REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

Filière : Génie des procédés de l'environnement

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par

> Zouaoui Aimen

Intitulé

Elimination du rouge de Congo par adsorption sur le Charbon Actif

Soutenu le : 23/06/2024

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
Mr. Abdelkader Dilmi	MCB	Président	Univ-BBA
Mr. Abdelfateh Benmakhlouf	MCB	Encadreur	Univ-BBA
Mr. Houseme eddine Karce	<i>MCB</i>	Co-Encadreur	Univ-BBA
Mr. Ahmed Bahloul	Prof	Examinateur	Univ-BBA

Année Universitaire 2023/2024

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui ont toujours été là pour moi par leurs encouragement et leurs amour.

A ma belle mère et mes sœurs de cœur

A Toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé et dont je n'ai pas cité le nom.

A mes chers encadreurs : Benmakhlouf Abdelfateh et Karce Houssame Eddine

Remerciement

Le grand merci à mon encadreur **Dr. Benmakhlouf Abdelfateh** pour sa gentillesse et ses idées et ses nombreux conseils ainsi que pour son aide qui a permis d'arriver à ces résultats. Je le remercie de m'avoir fait confiance d'accomplir ce travail.

Je remercie également **Dr. Karce Houssam Eddine** pour le suivi continuel tout le long de la réalisation de ce mémoire, il n'a pas cessé de me donner des conseils et remarques intéressantes.

Je remercie les membres de jury: Mr. Dilmi Abdelkader et Mr. Bahloul Ahmed qui ont accepté de juger ce modeste travail, je tiens avec plaisir leurs remarques et conseils.

Sans oublier toutes les personnes qui m'ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire.

Résumé

La pollution de l'eau par les colorants n'est jamais évitable, elle a des effets dangereux sur les êtres vivants. Dans ce mémoire nous avons simulé et étudier l'influence de trois facteurs sur l'adsorption du rouge de congo sur le charbon actif, cette étude est basée sur le formalisme des plans d'expérience, plus précisément, le plan de Behnken à trois facteurs, et par cette étude, nous avons trouvé que la température a la plus grande influence sur la réponse, son augmentation influe négativement sur l'adsorption. La classification de notre isotherme d'adsorption est de type L, montrant une grande affinité entre le colorant examiné et le charbon actif défini par une capacité maximale d'adsorption de 262.59 mg/g.

Polluant, colorant, R.C, charbon actif, plan Behnken

Summary

Water pollution by dyes can never be avoided; it has dangerous effects on living beings. In this thesis we simulated and studied the influence of three factors on the adsorption of Congo red on activated carbon, this study is based on the formalism of experimental designs, more precisely, the Box- Behnken plan with three factors, and through this study, we found that temperature has the greatest influence on the response, its increase negatively influences adsorption. The classification of our adsorption isotherm is type L, showing a high affinity between the dye examined and activated carbon defined by a maximum adsorption capacity of 262.59 mg/g.

Polluant, dye, R.C, active charbon, Behnken plan

لنحص

لا يمكن أبداً تجنب تلوث المياه بالأصباغ؛ فلها آثار خطيرة على الكائنات الحية قمنا في هذه الأطروحة بمحاكاة ودراسة تأثير ثلاثة عوامل على امتزاز أحمر الكونغو على الكربون المنشط، اعتمدت هذه الدراسة على شكلية التصاميم التجريبية، وبشكل أدق، خطة بهنكن ذات العوامل الثلاثة، ومن خلال هذه الدراسة وجدنا أن درجة الحرارة لها التأثير الأكبر على الاستجابة، فإن زيادتها تؤثر سلباً على الامتزاز تصنيف الأيسوثرم الخاص بنا هو النوع L ، مما يُظهر تقاربًا عاليًا بين الصبغة التي تم فحصها والكربون المنشط المحدد بقدرة امتصاص قصوى تبلغ 262.59 مغ / غ .

ملوث، صبغ، R.C، کربون نشط، خطة بهنکین

Sommaire

Introduction	1
I.1. Pollution de l'eau	2
I.1.1. Introduction	2
I.1.2. Sources de la pollution des eaux	2
I.1.2.1. Sources Anthropiques (D'origine Humaine)	2
I.1.2.2. Sources naturelles	3
I.1.3. Types de polluants	4
I.2. Colorants	5
I.2.1. Classification des colorants	5
I.2.2. Utilisation et application des colorants	6
I.2.3. Impacts des rejets colorés	7
I.2.3.1. Pollution des eaux	7
I.2.3.2. Toxicité des colorants	7
I.2.4. Procédés d'épuration des rejets colorés	8
I.2.5. Rouge Congo	9
I.2.5.1. Structure du Rouge Congo	10
I.2.5.2. Propriétés physiques et chimiques du Rouge Congo	10
I.3. Adsorption	11
I.3.1. Définition	11
I.3.2. Les types d'adsorption	11
I.3.2.1. Adsorption physique	11
I.3.2.2. Adsorption chimique	11
I.3.3. Paramètres de l'adsorption	13
I.3.4. Cinétique d'adsorption	14
I.3.4.1. Isothermes d'adsorption	14
I.3.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	16
I.3.5. Charbons actifs	18
I.3.6. Structure et forme du charbon actif	19
I.3.7. Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux	20
II 1 Introduction	21

II.2. N	Matériels, Produits et Méthodes	21
II.2.1.	Matériels	21
	.1.1. Principe de la mesure, caractéristique principale	
II.2.	.1.2. Produits	23
II.3. A	Application d'adsorption	23
II.3.1.	Préparation des solutions mère du rouge congo	23
II.3.2.	Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible	23
II.3.3.	Etalonnage de solution	24
II.3.4.	Influence des paramètres sur l'adsorption	24
II.3.5.	Cinétique d'adsorption (temps de contact)	25
II.3.6.	Isotherme d'adsorption	25
II.4. P	lan d'expérience	25
II.4.1.	Facteurs et domaine d'étude	26
II.4.2.	Plans de Box-Behnken	27
II.4.3.	Propriétés des plans de Box-Behnken.	29
II.4.4.	Modèle mathématique postulé	29
III.1.	Application du plan d'expériences	30
III.1.1.	Choix des facteurs	30
III.1.2.	Modélisation.	30
III.1.3.	Evaluation de l'adéquation du modèle statistique	32
III.1.4.	Diagrammes des effets principaux	34
III.1.5.	Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption	35
III.1.6.	Graphiques de contours	36
III.1.7.	Optimisation des paramètres qui minimise la réponse	40
III.1.8.	Isotherme d'adsorption et modélisation des résultats	40
III.1.9.	Effet de temps de contact	42
III.1.10.	Modélisation de la cinétique d'adsorptionion générale	

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Impacts des eaux polluées	4
Tableau I- 2 : Classification des colorants [5, 8]	5
Tableau I- 3 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des	
avantages et des inconvénients [17]	8
Tableau I- 4 : Propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo	10
Tableau I-5: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13]	
Tableau I- 6 : Principales caractéristiques du charbon activé [28]	
Tableau I- 7: Différentes formes du charbon actif [29]	
Tableau II- 1: Matrice d'expérience de Box-Behnken pour 3 facteurs	28
ZWOODW ZZ ZV ZYMOOD W CAPCACACO W ZOA ZYMOOD POWE C ANTONIO	0
Tableau III- 1 : Facteurs choisis pour l'expérience	30
Tableau III- 2 : Essais et réponses du plan box-Behnken	
Tableau III- 3: paramètre d'optimisation	
Tableau III- 4 : Etude de l'isotherme	
Tableau III- 5 : Résultats de la modélisation	43
Liste des figures	
Figure I- 1 : Types de colorants [13]	6
Figure I- 2: Structure de Rouge Congo (formule chimique : C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂) [19]	
Figure I- 3: Adsorption physique et chimique [22, 25]	
Figure I- 4: Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire	
Figure I- 5 : Classification des isothermes selon B.E.T.	
Figure I- 6: Structure du charbon actif [22]	
inguie i v i beruccure uu chur bon uccii [22]	17
Figure II- 1 : Photo de spectroscopie UV	21
Figure II-2: Photo de Bain marie	
Figure II- 3 : Photo d'agitateur	
Figure II - 4 : Photo d'une balance électrique	
Figure II - 5 : Courbe d'étalonnage	
Figure II- 6 : schéma plusieurs entrées et une seule sortie	
Figure II- 7: (a) Domaine d'un facteur, (b) Domaine d'étude pour deux facteurs [30]	
Figure II- 8: Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.	
rigure 11- 6. mustration du plan de Dox-Dennken pour trois facteurs.	20
Figure III- 1 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions	32
Figure III- 2 : Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite	
Figure III- 3: Diagramme de dispersion des résidus	
Figure III- 4: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption du RC sur charbon actif	
Figure III- 6: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption	
Figure III- 7: Diagrammes de contours pour l'adsorption	
Figure III- 8: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption	
Figure III- 9: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption	
Figure III- 9: Diagrammes de surface pour l'adsorption	→∪
Freundlich	/11
Figure III- 11: Effet de temps de contact	
Figure III- 12: Fit par les modèles pseudo premier et secon ordre	
FIGURE 111: 14. FIL DAL LES HIQUEIES DSEHOU DI CHIEC EL SECON DEUTE	+.1

Liste des abréviations

PE: plan d'expériences

R C : rouge de congo

Introduction générale

Les rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. [1]

Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage. [2]

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, c'est l'une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

Ce travail a pour but d'étudier une méthode pratique et économique pour l'enlèvement du colorant Rouge de Congo (RC) de l'eau par adsorption sur charbon actif.

Des études sur l'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, le pH et la température.

Nous avons utilisé la méthode des plans d'expérience dite box Behnken à trois facteurs, c'est une méthode très utilisée en simulation des données expérimentales et pour l'optimisation des facteurs.

Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant, nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Pour ce faire, ce manuscrit comporte trois chapitres :

Dans la première partie, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur la pollution des eaux, les colorants et la technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment l'adsorption.

La deuxième partie représente le protocole expérimental et un bref rappel de la méthode des plans d'expérience

Dans le dernier chapitre, nous avons exposé nos résultats trouvées dans des tableaux, des figures, avec des interprétations afin de justifier ces données et ces modèles trouvés.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I.1. Pollution de l'eau

I.1.1. Introduction

La pollution se caractérise par la dégradation d'un environnement due à l'introduction d'un polluant, qu'il s'agisse d'une substance chimique, génétique ou énergétique. Cette pollution est due principalement aux activités humaines, mais peut être aussi due aux causes naturelles telles que les volcans, les orages et les tremblements de terre. Par conséquent, on peut définir un polluant comme un ensemble de contaminants d'origine chimique ou biologique, ou d'autre source conduisant à une altération ou une dégradation de son environnement. De nombreuses études ont mis en évidence la présence de substances émergentes dans l'environnement [3, 4]. Elles peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle.

I.1.2. Sources de la pollution des eaux

La pollution de l'eau est l'une des préoccupations environnementales les plus pressantes dans notre vie. Elle résulte de la contamination des masses d'eau - rivières, lacs, océans...par des substances nocives provenant de diverses sources. Cette pollution conduit à la modification des caractéristiques naturelles de l'eau (physiques, chimiques, biologiques...)[5, 6]

Les principales sources de pollution de l'eau sont classées en deux grandes familles : D'origine humaine ou d'origine naturelle.

I.1.2.1.Sources anthropiques (d'origine humaine)

a- Déchets domestiques et urbains

Les eaux usées domestiques contiennent une variété de polluants, dont les détergents, les produits de nettoyage, les médicaments et les microplastiques. On cite comme sources non industrielles de polluants des eaux [4]

- Logements.
- Établissements commerciaux.
- Institutions (écoles, hôpitaux, prisons, etc....).
- Opérations gouvernementales.

b- Sources industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques, leurs caractéristiques variant d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, elles peuvent contenir des substances dangereuses, tels que les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium), les solvants, et les acides, directement dans les cours d'eau [7, 8].

c- Agriculture

L'agriculture est responsable de la pollution diffuse. Les eaux usées agricoles peuvent être d'origine animale ou végétale ou à partir d'un nutriment, d'un engrais, d'un pesticide ou d'une source d'herbicide, elles peuvent être emportées par les eaux de ruissellement vers les rivières et les lacs.

d- Les eaux pluviales ou de ruissellement [8]

Elles peuvent être à l'origine de pollutions importantes notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, de résidus déposés sur les toitures et les voiries (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux...). Dans la majorité des cas, les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques.

I.1.2.2.Sources naturelles

a- Activité volcanique

Les éruptions volcaniques émettent des cendres et des gaz dissous qui peuvent contaminer les sources d'eau. Les cendres volcaniques, riches en minéraux et en substances toxiques, peuvent se déposer dans les réservoirs d'eau et affecter leur qualité.

b- Incendies de forêts naturels

Les incendies de forêts, qu'ils soient naturels ou causés par l'homme, libèrent des particules fines et des gaz toxiques qui peuvent être transportés par l'eau de pluie vers les cours d'eau, affectant ainsi la qualité de l'eau.

c- Phénomènes atmosphériques et décomposition de matière organique

Les précipitations acides, résultant des émissions de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote dans l'atmosphère, peuvent acidifier les cours d'eau et les lacs. Les dépôts secs de particules atmosphériques peuvent également contribuer à la pollution chimique des eaux, d'autres part, la décomposition naturelle de végétaux et d'animaux produit des nutriments tels que

l'azote et le phosphore. Lorsque ces nutriments sont en excès, ils peuvent provoquer une eutrophisation des masses d'eau, perturbant ainsi l'équilibre écologique.

La pollution de l'eau a des impacts environnementaux et sanitaires significatifs, on va présenter dans ce tableau les impacts majeurs causés par ce type de pollution :

Tableau I-1: Impacts des eaux polluées

Type d'impact	Exemple	
Écosystème aquatique	les métaux lourds et les produits chimiques toxiques, provoquer des mutations, des maladies et parfois la mort chez les espèces aquatiques.	
Santé Humaine La présence de contaminants dans l'eau potable provoquer des maladies graves, telles que des infection gastro-intestinales, des maladies neurologiques et cancers.		
La pollution affecte la pêche, et l'agriculture, entraîne pertes financières considérables. Les coûts de traiten l'eau pour la rendre potable augmentent également à dégradation de la qualité de l'eau.		

I.1.3. Types de polluants

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes les principaux polluants aquatiques sont :

- 1-Métaux lourds
- 2-Produits pharmaceutiques
- 3-Fluorure
- 4-Arsenic
- 5-Polluants émergents
- 6-Les colorants

I.2. Colorants

Un colorant est une matière qui dispose de deux propriétés particulières : la couleur et la facilité à être fixé sur un support tel qu'un textile. C'est un composé chimique, coloré, naturel, organique ou synthétique, il est soluble dans l'eau ou dans les solvants. Les colorants ont un succès suite à leur gamme de couleurs et à la bonne teneur en application [9,10]

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [11]:

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I.2.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [8, 12]:

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. Si classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture et sur la nature de sa fixation.

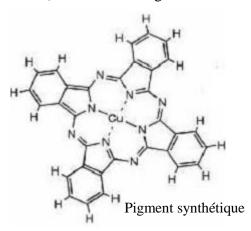
Tableau I-2: Classification des colorants [5, 8].

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthènes	Les colorants directs
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

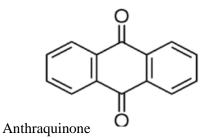
Dans la figure suivante, on présente la structure chimique de quelques exemples types de colorants :

a) - Colorants azoïques

c) - colorants indigoïdes



e) - Les phtalocyanines



b)- Colorants anthraquinoniques

d) - colorants xanthènes

Ortho nitrophénol

f) - colorants nitrés et nitrosés

Figure I-1: Types de colorants [13]

I.2.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [14] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).

- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.2.3. Impacts des rejets colorés

I.2.3.1.Pollution des eaux

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraine des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître une pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [15].

I.2.3.2. Toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [8].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie [10]. Les groupements cancérogènes, sou forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

Mais Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières,

peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes 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 [16].

I.2.4. Procédés d'épuration des rejets colorés

De nombreuses industries (textiles, papeteries, agroalimentaire, plastique,) sont de grands consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques, généralement synthétiques et toxiques, pour colorer leurs produits. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants.

En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer un facteur de risque pour notre santé et des nuisances pour notre environnement.

C'est pour cette raison qu'il est primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Le **Tableau I- 3**, ci-dessous, regroupes les avantages et les inconvénients de certains procédés utilisés dans le traitement des rejets colorés.

Tableau I- 3: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [17].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/	Alun, Chaux,	Équipement simple	Formation de boues
Floculation	FeCl ₃ ,	Décoloration relativement	Adjonction de produits chimiques
	Polyélectrolytes	rapide	nécessaire
		• Réduction significative de la	Fonctionnement onéreux
		DCO	Coagulants non réutilisables
			Réduction spécifique de la couleur
			• Peu d'informations sur la réduction
			de DBO et DCO
Filtration	Osmose inverse,	•Utilisation simple et rapide	• Encrassement rapide des
sur	Nanofilration,	• Pas d'addition de produits	membranes
membranes	Microfiltration,	chimiques	Pré et post traitements nécessaires
	Ultrafiltration.	• Faible consommation	
		énergétique	
		Réduction de la couleur	
		Grands volumes traités	
		Investissement important	
		•Sélectif	
Adsorption	Carbone activé,	• Réduction efficace de la	Régénération des adsorbants

	Silice,	couleur	onéreuse voire impossible
		Technologie simple	•Sélectif
		•Faible coût d'utilisation pour	• Formation de boue
		certains adsorbants	• Ozone
		•Investissement et coûts de	Traitement de gros volumes
		fonctionnements élevés	Diminution nette de la coloration
		• Lent et limité en volume	• Investissements et coûts de
			fonctionnements très élevés
			Efficacité limitée pour certains
			colorants
Oxydation	• Réactif de	Décoloration rapide et efficace	Produits d'oxydation inconnus
chimique	Fenton	Opération simple	Coûts élevé
	 Chloration 	• Oxydant puissant	Produits d'oxydation inconnus
			• Formation de sous produits.
Réduction	Chlorure d'étain,	• Décoloration efficace des	Formation d'amines aromatiques
chimique	hydrosulphite	azoïques	Dégradation incomplète
Procédés	Aérobie	• Approprié pour les colorants	• Décolore la plupart des colorants
Biologiques	 Anaérobie 	Insolubles	par un mécanisme de réduction
		• Décolore la plupart des	Réutilisation du méthane produit
		colorants par un mécanisme de	comme source d'énergie sur le site
		réduction	Spécifique à certains colorants
		• Réutilisation du méthane	Décoloration variable
		produit comme source d'énergie	Grandes quantités de boue générées
		sur le site	Besoins énergétiques importants
			Produits de dégradation inconnus
			Beaucoup de produits toxiques non
			dégradés
			• Nécessite des grands réservoirs
			d'aération

I.2.5. Rouge Congo

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazoïque) toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu [18].

I.2.5.1.Structure du Rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques, il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. [19]

$$\begin{array}{c|c} NH_2 \\ N=N \\ O=S=O \\ O'Na' \end{array}$$

Figure I-2: Structure de Rouge Congo (formule chimique: C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂) [19].

I.2.5.2. Propriétés physiques et chimiques du Rouge Congo

Les propriétés du Rouge Congo sans résumés dans le tableau suivant :

Tableau I- 4 : Propriétés chimiques et physiques du Rouge Congo

.Propriété chimique du Rouge Congo [20]		
Nombre de C.A.E	573-58-0	
Index de Couleur : C.I	22120	
Synonyme	Direct Red 28	
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	
Poids moléculaire (g.mol-1)	696.663	
λ max (nm)	407	
Propriétés physique du Rouge Congo [21].		
T° fusion	>360 °C.	
Pression	760 mmHg.	
Solubilité	25 g.l-1 dans l'eau à 20 °C très soluble	
	dans l'alcool.	

I.3. Adsorption

L'objectif primordial des industriels est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Plusieurs méthodes ont été employées : l'ultrafiltration, la séparation par membranes, la coagulation-floculation, ...etc. L'une des techniques les plus répondues qui a fait ses preuves dans le traitement des effluents aqueux, est l'adsorption [8].

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides), appelé adsorbat, se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. [13, 22]

I.3.2. Les types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption".

I.3.2.1. Adsorption physique

Elle met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, la chaleur d'adsorption est faible et la force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹. Cette adsorption est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [13, 23].

I.3.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant (Figure I-3).

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [23, 24].

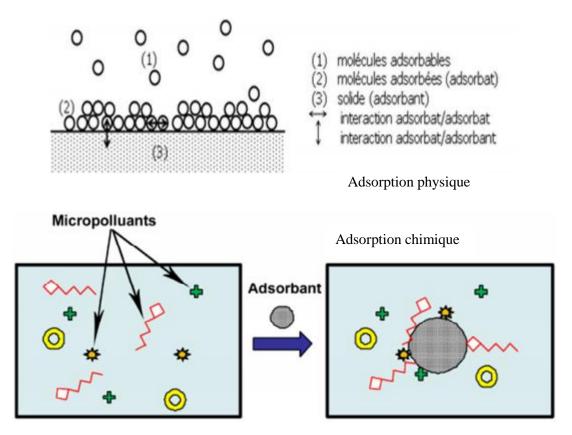


Figure I- 3: Adsorption physique et chimique [22, 25]

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau I-5: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Environ 5 Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
	De 2à 6 kcal/mol	20 à 50
Temperature de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz – solide	Physique	Chimique
Spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
la vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
Nature de sorbat	La quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat
	que sur l'adsorbant	

I.3.3. Paramètres de l'adsorption

L'adsorption est un processus de partage de la substance chimique (appelée adsorbat) entre la solution aqueuse (solvant) et le solide. Les trois paramètres de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat et la solution : c'est un système ternaire à trois composants où chacun possède ses caractéristiques propres. Dans les phénomènes d'adsorption, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire décrit dans la **Figure I- 4**.

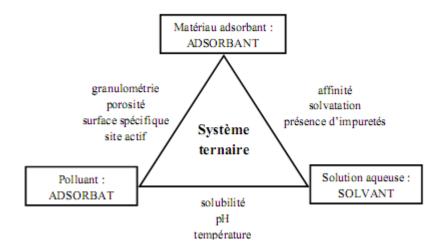


Figure I- 4 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant [26]

D'une manière générale, l'équilibre d'adsorption entre adsorbant et adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants [8]:

- la nature de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, charge)
- la nature de l'adsorbat : structure du composé à piéger, surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...
- pKa (propriétés d'acides faibles ou de bases faibles).
- le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).
- la Température
- l'adsorption multi composée (sélectivité) : la sélectivité représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables dans le même mélange.

I.3.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [13].

I.3.4.1. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée $Qe\ (mg/g)$ sur un solide en fonction de la concentration $Ce\ (mg/L)$ du composé adsorbable à

l'équilibre (Qe = f(Ce)), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) [13].

La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

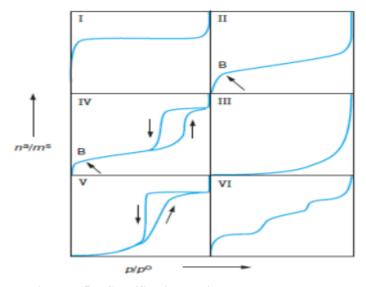


Figure I-5: Classification des isothermes selon B.E.T.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [13].

□ -L'isotherme d'adsorption de type I se caractérise par la présence d'une horizontale qui représente une saturation de l'adsorbant, en dépit de l'augmentation de la pression et où les adsorbants microporeux se remplissent à des pressions plus faibles pour les petits diamètres des pores.

□ Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
□ Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

☐ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

I.3.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une expression mathématique exprimant la quantité de substance adsorbée par unité de poids d'adsorbant (q_e) en fonction de concentration à l'équilibre de cette substance (C_e) . Plusieurs modèles ont été exposés tels que les isothermes de Langmuir, de Freundlich, de B.E.T, etc. [9]. On va exposer deux modèles qui sont les plus simples :

a- Modèle de Langmuir [27]

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{I. 1}$$

Avec:

 q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

 C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

 q_m : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

b: Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le modèle d'adsorption de Langmuir se caractérise par une capacité d'adsorption maximale liée à une formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{I. 2}$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :

 $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$, ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_m et b.

b- Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur (1/n) d'hétérogénéité. Elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante [6, 23]:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \tag{I. 3}$$

Avec:

 q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

 C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K: Constante de Freundlich (L/g).

n: Intensité d'adsorption, « n » est généralement compris entre 0 et 1, pour n=1, l'isotherme est linéaire.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{I. 4}$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées $\ln q_e = f(\ln C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et K.

Plus de modèles sont cités dans la ref [8].

I.3.5. Charbons actifs

Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très important à cause de l'existence d'un réseau très développé de micropores. Par conséquent, ils constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres. Généralement, la surface spécifique des charbons actifs est supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption.

Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité [22].

Tableau I- 6: Principales caractéristiques du charbon activé [28].

Caractéristique	Description	
	Poudre :8-9 ;granules :0,55-1,05.	
Diamètre Effectif	Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de	
	charge lorsque la grosseur des grains diminue.	
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande	
Surface a ausorption	plus le charbon activé est efficace.	
	Il est associé à la capacité du charbon activé	
Nombre de mélasse	d'absorber les impuretés de masses moléculaires	
	élevées.	
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.	

I.3.6. Structure et forme du charbon actif

La structure cristalline du charbon actif consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers (Figure I-6). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. [22]

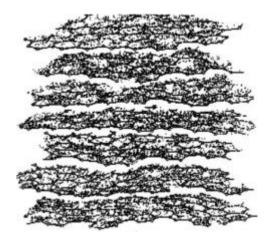


Figure I- 6: Structure du charbon actif [22]

Le charbon actif peut être façonné sous différentes formes. Les formes du charbon actif les plus utilisés sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau I- 7: Différentes formes du charbon actif [29]

Forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm, utilisé pour des applications en phase gazeuse



Charbon actif extrudé

Une granulométrie inférieure à 100µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. une vitesse d'adsorption très rapide

Charbon actif en poudre

Taille des particules supérieure à 1mm, les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption

Charbon actif grain

I.3.7. Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organique des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,...etc.

Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- ☐ La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence.
- ☐ La dessiccation des gaz ou des liquides.
- ☐ L'élimination des poly-phénols et des métaux lourds.
- ☐ Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux

Chapitre II

Étude expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant étudié, Rouge Congo, et les techniques de caractérisation de type de charbon actif.

L'étude de l'adsorption du Rouge Congo est observée suivant l'évolution de l'équilibre d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que la masse de charbon actif ensuite une étude de la cinétique du processus.

II.2. Matériels, Produits et Méthodes

II.2.1. Matériels

• Spectroscopie UV



Figure II-1: Photo de spectroscopie UV

II.2.1.1. Principe de la mesure, caractéristique principale

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV- visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert (A= ɛ 1 C), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette

méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie

• Bain mari



Figure II- 2: Photo de Bain marie

• Agitateur

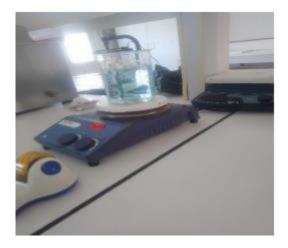


Figure II- 3: Photo d'agitateur

- Bécher
- Balance électrique



Figure II- 4 : Photo d'une balance électrique

II.2.1.2. Produits

- Charbon actif
- Acide chlorhydrique HCl
- Rouge de Congo
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Eau distillé

II.3. Application d'adsorption

II.3.1. Préparation des solutions mère du rouge congo

Nous avons préparé dans une fiole, des volumes importants (1L) de solution mère de RC de concentration (150 mg/L) par dissolution de 150 mg dans un litre d'eau distillée. Cette concentration est utilisée dans toutes les expériences.

II.3.2. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (UV-120-02), Type : Helios Gamma piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm

II.3.3. Etalonnage de solution

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Dans une série de 8 béchers de volume de 10ml on mélange différents volumes de solution mère de RC avec différents volumes d'eau distillée. En suite analysées par spectrophotométrie. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO en fonction de la concentration initiale C. la courbe d'étalonnage est établie pour déterminer les concentrations résiduelles à l'aide de l'équation de la droite.

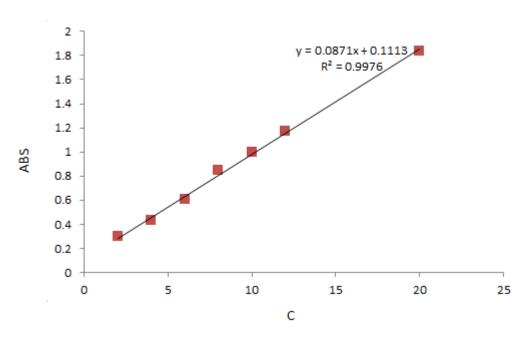


Figure II-5: Courbe d'étalonnage

II.3.4. Influence des paramètres sur l'adsorption

Pour étudier le phénomène d'adsorption du RC sur charbon actif, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes : temps de contact, masse du charbon actif, concentration initiale du RC ; la vitesse d'agitation, et la température (T)

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été prise avec une seringue et analysée par spectrophotométrie UV Visible dans le but de déterminer la concentration résiduelle des RC.

II.3.5. Cinétique d'adsorption (temps de contact)

Cette étape est plus importante pour connaître le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption. On prépare des série de échantillons Contient 100mL de solution de RC avec concentration 150mg/L. Chaque échantillon est mélangé avec une masse 1.2g de charbon actif. La température de 50 °C et pH sont constants, et la vitesse d'agitation égale 200 tr/min, le temps de contact entre 5 et 120 minutes. Le résultat obtenu est tracé sous forme de courbe $Q_{ads} = f(t)$.

II.3.6. Isotherme d'adsorption

Dans une série des béchers, on met une masse m=0.12g de charbon dans 100mL de solution de Rouge Congo à différent concentration. Les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation fixe, la concentration initiale varie de (200- 20 mg/L.) Le temps de contact a été pris égal 24 heures, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par UV-visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads} = f(C_e)$. Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont le plus fréquemment les modèles de Freundlich et de Langmuir.

II.4. Plan d'expérience

La méthode des plans d'expériences (PE) est une démarche systématique, rigoureuse et ordonnée basée sur des considérations statistiques permettant d'étudier les relations entre des paramètres d'entrée et de sortie d'un système. Elle est largement utilisée dans divers domaines de recherches scientifiques. Cette méthode peut être utilisée dès que l'on cherche à étudier une grandeur d'intérêt (y) dépendant de variables d'entrée (x_i) [30] :

$$y = f(x_i) (II-1)$$

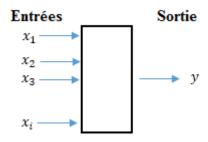


Figure II-6: Schéma plusieurs entrées et une seule sortie

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Les effets des différents facteurs intervenant dans le processus étudié, sont alors quantifiés et les conditions optimales définies. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [31].

II.4.1. Facteurs et domaine d'étude

Un facteur peut prendre n'importe quelle valeur entre une limite haute (+1) et une limite basse (-1), représentées sur un axe gradué et orienté. La graduation peut être en grandeurs normales spécifiques à chaque domaine d'expérience, ou en grandeurs codées qui confèrent aux plans d'expériences une présentation unifiée et générale. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre un facteur entre ces deux bornes est le domaine de variation [30] (Figure II-7)

Une expérience donnée constitue un point expérimental et par conséquent l'ensemble des points expérimentaux constitue le domaine expérimental (Domaine de l'étude). Le domaine expérimental défini est ainsi habituellement un carré pour deux facteurs (Figure II.3), un cube pour trois facteurs, etc.

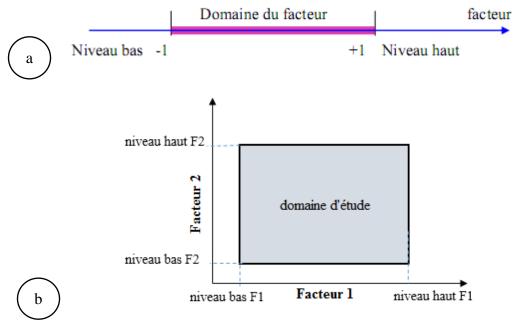


Figure II-7: (a) Domaine d'un facteur, (b) Domaine d'étude pour deux facteurs [30].

II.4.2. Plans de Box-Behnken

Pour l'étude et l'analyse de la dépendance entre les sorties (la quantité de la matière adsorbée et le rendement) avec les trois facteurs choisis qui sont respectivement ..., nous avons choisi comme méthode, la méthode de surface de réponse dite Box-Behnken, cette méthode utilise un modèle mathématique de second degré (Eq. II-2)[32]:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{\substack{j=1\\i < j}}^k a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \varepsilon$$
(II- 2)

Οù

y: Réponse

 x_i, x_i : Variables

 a_0 , a_i , a_{ii} , a_{ij} : Coefficients du polynôme

 ε : l'erreur

Ce modèle qui est introduit en 1960 qui permet d'estimer certaines interactions [33]

Ce plan est construit sur un cube où les points expérimentaux ne sont pas placés aux sommets du cube mais au milieu des arêtes. On ajoute ensuite des points au centre du domaine d'étude.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la Figure II-8

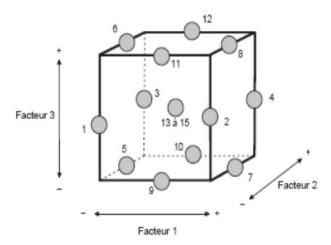


Figure II-8: Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

Le nombre d'essais (N) requis pour construire la matrice de Box-Behnken est défini selon l'équation (II-3) [34]

$$N = 2k(k-1) + \theta \tag{II-3}$$

Avec:

k: Le nombre de facteurs,

 θ : Le nombre de points au centre.

Donc 15 essais à réaliser pour un plan de Box-Behnken pour 3 facteurs, la construction de la matrice est présentée dans le tableau suivant.

Tableau II-1: Matrice d'expérience de Box-Behnken pour 3 facteurs.

Essai N°	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1

11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

II.4.3. Propriétés des plans de Box-Behnken.

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ; -1, 0 et +1 pour assurer la condition d'orthogonalité (angle droit).
- Ils possèdent la propriété de séquentialité.
- Ils peuvent respecter le critère de presque orthogonalité, si on met 3 points au centre pour le plan à 3 facteurs.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales.

II.4.4. Modèle mathématique postulé.

Le modèle mathématique postulé que l'on utilise, en général, avec le plan de Box-Behnken dans l'équation (II-4). Le développement de ce modèle conduit à la forme quadratique totale suivante :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2$$
 (II- 4)

Avec:

- y : La réponse.
- x_1, x_2 et x_3 , représentent les niveaux (+1, 0 ou -1) des essais pour les facteurs 1, 2 et 3 respectivement.
- a_1 , a_2 et a_3 : représentent les effets des facteurs 1, 2 et 3 respectivement.
- a_{12} , a_{13} et a_{23} : représentent l'interaction entre les facteurs 1 et 2, 1 et 3, et 2 et 3 respectivement.
- a_{11} , a_{22} et a_{33} : sont des coefficients quadratiques.

Ce modèle comporte 10 coefficients. Il faut donc au minimum 10 équations pour les estimer. Le plan classique de Box-Behnken pour trois facteurs comporte 15 points expérimentaux donnant chacun une équation. Il reste donc 5 équations ou 5 degrés de liberté, pour calculer le résidu.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1.Application du plan d'expériences

III.1.1. Choix des facteurs

Notre objectif sert à étudier et paramétrer l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif. Afin d'optimiser les paramètres de notre étude, nous avons utilisé le modèle d'expérience Box —Behnken à trois facteurs. Nous avons pris comme facteurs d'entrée les facteurs suivants qui sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau III- 1 : Facteurs choisis pour l'expérience

	Facteurs	Min (-1)	Max (+1)
<i>X</i> ₁	La masse (m) [mg]	50	150 mg
<i>X</i> ₂	La température (T) [°c]	25	55
<i>X</i> ₃	La vitesse (V) [tr/mn]	100	300 Tr/min

Ces facteurs sont choisis on gardant différent recherches bibliographiques. Tous les autres paramètres sont maintenus constants lors des expériences.

Soient:

- Concentration initiale 150 mg/L.
- Volume (100 mL).
- pH = 7.

La réponse choisie dans cette étude est l'adsorption

III.1.2. Modélisation.

Nous avons choisi le plan d'expériences de Box-Behnken à trois facteurs, ce modèle décrit dans le chapitre précédent comporte 15 résultats expérimentaux (réponses), obtenus lors de la réalisation des 15 essais. Le tableau suivant regroupe la variété des facteurs et réponse correspondante pour chaque expérience.

Tableau III- 2: Essais et réponses du plan box-Behnken

Essai N°	F1 (m)	F2 (T)	F3 (V)	R (adsorption)
1	-1	-1	0	1,283
2	1	-1	0	1,196
3	-1	1	0	1,350
4	1	1	0	1,205
5	-1	0	-1	1,515
6	1	0	-1	1,150
7	-1	0	1	1,270
8	1	0	1	1,260
9	0	-1	-1	1,442
10	0	1	-1	0,900
11	0	-1	1	2,000
12	0	1	1	0,950
13	0	0	0	0,990
14	0	0	0	0,960
15	0	0	0	1,070

Nous avons utilisé deux logiciels de calcul, Excel et Minitab pour déterminer les coefficients du modèle ainsi que les autres paramètres statistiques, pour trouver le modèle de l'équation (II-4) on a recours à la résolution du système matriciel sous la forme :

$$XA = Y (III-1)$$

En remplaçant les différents coefficients dans l'équation du modèle appliqué, nous avons obtenu l'équation mathématique (III- 2) suivante :

$$R = 1,007 - 0,076 m - 0,190 T + 0,059 V + 0,114 m2 + 0,138 T2 + 0,178 V2 - 0,015 m * T + 0,089 m * V - 0,127 T * V$$
 (III- 2)

La représentation des coefficients et leurs interactions obtenus, sont rapportés sur la **Figure III-1.**

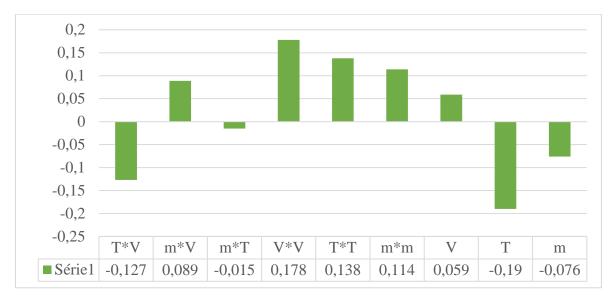


Figure III- 1 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions

La Figure III- 1 nous permet d'observer l'effet des facteurs étudiés sur les réponses. Les résultats obtenus montrent que les facteurs qui influent d'une manière positive sur la réponse sont, la vitesse, les effets quadratiques des trois facteurs et l'interaction masse vitesse. L'effet quadratique de la vitesse a la grande influence suivie par l'effet quadratique de la température, les autres facteurs ont une influence faible. Au contraire, la température (T) influe négativement sur la réponse, elle a la plus grande valeur, suivie par l'interaction (T, V).

III.1.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique

Pour faire une comparaison entre le modèle généré et les valeurs de l'expérience, nous avons tracé les résultats obtenus par le modèle en abscisse et les résultats de l'expérimentation sur l'ordonné, le graphique de la **Figure III- 2**montre cette dépendance où on voit une distribution des points un peu allongée. Un coefficient de détermination $R^2 = 0.61$ explique une faible relation linéaire entre les résultats expérimentaux et les valeurs du modèle, les expériences qui ont influent négativement sur cette allure sont l'expérience n° 11 à la première place et n° 10 en deuxième position (**Figure III- 3**), l'erreur

est d'environ 0,3 entre la valeur expérimentale et la valeur du modèle. Les autres points présentent de faibles erreurs, qui sont dues généralement aux méthodes expérimentales (précision de mesure, temps et température...). Un modèle est accepté si le coefficient de détermination est proche de 1.

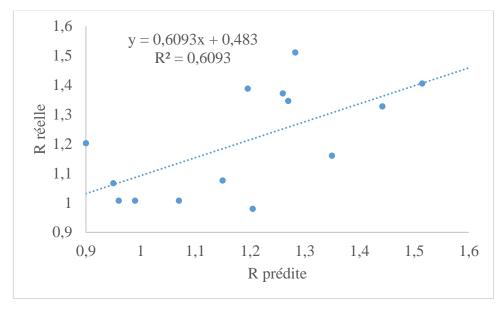


Figure III- 2 : Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite

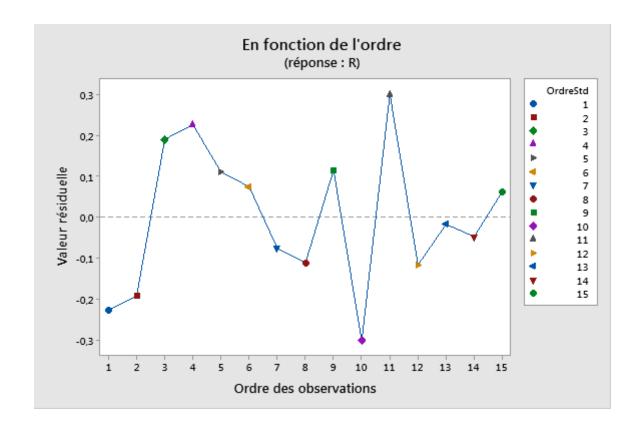


Figure III- 3: Diagramme de dispersion des résidus

Aussi, le diagramme de la dispersion des résidus (**Figure III- 3**), montre que presque la moitié des points sont proches de la ligne zéro, ces points sont (5 à 9) et (12 à 15). Les autres points sont considérés comme des expériences de grande erreur.

III.1.4. Diagrammes des effets principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur l'adsorption.

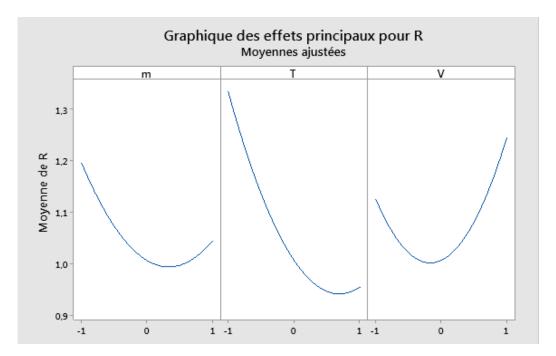


Figure III- 4: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption du RC sur charbon actif

D'après la figure III-5 on a :

- Le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse jusqu'à sa valeur moyenne puis elle augmente une autre fois avec l'augmentation de m.
- Pour Tmin = 25°, l'adsorption est maximale puis elle diminue jusqu'à une valeur d'indice (+0.5) où elle atteint sa valeur minimale, puis elle augment très faiblement pour une température de 55°.
- L'influence de la vitesse d'agitation a le même effet que la masse, l'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à la diminution de l'adsorption jusqu'à la valeur

moyenne 200tr/min, elle augment ensuite progressivement avec l'augmentation de la vitesse V.

III.1.5. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption

Les diagrammes des interactions (**Figure III- 6**) sont généralement utilisés pour visualiser les interactions pendant une opération ANOVA, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur.

Remarque Les diagrammes montrent que plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé. Si les courbes sont parallèles indiquent l'absence d'interactions.

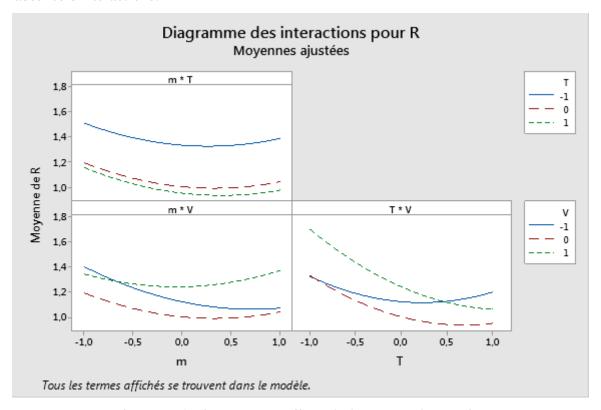


Figure III- 6: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption

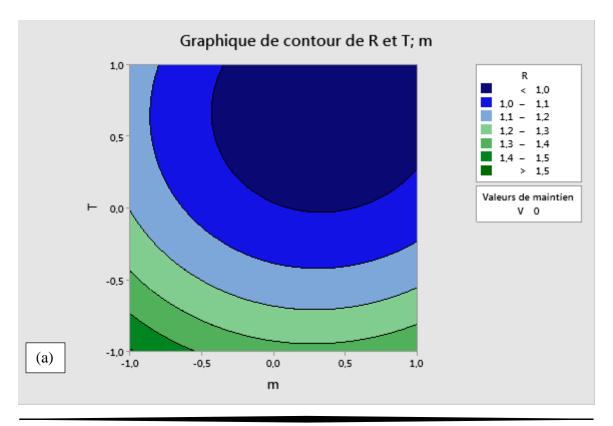
D'après cette figure, on constate qu'il n y a aucune interaction entre la température et la masse, les trois courbes sont parallèles, l'adsorption est minimale pour une température maximale 55° et elle augmente avec la diminution de la température. Les autres courbes montrent une interaction claire entre les différents facteurs. L'adsorption est faible pour les valeurs moyennes de la masse et de la température. Pour le point d'intersection environ - 0.7 pour la masse (figure en bas à gauche), on peut dire qu'avant cette valeur, l'adsorption

est plus grande pour une vitesse maximale, mais lorsque la masse dépasse 65 mg, le comportement devient inverse, c'est-à-dire l'adsorption devient grande pour de faible vitesses, l'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à la diminution de l'adsorption.

L'inverse de ce phénomène et remarqué pour l'interaction T, V. L'adsorption est maximale pour de faible vitesse d'agitation (courbe verte) malgré sa diminution jusqu'au point 0.5 (environ 50°), puis elle continue à diminuer pour les faibles vitesses d'agitation mais elle augmente pour les grandes vitesses d'agitation, cette augmentation n'est pas très forte.

III.1.6. Graphiques de contours

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel MINITAB 19 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois deux facteurs représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.



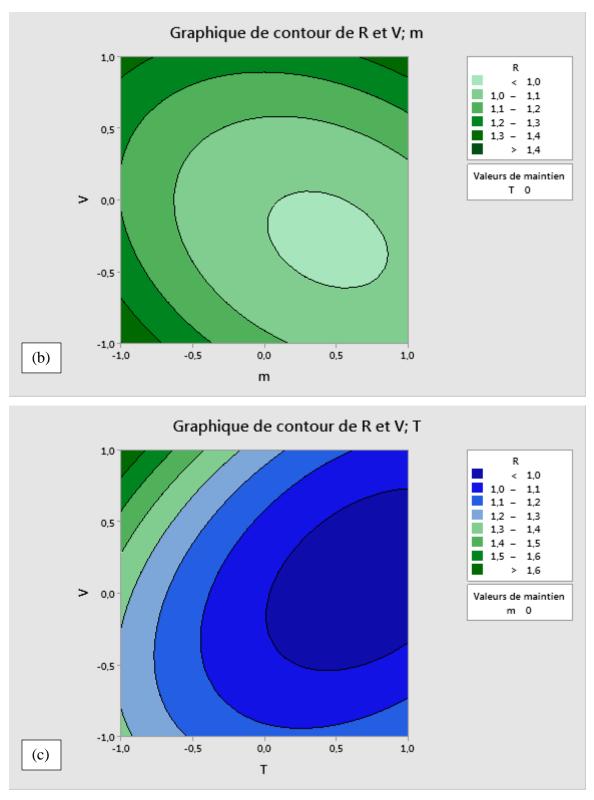


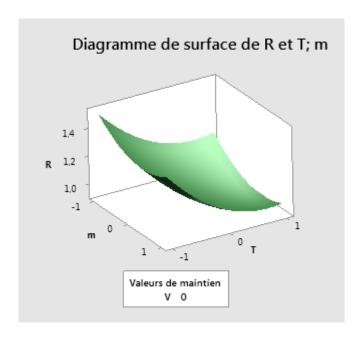
Figure III- 7: Diagrammes de contours pour l'adsorption

La Figure III- 7 montre les graphiques de contours de l'adsorption, en regardant les trois facteurs expérimentaux distribués par paire. La Figure III- 7(a) présente l'influence de

l'interaction T,m sur la réponse, on remarque que la réponde est maximale au point d'indice (-1, -1) c'est-à-dire pour la valeur minimale de la masse et la valeur minimale de la température, elle est supérieur à 1.5. L'augmentation de la température conduit à une diminution de l'adsorption ce qui est clair sur la figure (les zones de contours changent de couleurs et valeurs) à partir de la température moyenne à T_{max} l'adsorption est comprise entre 1.1 et 1.2. De l'autre côté, la masse n'a une influence seulement pour une température maximale où on assiste à une diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la masse pour atteindre une valeur inférieure à 1, pour T_{max} et m_{max} .

L'influence de la vitesse (**Figure III- 7** (b)) est presque symétrique, pour une vitesse moyenne et une masse minimale, l'adsorption est environ 1.3. L'augmentation de la masse conduit à la diminution de l'adsorption jusqu'à sa valeur faible. L'augmentation ou la diminution de la vitesse fait accroitre l'adsorption pour atteindre sa valeur maximale pour les points d'indices (-1, -1) (-1, 1) et (1, 1).

Dans la figure III-7 (c), on remarque que l'adsorption est minimale pour une vitesse d'agitation moyenne et de plus grandes valeurs de température (contour en bleu). L'adsorption est maximale pour le point (-1, 1) c'est à dire une Température faible et une grande vitesse d'agitation, elle a une valeur supérieur à 1.6.



(a)

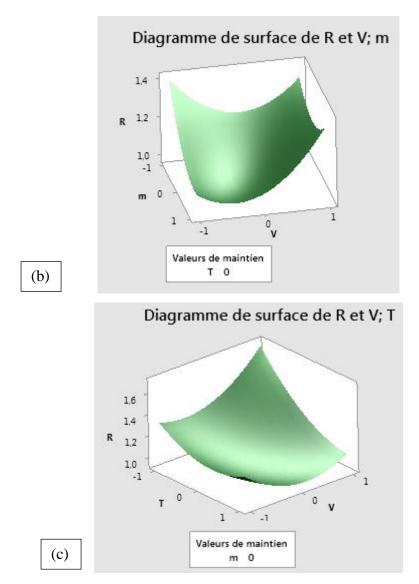


Figure III- 8: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption

Pour avoir une idée très claire sur la distribution de la réponse R, une représentation de cette dernière en 3D est très intéressante. La figure III-8 montre cette variation pour les différents facteurs, il est claire que la réponse est maximale aux point suivants :

(-1, -1) et (-1, 1) valeur supérieure à 1.4 dans la figure a

(-1, -1), (1, -1) et (1, 1) elle a une valeur d'environ 1.4 (figure b)

(1, -1) valeur supérieur à 1.6 pour la figure c

On peut dire alors que la réponse prend une valeur maximale pour une vitesse maximale et température fable

Elle peut prendre aussi de grandes valeurs pour une température faible et une grande quantité de masse.

La réponse soit minimale dans les points suivants :

- (1, 1) dans la figure (a)
- (-0.75, 1), (figure b)
- (0, 1) pour la figure (c)

III.1.7. Optimisation des paramètres qui maximise la réponse

Pour avoir les valeurs des trois facteurs utilisés dans le plan d'expérience qui maximise la réponse, nous avons utilisé le Minitab qui nous a donné le résultat suivant, ces données sont regroupés par la suite dans le **Tableau III-3**

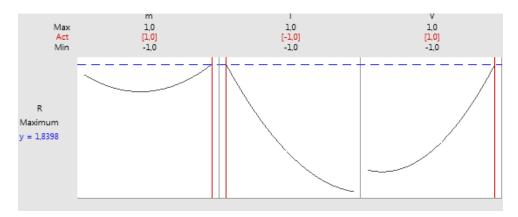


Figure III- 9: Diagrammes de surface pour l'adsorption

Tableau III-3: paramètre d'optimisation

Essai N°	F1 (m)	F2 (T)	F3 (V)
Indice	1	-1	1
Valeur réelle	150	20	100

Afin de valider ces résultats par l'expérience, nous attendons une valeur de l'adsorption après l'expérimentation 1.83. notre expérience a donné une valeur 1,1, c'est une valeur acceptable.

III.1.8. Isotherme d'adsorption et modélisation des résultats

L'isotherme d'adsorption est utile pour décrire comment les solutés interagissent avec les adsorbants et très important d'évaluer la faisabilité du système adsorbat-adsorbant.

Les données isothermes expliquées par des équations théoriques ou empiriques fournissent des informations préliminaires prédiction dans les étapes de modélisation souhaitées pour l'exploitation pratique.

Les isothermes d'adsorption de RC sur charbon actif sont présentées dans la Figure III-10

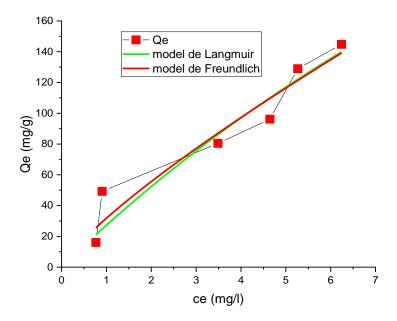


Figure III- 10: Isotherme d'adsorption de RC par le charbon actif, les modèles de Langmuir et de Freundlich

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III-4. La **Figure III- 10** représente l'isotherme d'adsorption de RC sur le charbon actif, qui selon la classification des isothermes d'adsorption de Giles [35], cet isotherme est de type L montrant une grande affinité entre le colorant examiné et le charbon actif à une capacité maximale d'adsorption de 262.59 mg/g.

Les isothermes de type L peuvent être expliquées par deux modèles théoriques fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et Freundlich ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus.

Equation model	paramètres	unit	Valeurs	
			30°C	Standard Error
Langmuir	Q _{max}	mg/g	262.59	57.74812
$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + q_e C_e}$	K_{L}	L/mg	0.103	0.04019
	\mathbb{R}^2		0.96	
	R_{adj}^2		0.96	
Freundlich $q_e = K_F C_e^{(1/n)}$	K _F	$mg^{1-(1/n)}.L^{1/n}.g^{-1}$	29.20253	5.88802
	n		1.5035	0.22111
	\mathbb{R}^2		0.95471	
	R_{adj}^2		0.94339	

Tableau III- 4 : Etude de l'isotherme

À partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich), on observe que le modèle de Langmuir est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption du RC sur le charbon actif.

III.1.9. Effet de temps de contact

La cinétique d'adsorption de RC sur la surface de charbon actif s'effectue à une température de 50°c. L'expérience est réalisée dans le bain mare.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-11. D'après la courbe on remarque que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10min. On remarque aussi que la quantité adsorbée est d'environ 9,29 (mg/g).

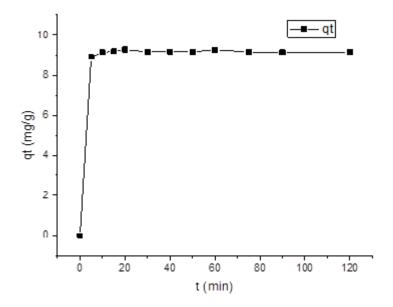


Figure III- 11: Effet de temps de contact

III.1.10. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour identifier le mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption du rouge de congo sur le charbon actif , on utilise deux modèles qui sont les modèles du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. D'après les résultats de la modélisation nous remarquons que les modèles de pseudo premier et second ordre présentent un facteur de corrélation élevé .

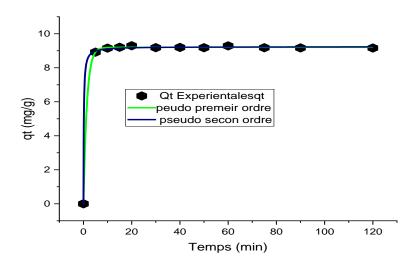


Figure III- 12: Fit par les modèles pseudo premier et secon ordre

Tableau III- 5 : Résultats de la modélisation

C(mg/L)	Qe exp	Qe modèle	K1	R ²
150	9,29	9.20277	0.69289	0.99972
		9.24128	0.74354	0.99949

Les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre trouvées dans ces deux modèles sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentalement avec un grand coefficient de corrélation R² tableau (III-5), donc on peut conclure que les deux peuvent le processus d'adsorption du rouge de congo par le charbon actif.

Conclusion générale

L'élimination des colorants dans l'eau est de très importance car ces colorants sont non seulement de nature polluante ; mais peut conduire à de diverse maladies peuvent être mortelles.

Le but essentiel de ce mémoire était de faire une étude sur l'influence de différents paramètres expérimentaux (la vitesse ; la température et la masse) sur l'adsorption du Rouge de Congo sur le charbon actif.

Nous avons utilisé le modèle dite box de Behnken à trois facteurs, c'est un modèle qui peut être représenter avec un polynôme du deuxième degré ; à partir de 15 expériences , on peut avoir des données qui seront analysées et traitées pour tirer des conclusions de la variation de la réponse avec l'évolution des facteurs et l'interaction entre ces différentes paramètres

Premièrement ; notre modèle est peut être accepté avec certaine erreur due probablement à l'expérience R²=0.6,. par le diagramme de dispersion, nous avons remarqué que plus que la moitié des résultats sont de très faibles erreur, mais il y a aussi des résultats qui sont vraiment différents de l'expérience, ces valeurs influent directement sur la qualité de l'ajustement, et par conséquent sur la validité du modèle.

Par les autres graphiques , on a conclus que la quantité de matière diminue en fonction des trois facteurs (masse, température et vitesse), cette diminution est très remarquable pour la température. Qt diminue jusqu'à une certaine valeur minimale puis elle augmente une autre fois, c'est à dire pour m et v, Qt diminue avec la variation de ces deux facteurs à partir de ces valeurs minimale (-1) jusqu'à la valeur moyenne (0) où elle atteint sa valeur minimale. Par la suite, elle augmente avec l'accroissement de la température et la masse et la vitesse.

L'analyse du modèle de l'isotherme nous informe sur le type L qui montre une grande affinité entre le colorant examiné et le charbon actif à une capacité maximale d'adsorption de 262.59 mg/g.

Toutefois, il est demandé de faire d'autres expériences (refaire quelques points expérimentaux) pour assurer les résultats, utiliser d'autres matériau dans l'étude de

l'adsorption ou choisir une autre plage de variation des facteur, peut être aussi inclure d'autre facteurs

Références bibliographiques

- [1]E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques », 2011.
- [2]M. Bouhamed et O. Dia, « Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels », Mémoire de Master Univ. D'el Oued, 2012.
- [3]C. G. Daughton et T. A. Ternes, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? », Environ. Health Perspect., vol. 107, no suppl 6, p. 907-938, 1999.
- [4]M. Petrović, S. Gonzalez, et D. Barceló, «Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water », TrAC Trends Anal. Chem., vol. 22, no 10, p. 685-696, 2003.
- [5] I. Benyoucef, L. Tlidjane, «Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte », Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2021
- [6] M. A. Benazzouz, «Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, Claviceps purpurea hébergé par Elytrigia repens L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études», Thèse de Docteur, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [7] S. Arris, «Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales», Thèse de Docteur, Université de Constantine, 2008
- [8]K. Bellir, « Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des C.E.T. », Thèse de Docteur, Université De Constantine 3 , 2013.
- [9] M. Benkartoussa, «Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant», Thèse de Docteur, Université de Constantine 3,2021.
- [10] D. Ait Salem, « Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2018.
- [11] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques », 2004.
- [12] J. Swamy, «The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus Trametes versicolor». Queen's University at Kingston, 1999.
- [13] F. Bouazza, «Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose», thèse de Docteur, Universite Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, (2019).

- [14] M. Crepy, « Dermatoses professionnelles aux colorants », Doc. Pour Médecin Trav., no 100, p. 565-576, 2004.
- [15]D. Duclos, «La peur et le savoir: la société face à la science, la technique et leurs dangers». La Découverte, 2010.
- [16] A. Manceau, M. A. Marcus, et N. Tamura, « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques », Rev. Mineral. Geochem., vol. 49, no 1, p. 341-428, 2002.
- [17] N. Bouanimba et R. Zouaghi, « Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse », 2009.
- [18] A. Benaissa, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Doc Génie Procédés Univ. Mentouri Constantine, 2011.
- [19] W. Ouari, «Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée», Memoire de Master, Université de Tlemcen, 2017.
- [20] B. Meroufel, « Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes », 2015.
- [21] N. M. Merzoug, «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques », Mém. Magister Univ. Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras Alger2013-2014 P 12-14, 2014.
- [22] K. Bekakra, K.Boutayb, «Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif », Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar.El Oued, 2017.
- [23] T. Chouchane , «Synthese, Caracterisation Et Application De Materiaux Catalytiques», Thèse de octeur, Universite Badji Mokhtar Annaba , 2009.
- [24] F. Z. Choumane, « Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses », 2015.
- [25] L. Manal, « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de Docteur, Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [26] P. Diard, « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration: mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant », 1996.
- [27] I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. », J. Am. Chem. Soc., vol. 40, no 9, p. 1361-1403, 1918.
- [28] N. Bouziane et A. Zertal, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre », 2007.
- [29] N. Yahiaoui, « Etude de l'absorption des composes phenologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif », 2012.

- [30] Y. Ismaili, « Optimisation des conditions d'immobilisation de la lipase candida rugosa (CRL) par la Méthode des Surfaces de Réponse (RSM) », Mémoire de Master, Université Chahid Hamma Lakhdar El-Oued, 2016.
- [31] I. Bataiche et N. K. Chaouche, « Recherche de nouvelles potentialités de Yarrowia lipolytica, isolé de différents milieux naturels pour des applications biologiques », 2014.
- [32] J. Vaillé, J. Goupy, « Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet », Rev. Modul., vol. 1, no 35, 2006.
- [33] K. Kimouche et Z. Gheribi, « Etude dequelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse », 2008.
- [34] S. C. Ferreira et al., « Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods », Anal. Chim. Acta, vol. 597, no 2, p. 179-186, 2007.
- [35] A. Al-Sharify et Z. Athab, « Evaluation of the potential of using Attapulgite clay as adsorbent for removal of P-chloroaniline (PCA) from aqueous solutions », J. Univ. Babylon, vol. 22, no 1, 2012.