément et pour prévoir les interactions entre les facteurs.

2.2. Historique

Les méthodes rigoureuses d'expérimentation, basées sur l'utilisation des plans d'expériences, sont dues aux travaux de Sir Ronald Fisher (1890-1962). Ce brillant mathématicien, très productif dans le domaine de la statistique, a été amené à s'intéresser aux techniques d'expérimentation suite à son emploi, en 1919 à la "Rothamsted Experimental Station" [14]. On trouve dans les travaux de Fisher les notions de répétition, de constitution de blocs, d'expérience factorielle confondue, d'interactions ou d'effets principaux et d'interactions et d'expériences en parcelles divisées [15.16]. Les idées de Fisher furent reprises par des spécialistes des sciences agronomiques.

En 1931, Fisher est rejoint à Rothamsted par Frank Yates (1902-1993). De leur collaboration, résultent entre autres de nouveaux développements en ce qui concerne les expériences factorielles, ainsi que les notions d'expériences en blocs aléatoires incomplets et d'expériences factorielles fractionnaires [17].

A partir des années 1935-1940, les notions d'expérimentation, qui jusqu'à là avaient été conçues et appliquées essentiellement dans le secteur agronomique, interviennent également dans le secteur industriel. Des concepts nouveaux apparaissent alors, tels que les plans de Plackett et Burman [18], la notion de surfaces de réponses [19-20], l'application de cette notion au cas particulier des mélanges [100][16], les plans optimaux [21].

2.3. Définition et domaine d'application des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondante à l'objectif fixé préalablement [22,23]. Leur but est d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé. Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences: agronomie, biologie, calcul numérique, chimie, électronique, marketing, mécanique, physique... et cela, à tous les niveaux, depuis la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client [22].

2.4. Vocabulaire

2.4.1. Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continus ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [24]. Lorsqu'on attribue la valeur -1 à un niveau bas d'un facteur et la valeur +1 à un niveau haut, on effectue deux modifications importantes [25]:

- on déplace l'origine des mesures,
- on change l'unité des mesures.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine aux variables centrées réduites x (variables sans dimension), et inversement, est donné par la formule suivante:

$$x = \frac{z - z_0}{pas} \quad (2.1)$$

où

$z_0 = (\text{niveau haut} + \text{niveau bas})/2$
 $pas = (\text{niveau haut} - \text{niveau bas})/2$.

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenus et quels que soient les unités des facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [25].

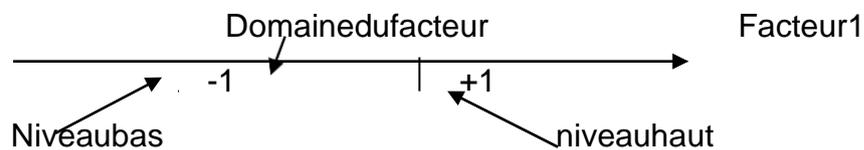


Figure 2.1: Le domaine de variation d'un facteur

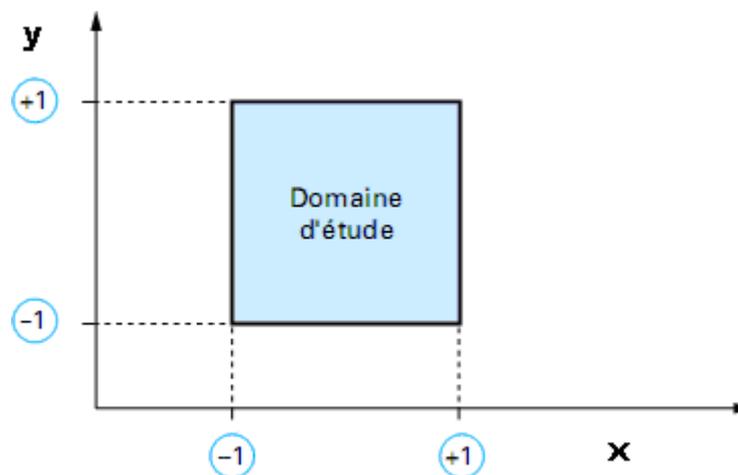
L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut +1.

2.4.2. Réponses

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsqu'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [26].

2.4.3. Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux $(+1)$ et (-1) . Le domaine expérimental est le plan $x-y$ dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par



les niveaux bas et haut de chaque facteur (surface centrée bleue de la figure 2.2) [27].

Figure 2.2: Définition du domaine d'étude

2.4.4. Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produit par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé *modèle postulé* ou *à priori* [28].

2.5. Différents types de plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses. Chaque plan

possède des particularités qui lui sont propres. Nous ne traiterons ici que le plan correspondant à notre étude, ils'agit des plans de modélisation.

2.5.1. Plans de modélisation

L'objectif de ce plan est de trouver la relation mathématique de second degré qui lie les réponses mesurées aux facteurs elle est du type:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_{ik} + \sum b_{ij} x_{ik} x_{jk} + \sum b_{ik} x_{ik}^2 + \dots \quad (2.2)$$

Les plans factoriels complets sont également utilisables pour la modélisation mais, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls des modèles

du premier degré peuvent être utilisés. L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une étude. On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile. On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle de deuxième degré [29].

Il existe plusieurs types de plans de second degré, les plus employés sont:

- Les plans composites centrés
- Les plans de Box-Behnken

2.6. Les plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont de mise en œuvre aisée car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux: -1, 0 et +1, en variables codées [30].

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure 2.3). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du tableau 2.1 indique ces douze essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre [28].

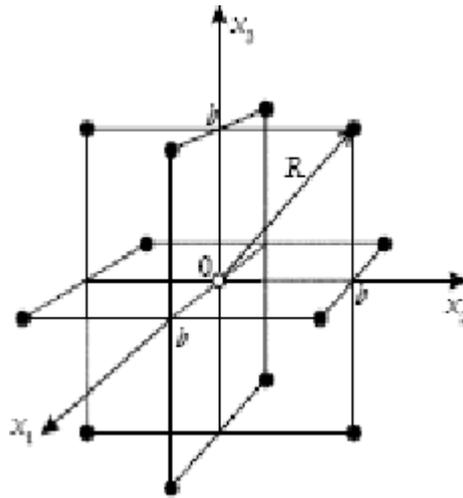


Figure2.3 :PlandeBox-Behnkenpour3facteurs

2.7. Logicielsdesplansd'expériences

Les logiciels des plans d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans particuliers. On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique. Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'isoréponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présentée dans les résultats d'un plan d'expériences [31].

2.8. Techniqued'analyse

2.8.1. Analysedelavariance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en différentes composantes comme l'illustre la figure 2.4 [29].

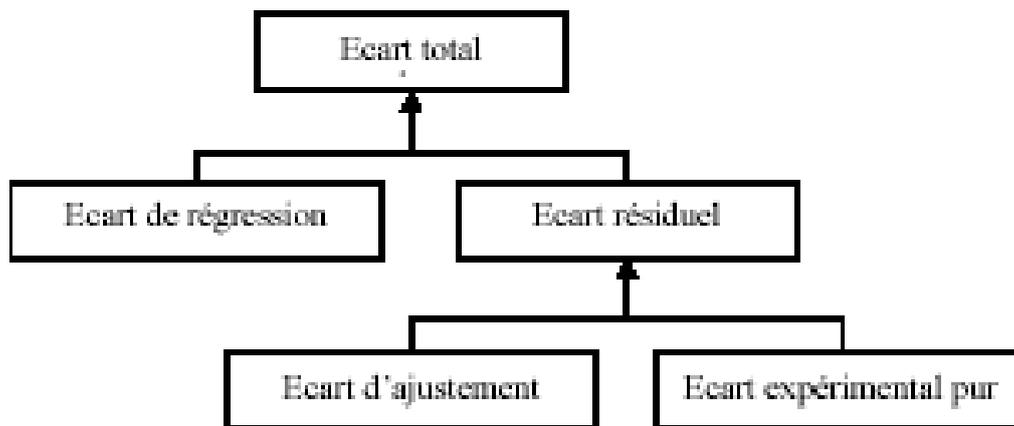


Figure 2.4: Différents écarts

Une partie de l'écart total est modélisable par le modèle mathématique, c'est l'écart de régression. Une autre partie de l'écart total n'est pas modélisable, c'est l'écart résiduel. Celui-ci correspond à la différence entre la réponse mesurée expérimentalement et la même réponse modélisée. Cet écart, considéré comme une erreur, est donc la somme de deux composantes : l'erreur expérimentale pure σ et l'erreur d'ajustement Δ_i . L'écart expérimental pur correspond à l'erreur aléatoire de l'expérimentation. Cet écart est dû au fait que si l'on répète un certain nombre de fois la même expérience, on obtiendra à chaque fois une mesure y_i de valeur différente. L'écart dû au manque d'ajustement correspond à un choix inadapté du type de modèle postulé.

L'ensemble de l'analyse de la variance et les différentes relations utilisées sont donnés dans le tableau 2.2 où y_i est la valeur de la $i^{\text{ème}}$ réponse, \bar{y} la moyenne

des réponses du plan, η_i la réponse prédite d'après le modèle mathématique pour la $i^{\text{ème}}$ expérience, y^0 la mesure au centre du domaine, \bar{y} la moyenne de l'ensemble des expériences au centre du domaine et n_0 le nombre d'expériences répétées au centre du domaine d'étude.

Tableau 2.2: Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.

	Somme des carrés (notée SS)	Degré de liberté (noté v)	Variance (%) notée (V)	F	P
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	$v_{tot} = n - 1$	$V_{tot} = SS_{tot} / v_{tot}$	•	•
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$	$v_{res} = n - v_{modèle}$	$V_{res} = SS_{res} / v_{res}$	F ₁	P ₁
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$v_{reg} = p - 1$	$V_{reg} = SS_{reg} / v_{reg}$		
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^{y_i} (y_i^0 - \bar{y}^0)^2$	$v_{exp} = 5_0 - 1$	$V_{exp} = SS_{exp} / v_{exp}$	F ₂	P ₂
Ecart d'ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$	$v_{aju} = v_{res} - v_{exp}$	$V_{aju} = SS_{aju} / v_{aju}$		

2.8.2. Probabilité P

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

2.8.3 Coefficients de détermination (R^2 , R^2 ajusté)

- On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (5_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (2.3)$$

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs de réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

- On définit de la même façon le coefficient de détermination ajusté R^2_{aju} comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants. L'expression de R^2_{aju} est donnée par:

$$R^2_{aju} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (5_i - y_i)^2}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \quad (2.4)$$

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{aju} \leq R^2$.

2.8.4 Validation du modèle

Dans la pratique, trois méthodes de validation sont utilisées:

- Test de signification globale de la régression (Test de validation 1).
- l'analyse du manque d'ajustement (Test de validation 2).
- l'utilisation de point tests.

Test de validation 1

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences et si cela aide la comparaison de la variance attribuable à la régression de la variance résiduelle, au moyen du test de Fisher, pour ce faire, on calcule ainsi [30] :

$$SS_{reg}/v_{reg}$$

$$F_1 = \frac{SS_{res}}{v_{res}} \quad (2.5)$$

Avec

Y valeur moyenne des réponses mesurées,

v_{reg} : nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression,

v_{res} : nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus.

La valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de Fisher à un niveau de confiance supérieur à 95% ($F_{0,05}(v_{reg}, v_{res})$) pour que la régression soit significative.

Test de validation 2

Il nécessite une analyse de la variance qui consiste à évaluer et comparer entre elles les variances du manque d'ajustement, expérimentales et résiduelles. Ces variances ont, en désignant par v le nombre de degrés de liberté associé à une somme de carrés (SS), les expressions suivantes [30]:

- variance résiduel

$$SS_{res}/v_{res}$$

- variance expérimentale

$$SS_{exp}/v_{exp}$$

- variance du manque d'ajustement

$$SS_{aju}/v_{aju}$$

La somme des carrés de la variance due au manque d'ajustement (SS_{aju}) et le nombre de degrés de liberté (v_{aju}), qui lui est associé, sont calculés par:

$$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$$

$$v_{aju} = v_{res} - v_{exp}$$

Le modèle est valide si la variance due au manque d'ajustement, est non significative, c'est-à-dire si la valeur du rapport F défini par:

$$F_2 = \frac{SS_{aju}/v_{aju}}{SS_{exp}/v_{exp}} \quad (2.6)$$

est inférieure à la valeur critique de Fisher : $F_{0,05}(v_{aju}, v_{exp})$.

Validation par les points tests

Elle consiste à réaliser des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Ce dernier est validé si les différences $(y_i - \eta_i)$ entre les valeurs mesurées y_i et calculées η_i ne sont pas statistiquement significatives [30].

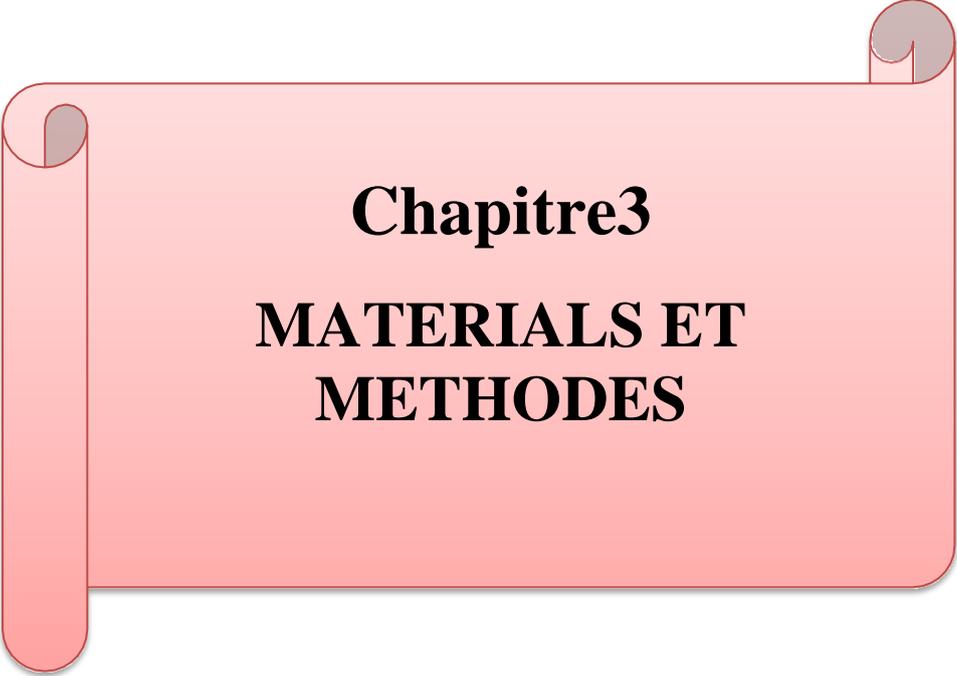
2.8.5. Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses

L'exploitation du modèle validé est aussi réalisée graphiquement en traçant en 2D les courbes d'isoréponses. Pour ce faire, on choisit, à chaque fois, deux variables à étudier. Les niveaux des autres variables étant fixés (par exemple, à leur valeur moyenne). En ajoutant une troisième dimension au graphique des courbes d'isoréponses, pour indiquer les valeurs de la réponse, on obtient une surface de réponses illustrant l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs choisis [30].

2.9. Conclusion

L'approche des plans d'expériences, consiste à organiser la démarche expérimentale et l'analyse décisionnelle en appliquant plusieurs outils et tests statistiques. L'utilisation et l'intérêt des plans d'expériences conduit à établir un plan comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences.

Dans ce travail, nous avons utilisé les plans d'expériences afin d'étudier l'influence de différents paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.



Chapitre3
MATERIALS ET
METHODES

CHAPITRE

3METHODESETMATERIALS

3.1.Introduction

Ce travail est réalisé au laboratoire de recherche du département de génie des procédés dans labo 252 sous la direction de Ms.zobir dans l'université Blida1, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un rôle sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur le charbon actif commerciale.

3.2. Adsorbats et Adsorbant**-Adsorbats**

L'adsorbats étudiés est Le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentées sur la Figure (3.1) et dans le Tableau (3.1) respectivement.

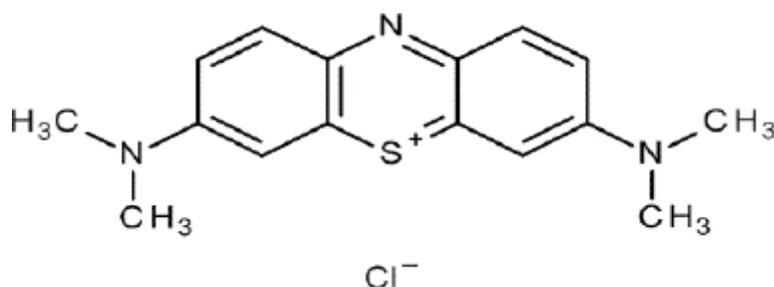


Figure 3.1: Structures chimiques du bleu de méthylène

Tableau 3.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319.86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Très soluble
λ_{max}(nm)	601

-Adsorbant

L'adsorbant utilisé est le charbon actif commercial en grain

3.3 Les produits utilisés

1. Bleu de méthylène.
2. Charbon actif en poudre.
3. Eau distillée.
4. Hydroxyde de sodium (NaOH).
5. Chlorhydrique (HCl).

3.4. Matériel et appareillages**3.4.1. Matériels**

- Fioles jaugées.
- Bêchers.
- Erlenmeyers
- Pipettes graduées.
- Verre de montre.
- Tubes.

3.4.2. Les appareillages*** Spectrophotomètre UV-visible**

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché. Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane de type 0.45 µm. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible. La longueur d'onde maximum d'absorption du BM est 601 nm.



Figure3.2:PhotoduSpectrophotomètreUVvisible

- **pH-mètre:**

Nous utilisons ce dispositif pour mesurer l'acidité de la solution pour confirmer l'effete de ce facteur dans l'étude expérimentale. Les niveaux initiaux de pH ont été fixés suivant les valeurs requises par l'expérience, par l'ajout des quantités adéquates desolutions d'acide chlorhydrique ou de soude. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètrede marque.....



Figure3.2:PhotodupH-mètre

- Balancesanalytiquetype**Figure 3.3:**Photodela balance**3.5. Méthode d'analyse de BM****3.5.1. LaloideBeer–Lambert**

Principe : Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de faire passer de la lumière blanche (toutes les longueurs d'onde) à travers une solution et de mesurer l'intensité de lumière transmise en fonction de la longueur d'onde

Pour une longueur d'onde donnée et une épaisseur de la cuve donnée: Soit l

l'intensité de cette longueur d'onde transmise à travers une solution de concentration

c (en mol/l) dans le spectrophotomètre, I_0 l'intensité de lumière transmise à travers le solvant pur. On définit alors l'absorbance A par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (3.1)$$

Les spectrophotomètres déterminent l'absorbance. Nous allons vérifier la loi de Beer-Lambert disant que l'absorbance est proportionnelle à la concentration du soluté : $A = k \cdot c$ (loi de Beer-Lambert) k est une constante pour une épaisseur de cuve donnée, une longueur d'onde donnée et un soluté donné.

3.5.2. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = (C_0 - C) \cdot V / m \quad (3.2)$$

- q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).
- C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l).
- C : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).
- V : Le volume de la solution (ml).
- m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

3.5.3. Le rendement d'élimination du bleu de méthylène :

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté R et exprimé en pourcentage (%), il est défini par :

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Où :

- ❖ C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).
- ❖ C : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

3.5.4. Préparation des solutions mère de bleu de méthylène :

1. À l'aide d'une balance analytique, on pèse 0,5 g du BM.
2. On met cette quantité de BM dans une fiole jaugée (0,5 litre).
3. On ajoute l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

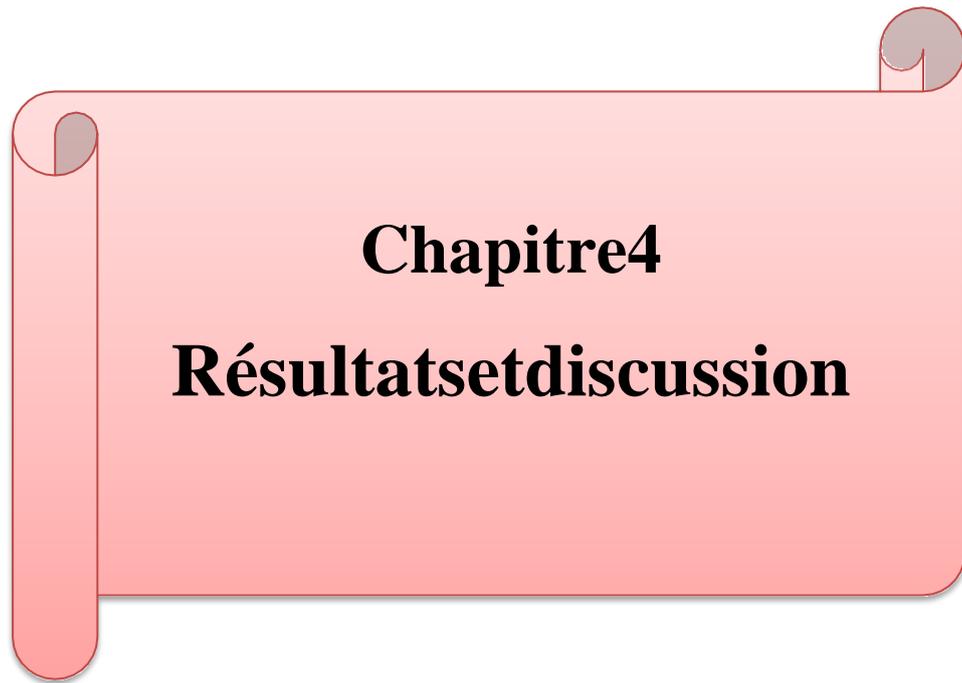
3.5.4. Les expériences et protocole expérimentale

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales de pH et en masse de charbon actif en colorant. Les expériences de l'adsorption ont été réalisées en introduisant une quantité précisément

pesée d'adsorbant dans un volume de 50 ml de solution du colorant bleue

méthylène. Les prélèvements ont été effectués à différents temps. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par filtration sur filtra 45 nm .

L'absorbance de la solution a été mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda = 601\text{nm}$). La concentration en colorant résiduel dans la solution a été calculée à l'aide de la courbe de calibrage.



Chapitre4

Résultatsetdiscussion

Chapitre 4 Résultatsetdiscussion

4.1. ConstructionduplandeBox-Behnkenréalisationdesessais

LesessaisontréalisésconformémentauplandeBox-Behnken. Notreétudes'intéresse aux effets des trois facteurs retenus(tableau 4.1) qui sont le pH, lamasse du charbon actif en mg (m_{CA}) et la concentration du bleu de méthylène enmg/L (C_{BM}) sur le rendement (R%) d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbonactif. On procède à 15 essais, dont trois sont répétés au centre du plan. Les valeursréellesetcodéesdesparamètresétudiessontreprésentésdansletableau.4.2Notre objectifest:

- ✓ Les études quantitatives des facteurs : quantification des influencesprincipalesetdes synergieséventuelles;
 - ✓ Lesétudesquantitativesdelaréponse:modélisationprévisionnelleduphénomène étudié,
 - ✓ L'optimisation:déterminerunouplusieurspointsdefonctionnementoptimaux.
- Oncommencepardéterminerlamatriced'expériencesaveclesréponsesmesurées quiestfourniedansletableau.

Tableau4.1:Domaineexpérimentaldel'ensembledescombinaisonsdesfacteurs étudiés.

Facteurréel	Symbole	Unité	Niveau(-1)	Niveau(0)	Niveau(1)
pH	A		4	6,5	9
m_{CA}	B	mg	10	30	50
$[C_{BM}]$	C	mg/L	5	12,5	20

Tableau4.2:MatriceexpérimentaleduplandeBox-Behnken

Essain ^o	pH (facteur A)	m _{CA} (facteurB)	[C _{BM}] (facteurC)	R %
1	-1	0	1	88.395
2	0	1	-1	94.04
3	1	0	1	89.88
4	0	1	1	91.07
5	0	-1	-1	22.62
6	0	0	0	80.95
7	-1	-1	0	59.048
8	-1	1	0	99.762
9	0	-1	1	6.25
10	0	0	0	80.95
11	0	0	0	80.24
12	1	-1	0	78.808
13	-1	0	-1	88.096
14	1	0	-1	95.84
15	1	1	0	99.762

4.2. Evaluationdelaqualitédumodèleparlesoutilsstatistiques

Le modèle doit être jugé selon les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA)réuni dans letableau 4.3 et le diagnostic des graphes des paramètres du modèlemathématique. Le traitementstatistique des résultats a été effectué à l'aide dulongiciel Design. Expert 13 qui permet l'évaluation des données et la visualisation desrésultatsdansle butde validerlemodèle postule.

Tableau4.3.:Résultatsstatistiques

Source devariati on	Somme descarrés	dl	Carre moyen	F-value	p-value
Modèle	10627,97	12	885,66	5270,77	0,0002
A-mCA	21,29	1	21,29	126,72	0,0078
B-pH	6102,73	1	6102,73	36318,59	<0.0001
C-CBM	93,51	1	93,51	556,49	0,0018
AB	97,61	1	97,61	580,92	0,0017
AC	9,79	1	9,79	58,28	0,0167
BC	44,89	1	44,89	267,15	0,0037
A ²	1528,27	1	1528,27	9095,06	0,0001
B ²	1031,36	1	1031,36	6137,81	0,0002
C ²	407,49	1	407,49	2425,04	0,0004
ABC	0,0000	0			
A ² B	1117,98	1	1117,98	6653,34	0,0002

A ² C	23,39	1	23,39	139,19	0,0071
AB ²	13,86	1	13,86	82,50	0,0119
Erreur pure	0,3361	2	0,1680		
Total	10628,31	14			

4.3. Analyse de la variance ANOVA

Les résultats affichés dans le tableau indiquent que F-value" du modèle testé au seuil de confiance de 95% est égal à 5270.77 et montre que le modèle est significatif. Il y a seulement une chance de 0.02% pour que le modèle puisse se reproduire à cause du bruit [1]. Les valeurs de probabilité inférieures à 0,0500 et la valeur de F supérieures à 1 impliquent que les termes du modèle correspondants sont significatifs (influents) [2]. On conclut donc que A, B, C, AB, AC, BC, A², B², C², A²B, A²C, AB² sont des facteurs influents sur la variation de R %. D'après les résultats obtenus le manque d'ajustement est nul, donc on peut affirmer que le modèle est bien ajusté et représente la variabilité des valeurs mesurées. Le modèle peut être utilisé pour naviguer dans tout l'espace du domaine expérimentale. [3]

4.4. Détermination de la qualité descriptive du modèle par R² et R² Ajusté.

Selon les résultats obtenus par le logiciel, Le coefficient de détermination R² est égal à 1 ce qui signifie que le modèle possède une grande qualité descriptive des variations des réponses mesurées, sa valeur correspond à un modèle prédictif. [4] De même, la valeur 0.9998 du coefficient de détermination ajusté proche de 1 indique aussi que le modèle postulé est valide. [5]

4.5. Analyse graphique:

4.5.1. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées.

La corrélation entre les réponses mesurées, en fonction des réponses estimées peut aussi être illustrée par un tracé graphique. Ceci est donné par la figure 4.1 où on s'aperçoit que les points du graphe sont situés sur une ligne droite, cela témoigne d'un haut degré d'explication du modèle des réponses mesurées.

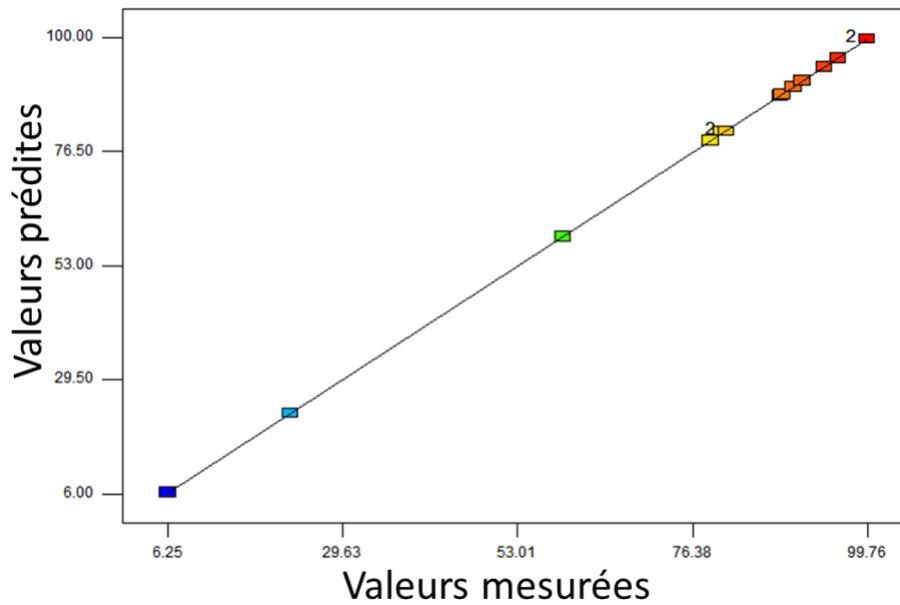


Figure 4.1 : Les valeurs observées en fonction des valeurs prévues
durendementdel'absorption

4.5.2Tracédesrésidusenfonctiondesvaleursprédites

Lebutdecegrapheestdevérifierquelesrésidussontrépartisdemanièreindépendante, de part-et d'autre de la droite d'équation $y=0$ (la moyenne des résidusest nulle). En effet, on remarque que les résidus sont disposés de manière aléatoiresans aucune corrélation avec les valeurs prédites .le modèle est de bonne qualité[6,7]

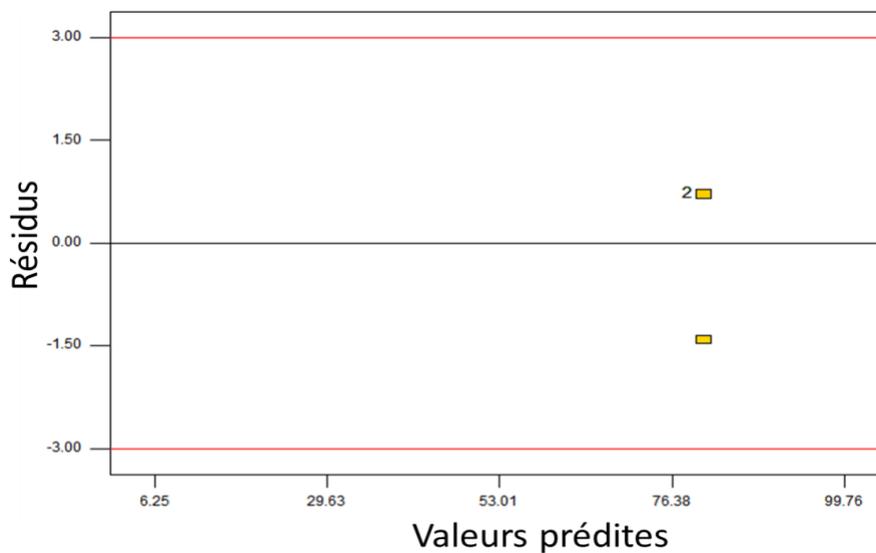


Figure4.2:Graphiquedesrésidus

4.5.3. Equation du Modèle valide

L'équation de régression du modèle retenue s'écrit respectivement en variables codées et réelles comme suit:

$$R\% = 80,71 + 2,31 \times A + 39,06 \times B - 4,84 \times C - 4,94 \times A \times B - 1,56 \times A \times C + 3,35 \times B \times C + 20,34 \times A^2 - 16,71 \times B^2 - 10,51 \times C^2 - 23,64 \times A^2 \times B + 3,42 \times A^2 \times C + 2,63 \times A \times B^2 \quad (4.1)$$

$$R\% = 80,71 + 2,31 \times \text{pH} + 39,06 \times \text{mca} - 4,84 \times \text{cbm} - 4,94 \times \text{pH} \times \text{mca} - 1,56 \times \text{pH} \times \text{cbm} + 3,35 \times \text{mca} \times \text{cbm} + 20,34 \times \text{pH}^2 - 16,71 \times \text{mca}^2 - 10,51 \times \text{cbm}^2 - 23,64 \times \text{pH}^2 \times \text{mca} + 3,42 \times \text{pH}^2 \times \text{cbm} + 2,63 \times \text{pH} \times \text{mca}^2 \quad (4.2)$$

Un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique. Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur. [8]

4.6. Surface de réponses

Une fois le modèle ajusté, on trace les surfaces de réponses pour matérialiser l'évolution de la réponse en fonction de deux facteurs choisis dans l'intervalle de leur variation [-1, 1], le troisième facteur est fixé à sa valeur moyenne [A, B ou C = 0] [9]

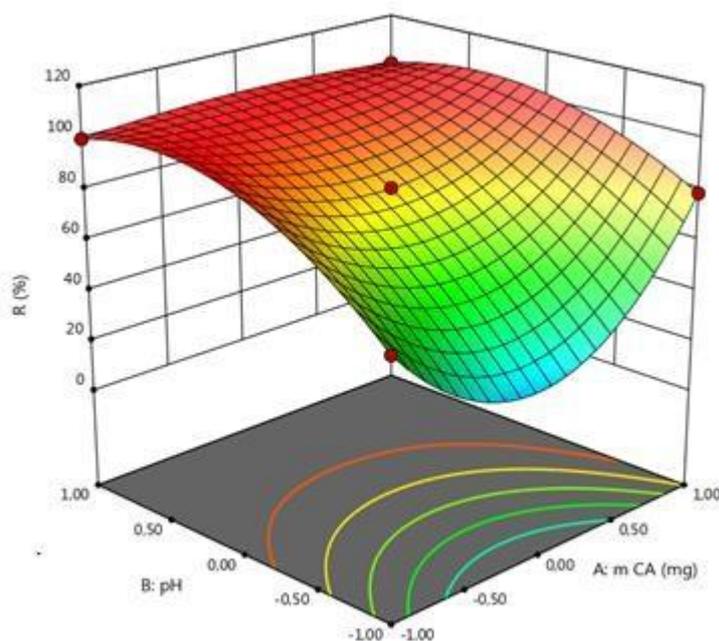


Figure 4.3: Diagramme de surface de réponse pour les effets combinés de la masse de charbon actif et du pH sur le rendement d'adsorption R%

La figure 4.3 représente l'effet associé du pH du milieu avec mca. La zone de surface de réponse en rouge correspondant à des valeurs de pH voisines de 1, délimite la région où l'adsorption atteint des valeurs élevées avec un maximum dépassant 100%. Le pH a tendance à favoriser l'adsorption. Dans cette zone R% change légèrement en fonction de mca. Si le pH diminue, l'influence de mca sur

l'adsorption s'accroît, au fur et à mesure que sa valeur augmente, l'adsorption diminue puis recommence à croître au alentours de C_{BM} proche de zéro.

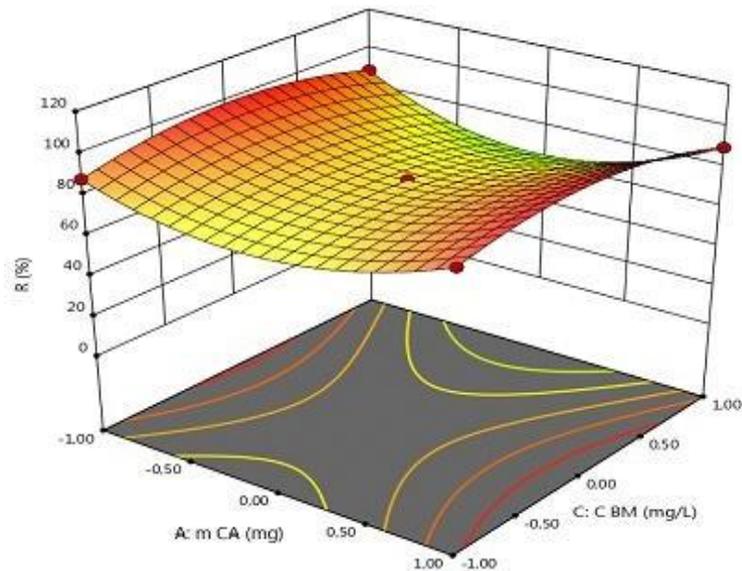


Figure 4.4 : Surface de réponse décrivant l'influence de C_{BM} et m_{CA} sur $R\%$

Le diagramme de la figure 4.4 représente la relation existant entre l'effet du C_{BM} et du m_{CA} sur le degré d'adsorption. Pour favoriser l'adsorption dans le milieu, la valeur de C_{BM} doit être proche des extrémités du domaine d'étude $[-1, 1]$. On peut observer que pour un m_{CA} donné, la variation de C_{BM} dans le domaine d'étude influence légèrement le rendement d'adsorption. En outre, il apparaît que R connaît un accroissement proportionnel à l'accroissement de C_{BM} , puis commence à diminuer quand C_{BM} dépasse une certaine valeur.

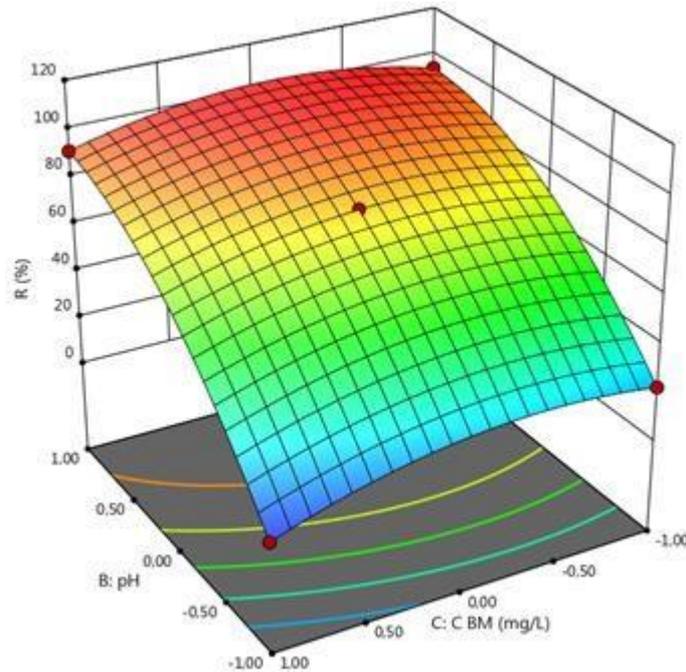


Figure4.5:Surface dereponsesedecrivantl'influencedeCBMetpHsurR%

L'allure du graphe d'interaction de cbm et de pH montre que ce dernier possède une influence majeure sur le rendement d'adsorption. En effet, dans le cas où la valeur de cbm est dans le voisinage de zéro, en prenant par exemple $cbm = 0,1$, l'augmentation du pH de -1 à 1 entraîne l'accroissement du rendement de 25,04 jusqu'à 102,71. L'effet de cbm est de sorte que sa croissance entraîne l'augmentation de R, cependant au-delà d'une certaine valeur sa croissance réduit le pourcentage d'adsorption comme on peut le voir sur la courbe de niveau (figure)

4.7. Contours de niveaux

Les contours de niveaux tracés en 2D avec le modèle ajusté, illustrent l'évolution de la réponse dans un plan horizontal en fonction des niveaux des deux facteurs choisis. Ces graphiques nous procurent l'occasion de déceler l'importance des interactions entre les facteurs d'étude. Lorsque les courbes d'isoréponses sont parallèles, il y a absence d'interactions mutuelles entre les variables d'étude, et cela veut dire qu'un facteur n'interfère pas sur l'influence de l'autre sur la réponse et réciproquement. [10] Les contours elliptiques indiquent une forte interaction entre les facteurs [11]. À l'examen des courbes a, b, c de niveaux, il s'avère l'existence d'une interaction significative entre les différents facteurs sur le rendement d'adsorption.

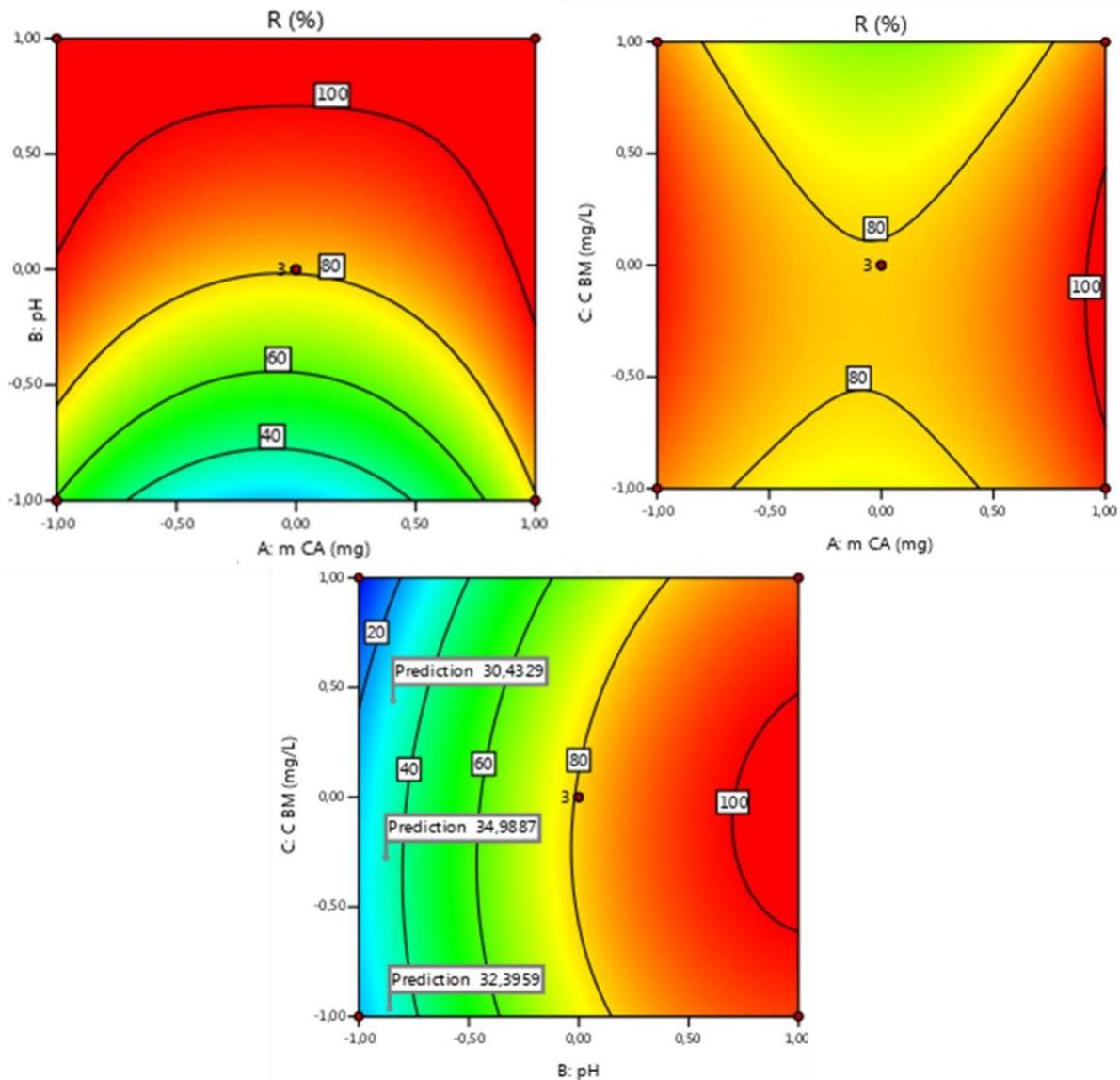


Figure4.5 : Courbes de niveaux du rendement d'adsorption A en fonction de la concentration initiale, B en fonction du pH, C en fonction de la concentration initiale.

4.8. Optimisation des résultats

La fonction de désirabilité notée d qui est disponible dans le logiciel design expert 7 est un outil mathématique permettant l'optimisation des conditions opératoires afin d'atteindre une adsorption maximale. La valeur $d=1$ de la fonction correspond à la valeur désirée du rendement [12]. Le calcul de la fonction de la désirabilité donné par le logiciel suggère que les niveaux des variables qui produisent un rendement optimal de 99,8756 sont les suivants:

- ✓ le niveau le plus haut pour mca ,
- ✓ le niveau 0,51 pour le pH,
- ✓ le niveau -0,77 pour cbm .

4.9. Pointstestparamètresoptimauxetleursvalidations

La validation du modèle se fait en réalisant des tests sous les conditions optimales proposées par le modèle afin de vérifier la prédiction du modèle retenu. [13, 14]. Les erreurs relatives (%), (voir formule) entre la valeur prédite et celles expérimentales ont été calculées et les valeurs trouvées sont inférieures à 5%, ce qui confirme que le modèle est bon [15]. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant:

$$\text{Erreur relative} = (\text{Réponse prédite} - \text{Réponse mesurée}) \times 100 / \text{Réponse}$$

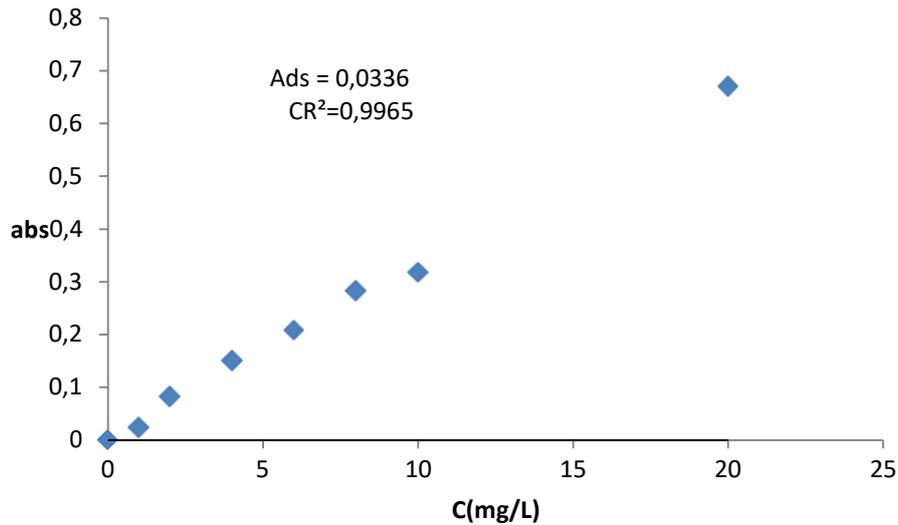
prédite Tableau 4.4: Valeurs prédites et expérimentales pour le point test

Point expérimental	Réponse prédite	Réponses mesurées		
A=1 B=0,51 C=-0,77 M= 0.5	99,8756	Essai ⁰	Valeurs	Erreur relative
		1	96,16 %	3,72%
		2	95,48 %	4,40%
		3	95,57 %	4,31%

4.10. Conclusion

Dans ce travail nous avons mis en œuvre un plan de Box-Behnken, afin de examiner l'influence des trois facteurs sélectionnés qui sont respectivement le pH du milieu, la mca et le cbmsur le taux d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif. Cette technique a permis de réduire le nombre et le coût des essais. Nous avons modélisé la réponse sous forme d'un polynôme en fonction de ces paramètres. D'après les résultats statistiques, le modèle obtenu est significatif, $P < 0,05$ et présente une robuste corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $R^2 = 1$ et R^2 ajusté = 0,9998%. L'allure elliptique des courbes de niveaux identifie l'existence d'une synergie entre les facteurs choisis dans l'évolution de l'adsorption. La région du point optimal pour une valeur élevée de l'adsorption $R =$, est obtenue lorsque les trois facteurs sont fixés aux niveaux suivants.

À partir des absorbances des solutions de BM de concentrations connues, une droite d'étalonnage a été tracée. Le graphe obtenu de la variation de la concentration en fonction de l'absorbance à 601 nm révèle une très bonne linéarité. La figure 4.6 représente la courbe d'étalonnage.



La figure 4.6 représente la courbe d'étalonnage.

Cinétique d'adsorption (temps de contact):

La figure 4.7, représente les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène. D'après cette figure le temps d'équilibre est de 90 minutes.

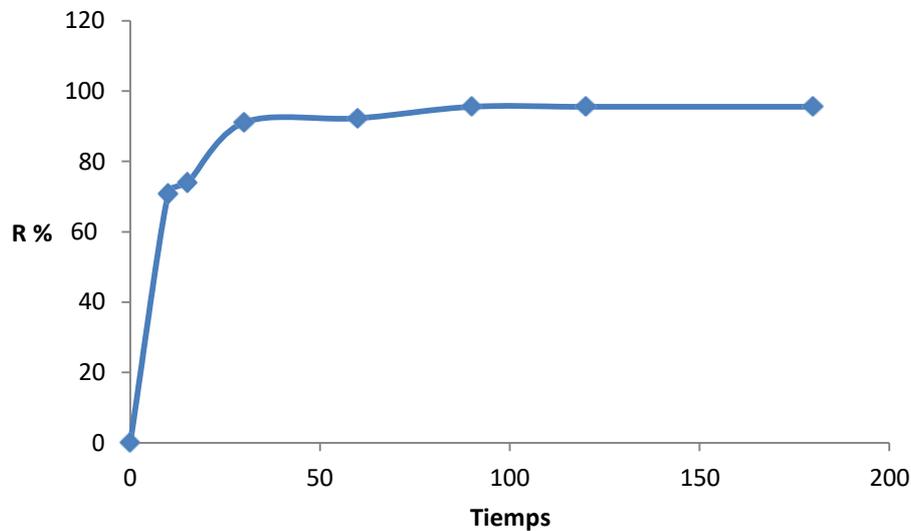


Figure 4.7: Cinétique d'adsorption du BM sur le CA

4.11. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur l'adsorbant charbon actif est faite à l'aide des modèles cinétiques de la réaction de surface. Les modèles cinétiques couramment utilisés pour la réaction de surface sont ceux de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2. Les équations habituellement utilisées sont les suivantes:

Modèle de pseudo-ordre 1 ou modèle de Lagergren: [30]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.3)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.4)$$

q_e : concentration maximale desoluté adsorbée, quand l'équilibre est atteint (correspond à la capacité maximale d'adsorption, q_m (mg g⁻¹); q_t : concentration adsorbée au temps t , correspondant à la capacité apparente d'adsorption, q (mg g⁻¹) k_1 , constante de vitesse de la réaction de pseudo-ordre 1 (min⁻¹). k_1 et q_e sont obtenues en représentant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

Modèle de pseudo-ordre 2 [4]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.6)$$

q_e et k_2 sont obtenues en représentant t/q_t en fonction de t .

Les cinétiques d'adsorption ont été obtenues en étudiant l'adsorption de BM sur le charbon acif, 50 mL une solution de concentration 6,725 mg/L⁻¹ a été utilisée Les essais ont été effectués avec 50 mg d'adsorbant, le pH a une valeur égale à 7,8 ± 0,1. Ces conditions optimales sont déterminées par le plan de Box-Behnken. Les cinétiques d'adsorption sont représentées sur les figures 4.7 et 4.8

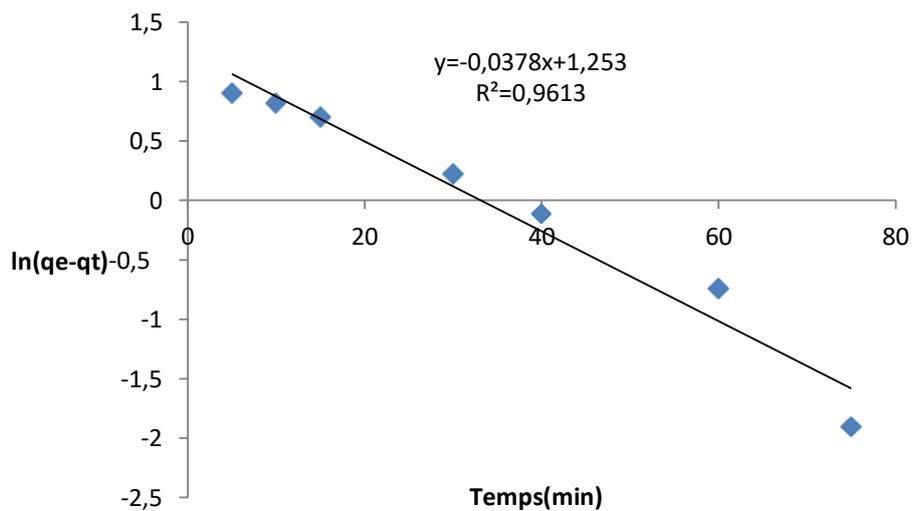


Figure 4.8: Pseudo premier ordre du BM adsorbé par CA (modélisation de cinétique)

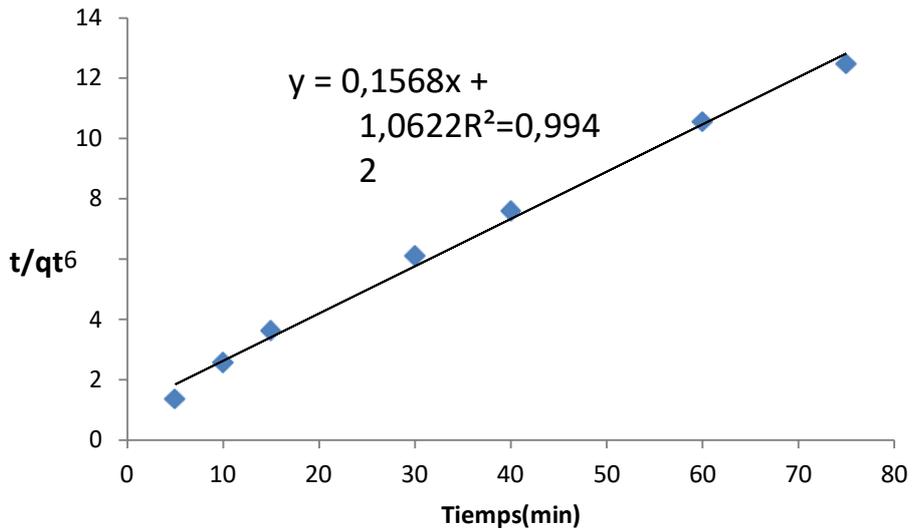


Figure4. 9 :PseudodeuxièmeordreduBMadsorbéeparCA

Les paramètres cinétiques de la réaction de surface de pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre2 sontdonnésdans leTableau4.5.

Tableau 4.5 : Les paramètres cinétiques de la réaction de surface de pseudo-ordre 1etpseudo-ordre2

Lemodèledu pseudo-premierordre	Lemodèle pseudo-secondordre
$K1= 0,0378\text{min}^{-1}$	$K2=38,2914\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
$q_e(\text{mg/g})=3.5008$	$q_e(\text{mg/g})=6,3776$
$R^2=0,9613$	$R^2=0,9942$

La figure 4.7 montre que $\text{Log}(q_e-q_t)$ en fonction du temps est linéaire. On en déduitque la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène surcharbon actifpeut être décriteparunecinétique dupseudopremier-ordre.Lareprésentationlinéaire(Figure 4.8) de t/qt en fonction du temps, les capacités d'adsorption al'équilibre etles coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (Tableau 4.5),montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption dubleu de méthylène sur le charbon actif. En effet, on remarque que les coefficients decorrélation R^2 sont tres proches de 1. D'une manière générale, le modèle de pseudodeuxièmeordrestlemieuxappropriépourdécrire l'adsorptiondeBMsur l'adsorbantCA (coefficientde corrélation R^2 plusélevés)

Isothermesd'adsorptionduBM

Les données de fixations du colorant sur le charbon actif sont traitées selon leséquations linéaires de Langmuir et Freundlich. Le but de cette linéarisation est depouvoirvérifierlemodèleselonlequelsefait l'adsorptionetd'endéduireles

quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en étudiant l'adsorption de BM sur le charbon actif. 50 mL des solutions de concentrations 5 mg/L⁻¹ à 90 mg/L⁻¹ ont été utilisés. Les essais ont été effectués avec 50 mg d'adsorbant, le pH a une valeur égale à 7,8 ± 0,1. Le temps de contact est de 90 min. Ces conditions optimales sont déterminées par le plan de Box-Behnken.

Modélisation de l'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. La figure 4.9 montre que l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif est une isotherme de type I:

L'interprétation classificatrice de ce type d'isotherme est que, si l'on suppose une absorption mono-couche sur une surface homogène et uniforme, l'isotherme de Freundlich s'applique à des adsorptions multi-couche sur des surfaces hétérogènes.

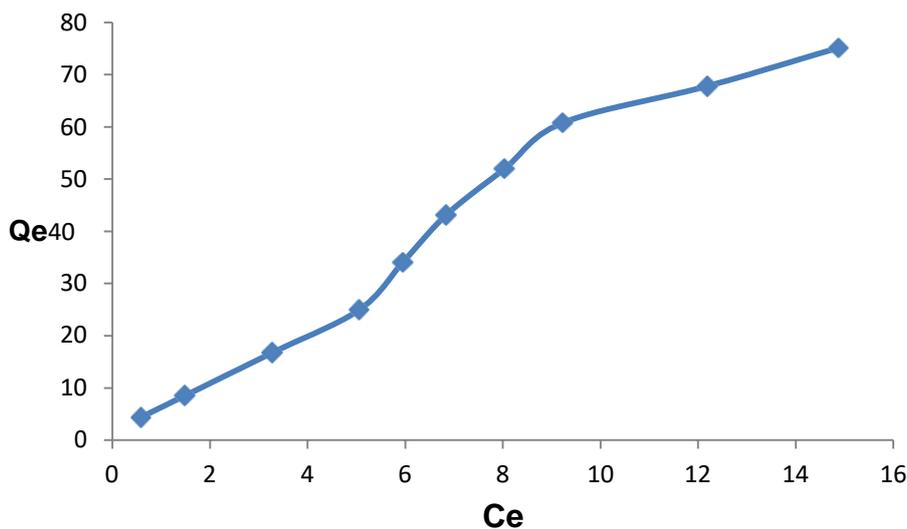


Figure 4.10: L'isotherme d'adsorption du BM sur le CA

Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été utilisé sous sa forme linéaire donnée par l'équation ci-dessous:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4.7)$$

Avec : Q_e: quantité du soluté fixée par unité de masse de l'adsorbant (capacité apparente d'adsorption) ; Q_m : quantité maximale du soluté fixée par unité de masse d'adsorbant. En portant 1/Q_e en fonction de 1/C_e, cette équation permet de calculer

lesparamètres Q_m et K_L , à partir del'ordonnée à l'origine et delapente, respectivement.

Lemodèle de Freundlich

L'équation linéaire de Freundlich a été utilisée:

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (4.8)$$

Q_e et C_e sont les concentrations du soluté dans le complexe solide et en solution, respectivement ; K_F constante de Freundlich, une constante qui est relative à la capacité d'adsorption ; c'est donc la capacité d'adsorption lorsque la concentration à l'équilibre est unitaire.

La constante adimensionnelle n est en rapport avec l'intensité d'adsorption. En portant $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ Cette équation permet de calculer les paramètres K_F et $1/n$ à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

Les isothermes obtenues sont reprises sur la Figure 4.10 et 4.11. Les paramètres de Langmuir et Freundlich calculés sont consignés dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Les paramètres de Langmuir et Freundlich

Modèle de Langmuir	Modèle de Freundlich.
$Q_m = 126,582 \text{ mg.g}^{-1}$	$1/n = 0,9457$
$K_L = 0,058 \text{ L.mg}^{-1}$	$K_f = 0,8036 \text{ mg.g}^{-1}$
$R^2 = 0,9837$	$R^2 = 0,9837$

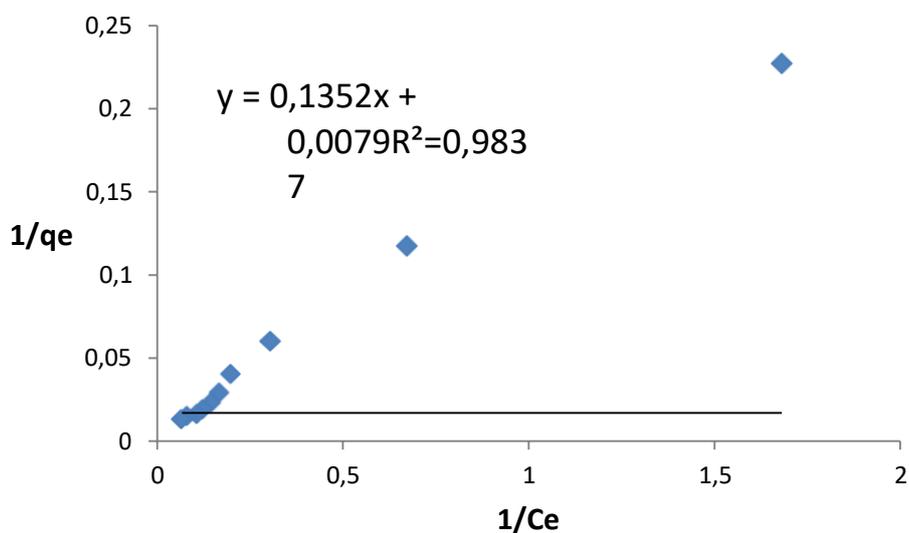


Figure 4.11: Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le CA. Modèle de Langmuir.

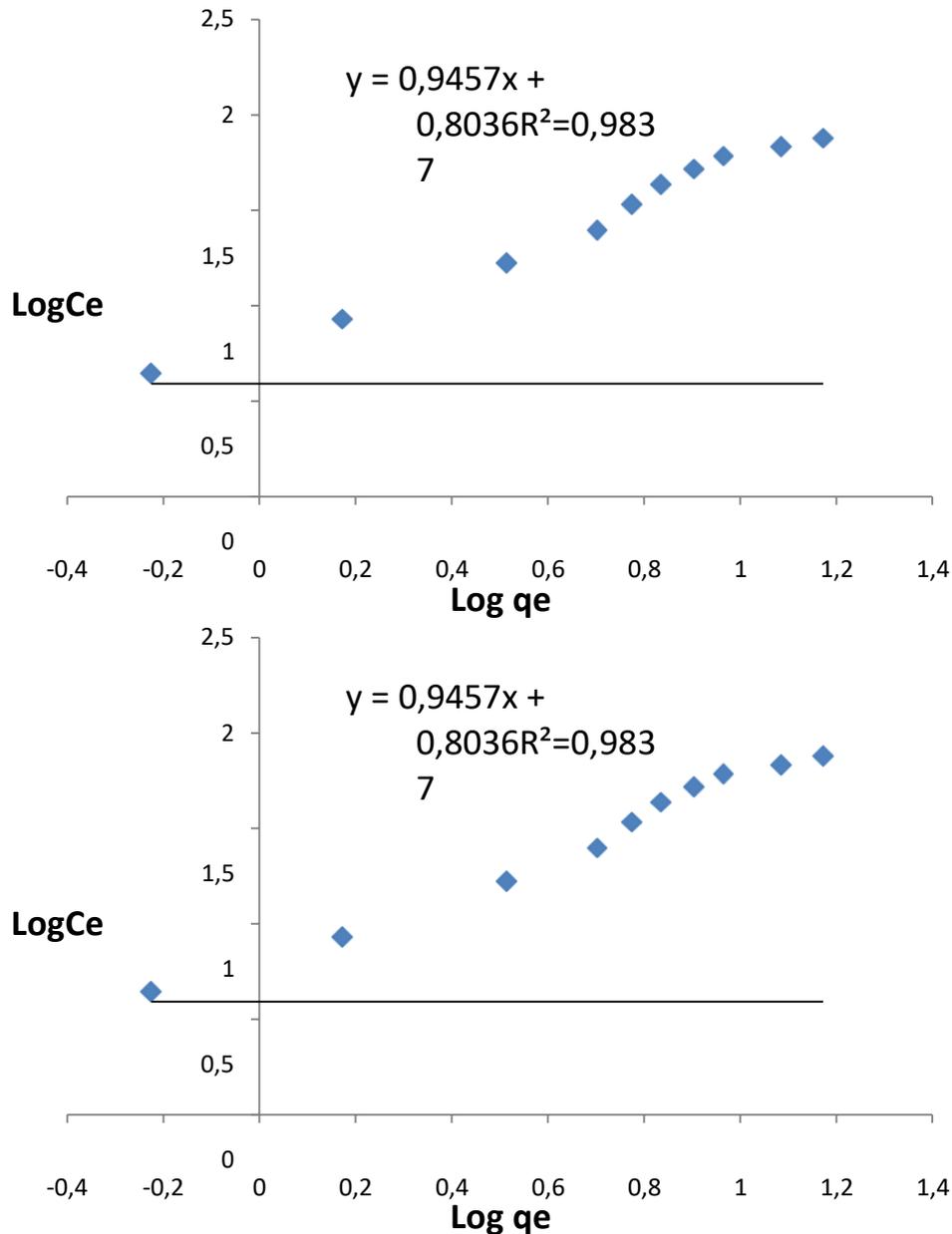
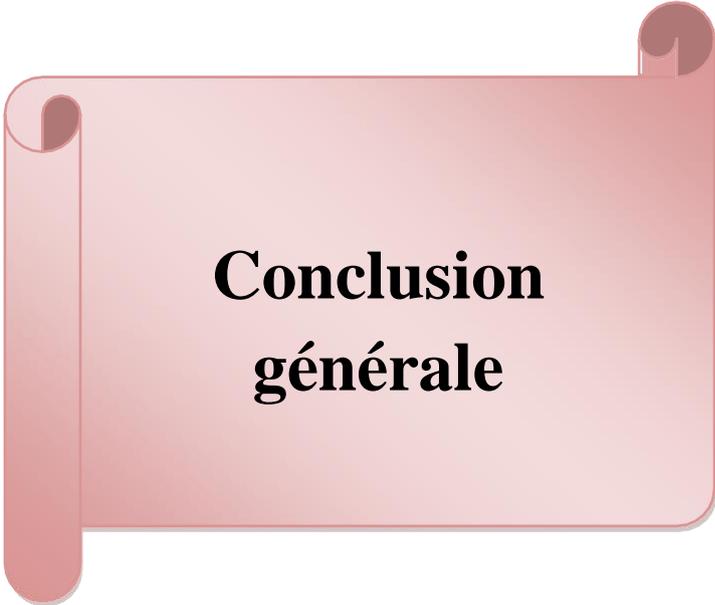


Figure 4.12: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le CA Modèle de Freundlich.

Les coefficients de corrélation repris dans le Tableau 4.6 indiquent que le système CA-BM peut être décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich ; Pour choisir l'isothermes'appliquant le mieux à la situation étudiée, il est courant que les expérimentateurs se basent sur la meilleure corrélation entre la loi et les données, (coefficient de corrélation R^2 plus élevés), cependant les deux modèles de Langmuir et de Freundlich ont un coefficient de corrélation R^2 identique donc on choisit le modèle d'après l'allure de l'isotherme qui correspond à l'isotherme de Langmuir



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'optimisation d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur le charbon actif. La partie expérimentale a englobé deux parties; la première partie a été consacrée à l'utilisation de la méthode des plans d'expériences pour modéliser et optimiser l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif. Dans la seconde partie, on présente tous les résultats issus des essais de l'adsorption de colorants sur le charbon actif ainsi que leurs interprétations.

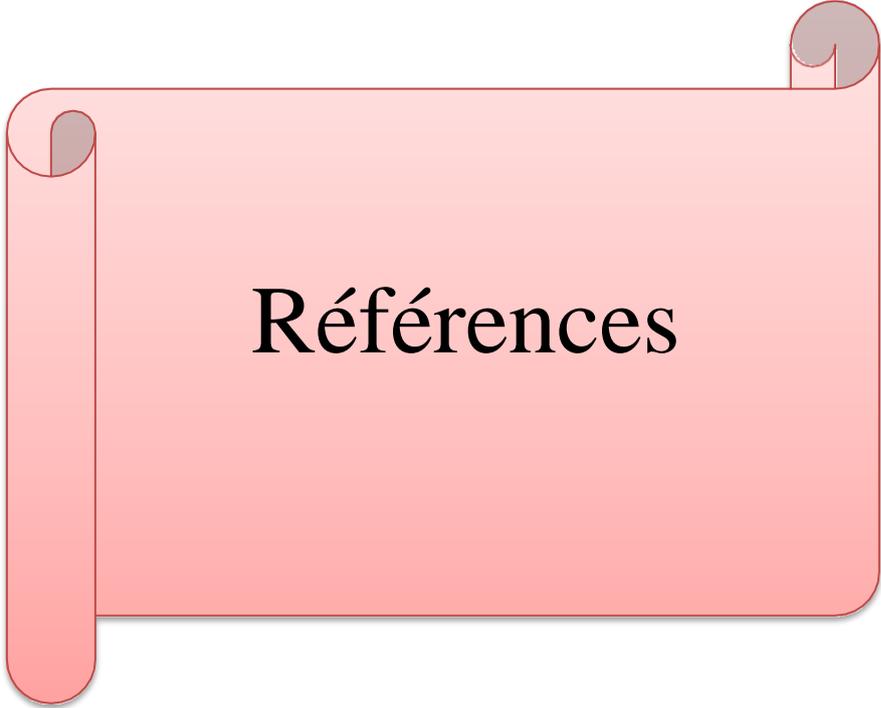
Au cours de ce travail, la méthode des plans d'expériences a été appliquée pour déterminer l'influence des paramètres tels que: le pH du milieu, la concentration de l'adsorbant et la concentration de BM sur le rendement de l'adsorption.

Nous avons ainsi développé une analyse quantitative (RSM) s'appuyant sur la construction et l'analyse des surfaces de réponses. Nous avons adopté un plan de Box-Behnken, basé sur un modèle cubique. Le pourcentage du rendement a été ainsi modélisé en fonction de ces trois facteurs. D'après les analyses statistiques, le modèle obtenu est significatif, et il y'a une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $R^2=1$ et $R^2_{ajus}=0.9998$

La détermination des conditions optimales, a permis de trouver la valeur optimale de la réponse, $R=99,8756\%$. Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : $pH=7,775$, $[BM]=6,725\text{mg/L}$, $mCA=50\text{mg}$.

Les deux modèles de Langmuir et de Freundlich ont un coefficient de corrélation R^2 identique donc on choisit le modèle d'après l'allure de l'isotherme qui est décrite par l'isotherme de Langmuir ce qui suppose une adsorption en monocouche, absence d'interactions entre les molécules adsorbées et celles encore au cœur de la solution.

L'adsorption de BM sur le CA est mieux décrite par le modèle de Langmuir qui donne des coefficients R^2 proches de 1 ; Le modèle de pseudo-ordre 1 décrit mieux l'adsorption de BM sur le BCM. D'une manière générale, le modèle de pseudo-deuxième ordre est le mieux approprié pour décrire l'adsorption de BM sur l'adsorbant CA (coefficient de corrélation R^2 plus élevé).



Références

Références

[1] Wafia,B ,Samir, D.” Étude expérimentale et modélisation mathématique de l'extrait d'origanum glandulosum comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide", Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism. V.5,(2022),822-835.

[2] “Ladjal O ,Abdennour M B . “Optimisation du pH, dose et température paramètres d'adsorption par un modèle avec le plan de box-behnken””, Master, Université Abdel Hamid Ibn Badis,(2021),49p.

[3] Tarek, G. Mohamed Elhadi, M, ” Extraction de l'huile essentielle de l'espèce végétale le hertiacheirifolia. Par hydrodistillation: Caractérisation physico-chimique et modélisation paramétriques””, Master, Université Larbi benm'hidi Oumelbouaghi. Faculté des sciences et des sciences appliquées,(2018),81p .

[4] Mohamed, L, “Granulats à base de boues de phosphates : Transformations thermiques, propriétés physiques et applications” Doctorat Chimie des Matériaux et environnement. Sciences des Matériaux, Université Cadi Ayyad ,(2015),111p.

[5] Khaled K, “Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses””, Doctorat Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes, Université de Limoges,(2011),205p.

[6] Syphax ,O, ” Modélisation de la prime pure de la garantie Vol/Incendie d'un contrat d'assurance automobile””, Master d'actariat, Université Paris Dauphine, 113p.

[7] Goupy, J. “Plans d'expériences pour surfaces de réponse””, Edition Dunod, (1999),409p.

[8] Alahiane S, Qourzal A ,Sennaoui El Ouardi M, Assabbane A, “Modélisation et optimisation de la photoélimination du rouge réactif 120 en milieu aqueux en présence de TiO2 supporté (Experimental design for the optimization and modeling of the photoelimination of reactive red 120 from aqueous solution by supported TiO2)”, Journal of materials and environmental science, V7 ,n°2,(2016),638-647.

Références

- [9] Peng X, Yang G, Shi Y, Zhou Y, Zhang M, Li S, "Box–Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxyl pectin", *Scientific Reports*, V10, n°1, (2020), 3539.
- [10] Loubna E, "Optimisation du test de dissolution a l'aide de la methodologie des plans d'expériences cas de l'amlodipine comprimés", *Doctorat, Universite mohammed V*, (2010), 135p.
- [11] Scheherazed D-D, "Production et caractérisation de l'amylopullulanase de la levure *Clavisporalutitaniae* ABS7 isolée de blé cultivé et stocké en zones arides", *Doctorat, Université de technologie de Compiegne*, (2016), 211p.
- [12] S. Marouane, R. Saïle, M.A. Ech-Cherif El Kettani, "Les outils qualité au service de la recherche: L'optimisation du procédé de valorisation de la biomasse par les plans d'expériences", *Journal of Materials and Environmental Sciences*, V7, no1, (2016), 105-112.
- [13] Ahmad A, Rehman M U, Farooq W A, A. El, Hamed, A. A Fahad, N. M Saleh, M. A Hossam, M. M Tahir and Ahmad P, "Box–Behnken Response Surface Design of Polysaccharide Extraction from *Rhododendron arboreum* and the Evaluation of Its Antioxidant Potential", *Molecules*, V25, n°17, (2020), 3835.
- [14] Tayeb, A M, Tony, M A, Mansour, S A, "Application of Box–Behnken factorial design for parameters optimization of basic dye removal using nano-hematite photo-Fenton tool", *Applied Water Science*, V8, n°5, (2018), 138.
- [15] Meka, V, S, Nali S R, Songa A, S, Battu J, R, Venkata, R, M, K, "Statistical design and evaluation of a propranolol HCl gastric floating tablet", *Acta Pharmaceutica Sinica B*, V2, n°1, (2012), 60–69
- [16] (Dipa Ghosh, Krishna ;2002) Adsorption of methylene blue on kaolinite *Applied Clay Science* 20(2002) 295– 300
- [17] G. Atun, G. Hisarli, W.S. Sheldrick, M. Muhler, J. Colloid Interface Sci. 261 (1) (2003) 32–39.
- [18] (B. Mansour et P ..;1997) on pyrophyllite from aqueous solutions *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 53–60
- [19] G. Annadurai, R. Juang, D. Lee, Use of cellulose-based wastes for

Références

- adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 92 (3)(2002) 274.
- [20] Y. Lin, H. Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their Application in wastewater discoloration, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54(2002) 167–174.
- [21] D. Mohan, K.P. Singh, G. Singh, K. Kumar, Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3688–3695. *Sci.* 13 (1998) 13–20.
- [22] Roulia M. et A.A. Vassiliadis (2005). Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [23] Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 111-119.
- [24] Tahir S.S. et Naseem Rauf (2006). Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere.* 63, 1842-1848.
- [25] Tsai W.T., H.C. Hsu, T.Yi Su, K.Yu Lin, C. Ming Lin et T.H. Dai (2007). The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J. Hazard. Mater.*, 147, 1056-1062.
- [26] Tsai W.T., Y.M. Chang, C.W. Lai et C.C. Lo (2005). Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Appl. Clay Sci.*, 29, 149-154.
- [27] Weng C.H. et Y.F. Pan, (2007). Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J. Hazard. Mater.*, 144, 355-362.
- [28] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525-531.
- [29] Karagozoglu B., M. Tasdemir, E. Demirbas et M. Koby (2007). The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, flyash and apricot shell activated carbon : Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 147, 297-306.
- [30] Önal Y., C. Akmil-Basar et Ç. Sarici-Özdemir (2007). Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 146, 194-203.
- [31] PanneerSelvam P., S. Preethi, P. Basakaralingam, N. Thinakaran, A.

Références

- [32] Sivasamy et S. Sivanesan (2008). Removal of Rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *J. Hazard. Mater.*, 155, 39-44.