



République algérienne démocratique et
populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique

Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement
Technologique-Skikda



Département de Technologie

Filière : Génie des procédés

Mémoire Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de professeur de
l'Enseignement secondaire

Thème:

Optimisation des facteurs influents le processus d'adsorption du bleu
de méthylène sur les Coquilles de noix en milieux aqueux en utilisant
un plans Box-Behnken BBD

Présenté par : MANSOUR CHOUROUK
ATTALAH ABIR

Encadrant(e) : M^{me}. MAMINE HADJER

Jury de Soutenance :

Nom et prénom	Grade	Université	Role
Kraim khaireddine	MCA	ENSET-SKIKDA	Président
Mamine Hadjer	MCB	ENSET-SKIKDA	Encadrant
Boukerche Ikram	MCA	ENSET-SKIKDA	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour atteindre notre but et réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre estime et notre profonde gratitude à notre encadrante, madame Hadjer Mamine, qui nous a fait l'honneur de diriger ce mémoire et qui a assuré, avec beaucoup de patience, de courage, de sérieux et de compréhension, le bon déroulement de ce travail. Nous tenons à vanter son esprit de facilité qui a rendu l'environnement de travail plaisant, loin du stress et des obstacles.

Nous exprimons également nos sincères remerciements à Chef Département monsieur Rahmouni Salih, pour son soutien constant et ses précieux conseils tout au long de ce parcours.

Nos profonds remerciements vont également aux membres du jury, monsieur Kraim Khairedin et madame Boukerche Ikram, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs remarques constructives qui ont contribué à l'amélioration de ce mémoire.

Nous remercions sincèrement Meriem, Djamel et Chahra, travailleurs au département, pour leur aide précieuse et leur disponibilité durant la réalisation de ce mémoire.

Enfin, nous tenons à exprimer notre gratitude au directeur, Monsieur BOUDJADAR, pour son soutien et son gestion efficace, créant ainsi un environnement propice à la recherche et à l'accomplissement de ce travail.

Merci à tous les membres du département pour le bon environnement de travail.

Dédicace

« وَاللَّهُ أَزْهَقَكُمْ مِنْ بُطُونِ أَبِيكُمْ لَوْ تَعْلَمُونَ شَيْئًا وَجَعَلَ لَكُمُ السَّمْعَ وَالْأَبْصَارَ وَالْأَفْئِدَةَ لَعَلَّكُمْ تَشْكُرُونَ » [الحج: 78]

À ma mère qui a tant travaillé et peiné, et à mes chers parents, mes soutiens constants à chaque étape, qui ne m'ont jamais privé de leur amour et de leurs conseils, et qui ont été pour moi une aide et un soutien inestimables.

À ma grand-mère Rabiha et mon grand-père Massoud, sources de sagesse et d'inspiration, qui ont inculqué en moi des valeurs et des principes nobles.

À ma sœur Manal, mon pilier, ma chaleur et mon espoir, qui a été une source de force et de réconfort dans les moments difficiles.

À mon frère Ibrahim, et à ma sœur Wafaa et ses enfants, qui ont apporté joie et bonheur à ma vie.

À mes chères tantes et leurs enfants, qui ont été une seconde famille et un soutien constant.

À Amira, ma première assistante et ma compagne dans chaque détail de ce mémoire.

À mes sœurs de toujours que j'ai rencontrées en résidence : Nada et Aya, abir qui sont devenues une partie intégrante de ma vie.

À mes chères amies et filles : Mariem, Ines, Sajida, Salma, Sara, Malak, Rayan et Remaisa, qui ont été pour moi un soutien et une source de joie, et qui ont ajouté beaucoup de bonheur et de gaieté à ma vie.

À mes sœurs étudiantes de cinquième année, et plus particulièrement du département de génie des procédés, notamment ma chère Wassima, Chaima, Selma et Marwa, qui ont été pour moi de merveilleuses compagnes de route académique et un soutien infailible à chaque étape.

Au club quanadil el fiker et à ses membres,, qui ont enrichi mon expérience universitaire et m'ont fourni de nombreuses idées et souvenirs.

Merci à vous tous pour votre soutien et vos conseils tout au long de ce parcours. Sans vous, je n'aurais jamais pu accomplir cet exploit.

Avec tout mon amour et ma gratitude.

Chourouk

Dédicace

À ma chère mère, pour ses sacrifices incommensurables, son amour infini, sa tendresse et ses prières constantes qui ont éclairé mon chemin. Ta présence aimante et ton soutien indéfectible ont été des piliers inestimables tout au long de ce parcours.

À mon cher père, pour son soutien indéfectible, ses encouragements et ses conseils avisés. Ton dévouement et ta foi en mes capacités m'ont donné la force et la détermination nécessaires pour atteindre mes objectifs.

À mes sœurs, Dorsaf et Racha, pour leur encouragement permanent et leur soutien moral. Vos paroles réconfortantes et votre présence à mes côtés ont été des sources de motivation et de réconfort inestimables.

À mon frère, Wael, pour son appui et son encouragement constant. Ton soutien fraternel et tes conseils ont été des éléments clés dans ma réussite, me donnant la force de persévérer.

À mon époux, Anis, pour son amour inconditionnel, sa patience et son soutien inébranlable. Ta présence à mes côtés a rendu ce parcours plus doux et supportable, et ton encouragement constant m'a permis de continuer à avancer malgré les défis.

À Malek et les filles de Cercle d'amour, pour leur amitié précieuse et leur soutien chaleureux. Vos encouragements et vos mots bienveillants ont apporté une lumière spéciale à mon chemin et m'ont aidée à surmonter les moments difficiles.

À mon binôme, Chourouk, pour sa collaboration précieuse, son soutien inébranlable et notre complicité partagée. Travailler à tes côtés a été une expérience enrichissante et motivante, et je te remercie pour ta présence constante.

À mes amies, Aya, Nada, Hanadi, Nesrine, Néroz, pour leur amitié fidèle, leurs encouragements et leur soutien inconditionnel. Vos présences bienveillantes et vos paroles réconfortantes ont été des sources de force et de motivation tout au long de ce parcours.

Et à toutes les filles de notre promotion, pour leur soutien, leur camaraderie et les moments partagés. Ensemble, nous avons traversé les hauts et les bas de ce parcours universitaire, et votre présence a été une source d'inspiration et de motivation.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant espérés, et le fruit de votre soutien infailible. Merci d'être toujours là pour moi.

Avec toute ma gratitude et mon affection sincère,

abir

الملخص

يركز هذا البحث على دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين من المحاليل المائية باستخدام قشور الجوز المُفعلة بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH). تم تنفيذ تجارب الامتزاز في نظام الدُفعات الثابتة. تم تحسين العوامل المؤثرة على عملية امتزاز أزرق الميثيلين (القطر الأولي، التركيز الابتدائي لأزرق الميثيلين ، كتلة المادة المازة ومدة الامتزاز) باستخدام تصميم Box-Behnken بهدف تقليل الوقت وعدد التجارب. أظهرت النتائج أن إزالة أزرق الميثيلين من خلال عملية الامتزاز كانت شبه كاملة، حيث بلغت نسبة التحلل % 94.21.

أكد تحليل التباين (ANOVA) أن النموذج المفترض كان مناسبًا بشكل إحصائي لوصف النتائج التجريبية ($R^2 = 99.54\%$) والمعدل ($R^2 = 97.00\%$) ، وأكدت البقايا هذا التوافق التام بين البيانات التجريبية والنظرية. أدت عملية التحسين باستخدام مؤشر الرغبة المركب ($D = 1.000$) إلى تحقيق أقصى كفاءة ($R=94.21\%$) في الظروف المثلى.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، تحسين، Box-Behnken، أزرق الميثيلين ، قشور الجوز.

Résumé

Le présent travail est axé sur l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses en utilisant des coquilles de noix activées par hydroxyde NaOH. Les essais d'adsorption de bleu de méthylène ont été étudiés en mode statique (batch). L'optimisation des paramètres gouvernants le procédé d'adsorption du bleu de méthylène (d , $C_{0\text{MB}}$, m_{ads} , et le temps), a été réalisé en utilisant un plan Box-behnken dans le but de minimiser le temps et nombres des expériences. Les résultats obtenus ont montré que l'élimination de MB par le procédé d'adsorption est presque totale, avec un taux de dégradation atteignant 94,21%.

L'analyse de la variance **ANOVA** a montré que le modèle postulé est statistiquement adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux (**$R_2 = 99,54\%$**) et (**$R_{2\text{adj}} = 97,00\%$**), ainsi que les résidus ont confirmé cette parfaite corrélation entre les données expérimentales et théoriques. L'optimisation par désirabilité composite (**$D = 1.000$**) a abouti à un rendement maximal (**$R = 94,21\%$**) pour les conditions optimales.

Mots clés : Adsorption, Optimisation, Box-behnken, bleu de méthylène, coquilles de noix.

Abstract

The present work focuses on studying the adsorption of methylene blue from aqueous solutions using hydroxide-treated walnut shells. The methylene blue adsorption tests were studied in static mode (batch). The optimization of the parameters governing the methylene blue adsorption process (d, C0 MB, mads, and time), was carried out using a Box-behnken plan with the aim of minimizing the time and number of experiments. The results obtained showed that the elimination of MB by the adsorption process is almost complete, with a degradation rate reaching 94.21%. The ANOVA analysis of variance showed that the postulated model is statistically adequate to describe our experimental results ($R^2 = 99.54\%$) and ($R^2_{adj} = 97.00\%$), as well as the residuals confirmed this perfect correlation between the experimental and theoretical data. Optimization by composite desirability ($D = 1,000$) resulted in a maximum yield ($R = 94.21\%$) for the optimal conditions. Key words: Adsorption, Optimization, Box-behnken, methylene blue, walnut shells.

Key Words : Adsorption, Optimization, Box-behnken, methylene blue, walnut shells.

Liste des abréviations

A_t	Absorption Initiale de la solution de Bleu de Méthylène en mg/l
A_f	Absorption finale de la solution de Bleu de Méthylène en mg/l
ANOVA	Modélisation et analyse de la variance
BBD	box behnken design
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BM	Bleu de Méthylène
C	concentration initiale de l'espèce à doser
C₀	Concentration initiale du colorant (mg L ⁻¹)
D	La désirabilité composite
D	Diamètre de l'adsorbant
DBO5	Demande biologique en oxygène (mg L-1)
DCO	Demande biologique en oxygène (mg L-1)
E	vecteur des écarts
F	Test de fisher
K	Le nombre de facteurs
P	Probabilité
PH	Potentiel Hydrogène
R (%)	Rendement de dégradation (%)
R_{Exp}	Taux de dégradation obtenue
R_{Pred}	Taux prédite
R_{adj}	Taux ajuster
T	Température (°C)
T	Le temps
T	Test de student
M	Masse de l'adsorbant
UV	Ultra-violet
UV-Vis	Ultra-violet-visible
Xi	niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai
Y	vecteur des réponses
ε	Le nombre de facteurs testés
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)

Liste des Figures

Figure I. 1: schéma récapitulatifs des différentes classes de colorants selon leur composition chimique ..	4
Figure I. 2: Direct Red 16	5
Figure I. 3: Le colorant réactif conforme à la revendication 9.....	5
Figure I. 4: C.I. Acid red 27	5
Figure I. 5: Bleu de méthylène	6
Figure I. 6: Disperse Orange 30	6
Figure I. 7: Pigment rouge 4	7
Figure I. 8: Bleu de méthylène	7
Figure I. 9: Effet de la bioaccumulation des polluants dans les milieux aquatiques.....	9
Figure II. 1 : Principe de la coagulation/floculation.	12
Figure II. 2: principe de la sédimentation	13
Figure II. 3: principe de l’ozonation.....	14
Figure II. 4: Phénomène d’adsorption de l’adsorbât à la surface d’un adsorbant.	16
Figure II. 5: Charbon Actif.....	18
Figure II. 6: Luffa.....	19
Figure II. 7: Coquilles de Noix	19
Figure II. 8: Les différents types de facteur.	22
Figure II. 9 : Illustration de l’effet d’un facteur	23
Figure II. 10 : Illustration d’une interaction	23
Figure II. 11: Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.....	24
Figure III. 2: Mélangeur magnétique et Balance numérique.....	27
Figure III. 3: Spectrophotomètre UV-Visible.....	28
Figure III. 4: Tamiseur	28
Figure III. 5: Spectre d’absorption UV-Vis du BM dans l’eau distillée à 20 mg L ⁻¹	29
Figure III. 6 : schéma explicatif sur la récolte et la préparation des coques de noix	30
Figure III. 7: schéma explicatif de l’activation des coques des noix	31
Figure III. 8: Montage du protocole opératoire utilisé lors de la dégradation du BM	31
Figure IV. 1 : Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leur interaction sur le taux de la dégradation du BM	35

Figure IV. 2 : Diagrammes des principaux effets des réponses.	36
Figure IV. 3 : Diagramme des interactions pour R the%	38

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.	10
Tableau IV. 1: Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du BM par la technique d'adsorption.	31
Tableau IV. 2: Matrice de conception de BBD et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.	33
Tableau IV. 3: Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MB par la technique d'adsorption.	34
Tableau IV. 4: Les conditions optimales de l'élimination de BM par coquille de noix	39

Table des matières

I.1.	Introduction.....	3
I.2.	Historique des colorants	3
I.3.	Types de colorants.....	4
I.3.1.	Colorants ioniques	4
I.3.2.	Colorants non ioniques.....	6
I.4.	Bleu du méthylène.....	7
I.5.	Toxicité des colorants	8
I.6.	Normes et réglementation	9
II.1.	Introduction	11
II.2.	Méthodes de traitement	11
II.3.	Plans d'expériences.....	20
III.1.	Introduction	27
III.2.	Appareillages	27
III.2.1.	Balance numérique (Digitale balane).....	27
III.2.2.	Mélangeur magnétique.....	27
III.2.3.	Spectrophotomètre UV-Visible	27
III.2.4	Tamiseur	28
III.3.	Produits chimiques	29
III.3.1	Préparation et analyse des solutions du Bleu de méthylène.....	29
III.3.	Préparation de l'adsorbant	29
	Des études antérieures ont mis en évidence l'utilisation des coquilles de noix dans le domaine de l'adsorption et la dépollution.	30
III.3.1.	Protocole de la préparation et activation des noix	30
III.4.	Protocole générale de dégradation du Bleu de méthylène.....	31
I.3.3.	Détermination des conditions optimales.....	38

An orange ribbon graphic with a central rectangular panel and two side flaps that fold inward. The text is centered on the central panel.

***Introduction
Générale***

De nos jours, la pollution de l'environnement et les problèmes écologiques attirent de plus en plus l'attention du monde. Après que l'homme a vu se développer son savoir-faire, les problèmes de la pollution sont devenus une réalité incontournable qui menace sa vie actuelle et future [1-4]. Les activités humaines exercent sur l'environnement diverses formes de pollution notamment les colorants. Une grande quantité de colorants utilisés dans les industries du textile sont des composés organiques, qui sont caractérisés par le groupe chromophore lié à des cycles aromatiques (Rouge Congo, jaune alizarine R, et méthyle orange, malachite green,...) [1-2]. Ces composés qui ont un fort impact toxicologique car ils sont non biodégradables et leurs effets sont nuisibles à la faune, la flore et êtres vivants. Tous les compartiments de l'environnement sont affectés. La toxicité de ces composés est accentuée grâce à la bioaccumulation et peuvent être transportés et libérés ailleurs, surtout dans les milieux récepteurs, les sédiments et les aliments [5-8]. Parmi ces colorants, le Bleu de Méthylène (BM) est fréquemment employé et se distingue par sa toxicité, sa persistance et ses effets délétères sur les écosystèmes aquatiques.

Plusieurs techniques physicochimiques ont été utilisées pour éliminer les colorants de milieux aquatiques, y compris l'oxydation avancée, biodégradation microbienne, et photo-dégradation. Cependant, un nombre de ces techniques sont trop coûteuses, surtout lorsqu'elles sont utilisées pour traiter de grands flux de déchets. Par conséquent, l'adsorption sur des substrats solides naturels tels que les argiles, le carbone activé et les fibres naturelles sont parmi les techniques les plus pratiques et les plus économiques utilisées pour éliminer les composés azoïques et leurs dérivés des milieux aqueux.

Dans le présent travail nous nous sommes fixé comme objectif, la réalisation d'une étude de valorisation des coquilles de noix comme un matériau naturel; dans le but de les utiliser dans l'adsorption du BM dans l'eau. Pour obtenir une élimination appropriée de ce colorant, nous avons traité les coquilles naturelles avec hydroxyde de sodium.

L'optimisation a été réalisée en utilisant un plan expérimental Box-Behnken BBD. Pour obtenir une élimination appropriée de ce colorant du milieu aqueux, quatre paramètres avec deux niveaux ont été sélectionnés, y compris la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de BM, le diamètre des coquilles de noix et le temps de réaction. L'étude des effets des facteurs et de leurs interactions sur le processus de la dégradation permet de déterminer les optimums de conduction. Le présent manuscrit se subdivise en deux parties :

La première comporte deux chapitres :

- 🚩 Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique relatant des généralités sur les colorants.

- ✚ Le second chapitre englobe les différentes techniques utilisées dans le traitement des colorants

La seconde partie comporte aussi deux chapitres :

- ✚ Le troisième chapitre rassemble les principaux protocoles opératoires adoptés pour réaliser cette étude. Différentes techniques sont décrites notamment, celles relatives au nettoyage des adsorbants, préparation des échantillons, l'activation des supports utilisés.
- ✚ Le quatrième et le dernier chapitre englobe la discussions et l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin, nous concluons notre travail en rappelant les différentes contributions que nous avons apporté au sujet et essayerons de dégager les nouvelles perspectives de recherches.



Partie Théorique

Chapitre I
Généralités sur les
colorants

I.1. Introduction

Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde du manganèse, l'hématite de l'encre étaient utilisés mais lorsque on parle de matières colorantes il est interdit de confondre entre ces deux termes colorant et pigments car la différence entre les deux est représentée en ce que les colorants sont solubles dans le milieu d'application « l'eau », alors que les pigments insolubles. Par ailleurs, des colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. Les colorants sont des substances chimiques qui ont la capacité de donner la couleur à divers matériaux, notamment les textiles, les plastiques, les aliments, les cosmétiques, les encres, les peintures et bien d'autres. Leur fonction principale est de modifier la perception visuelle d'un objet en absorbant sélectivement certaines longueurs d'onde de la lumière visible tout en réfléchissant d'autres.[9-16]

I.2. Historique des colorants

L'histoire des colorants remonte à des millénaires, débutant avec l'utilisation des colorants naturels par les civilisations anciennes pour teindre des textiles et décorer des objets. Au fil des siècles, le commerce des colorants naturels s'est développé, favorisant l'échange de techniques de teinture entre différentes régions du monde. Les progrès dans la chimie des colorants au XIX^e siècle ont marqué une étape cruciale avec la découverte des premiers colorants synthétiques, conduisant à une révolution dans l'industrie des colorants et une expansion rapide de l'industrie textile. Depuis lors, des avancées continues dans la chimie des colorants ont conduit à la synthèse de nouveaux colorants avec des propriétés améliorées, tandis que l'industrie des colorants est devenue un secteur mondial en pleine expansion, utilisant une variété de colorants synthétiques et naturels dans divers domaines tels que l'industrie textile, l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique et l'industrie cosmétique, entre autres.

Un colorant est un produit capable de teindre une substance ou un ensemble de substances d'une manière durable. Il interagit avec le milieu dans lequel il est introduit, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur: groupements chromophores et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements auxochromes (tableau 1) (ce sont des groupements salifiables qui se présentent dans la solution de colorant sous forme de sels de sodium ou de calcium, ou de chlorures ou de sulfates).

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-CL)

I.3. Types de colorants

Les colorants peuvent être classés en deux grandes catégories : les colorants ioniques et les colorants non ioniques, en fonction de leur composition chimique et de leur comportement dans les solutions aqueuses.

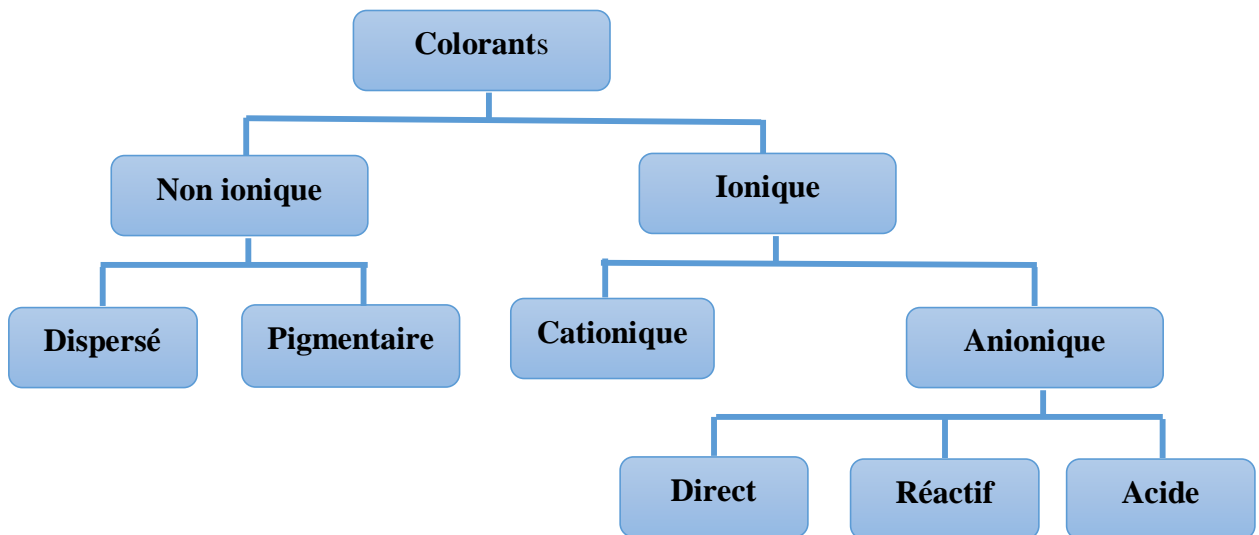


Figure I. 1: schéma récapitulatifs des différentes classes de colorants selon leur composition chimique

I.3.1. Colorants ioniques

Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau qui ont la capacité de se fixer directement sur les fibres textiles sans l'utilisation de mordants. Ils sont principalement utilisés pour teindre des tissus en coton, en lin et en viscose. Les principaux types de colorants directs comprennent les colorants azoïques, les colorants de diazo, et les colorants de cuve. Direct Red 16, figure I.1, est principalement utilisé pour le coton, soie, cuir, papier, bois de coloration. (Bisdiazo)

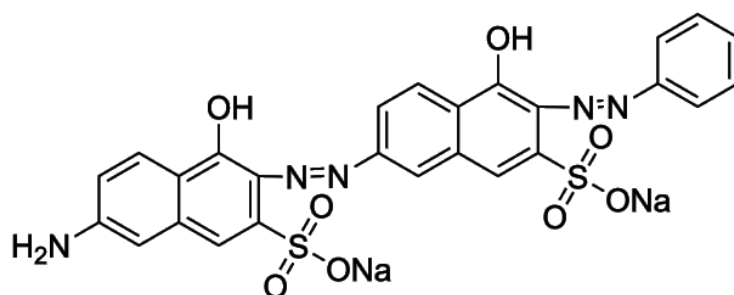


Figure I. 2: Direct Red 16

✚ Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont des colorants qui réagissent chimiquement avec les groupes fonctionnels des fibres textiles pour former une liaison covalente. Cela les rend extrêmement résistants au lavage et à la lumière, les rendant idéaux pour teindre des tissus en coton, en lin, en viscose et en fibres synthétiques. Les colorants réactifs sont largement utilisés dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements, de linge de maison et d'autres produits textiles.

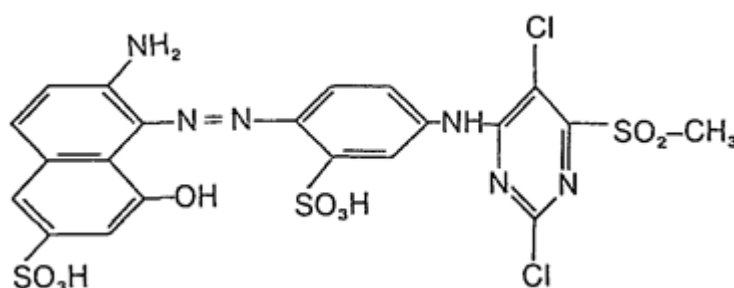


Figure I. 3: Le colorant réactif conforme à la revendication 9

✚ Colorants acides

Les colorants acides sont des colorants solubles dans l'eau et les acides qui sont utilisés pour teindre des fibres protéiques telles que la laine, la soie et les fibres synthétiques modifiées chimiquement. Ils nécessitent un environnement acide pour fixer la couleur sur les fibres. Les colorants acides sont largement utilisés dans l'industrie textile, notamment pour la teinture de laine et de soie, ainsi que dans l'industrie du papier pour la coloration de papier et de carton.

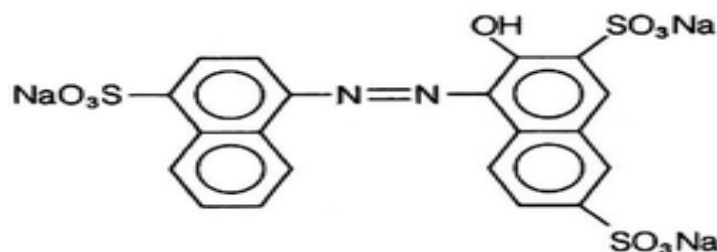


Figure I. 4: C.I. Acid red 27

✚ Colorants cationique

Les colorants basiques sont des colorants solubles dans l'eau qui ont un caractère basique et qui sont utilisés pour teindre des fibres acryliques, des fibres protéiques et des colorants papetières. Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile pour la teinture de fibres synthétiques et de coton, ainsi que dans l'industrie du papier pour la coloration de papier et de carton.

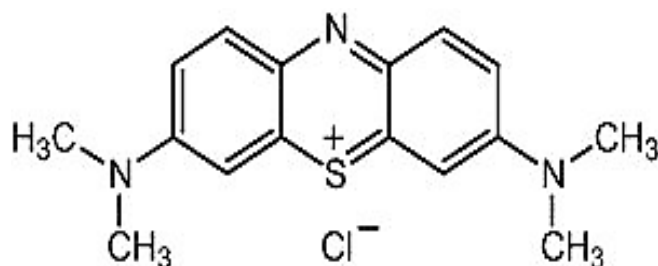


Figure I. 5: Bleu de méthylène

I.3.2. Colorants non ioniques

✚ Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des colorants insolubles dans l'eau qui sont dispersés dans un milieu aqueux sous forme de particules très fines. Ils sont principalement utilisés pour teindre des fibres synthétiques telles que le polyester et le nylon. Les colorants dispersés offrent une excellente stabilité des couleurs, une résistance à la lumière et une bonne pénétration des fibres, les rendant idéaux pour la teinture de tissus synthétiques.

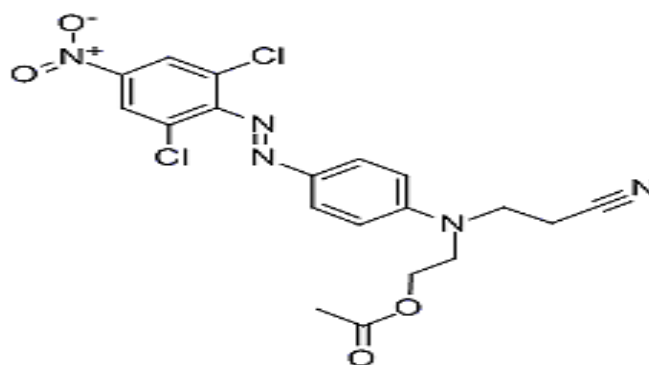


Figure I. 6: Disperse Orange 30

✚ Colorants pigmentaires

Les colorants pigmentaires sont des pigments insolubles dans l'eau qui sont dispersés dans un milieu liquide ou solide pour donner la couleur. Ils sont largement utilisés dans les peintures, les encres, les plastiques, les cosmétiques et d'autres applications où une couleur opaque et stable est souhaitée. [15,17]

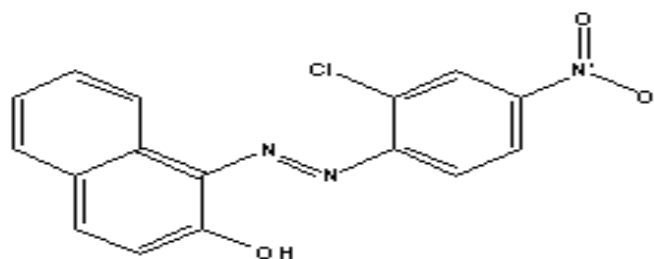


Figure I. 7: Pigment rouge 4

I.4. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé organique de formule chimique $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Il est utilisé dans divers domaines, notamment en tant que colorant, il est largement employé dans l'industrie textile pour teindre les fibres naturelles et synthétiques, comme un antiseptique dans le domaine médical, où il est utilisé pour traiter les infections de la peau et des muqueuses, et comme indicateur redox. Le bleu de méthylène change de couleur selon les conditions de pH, ce qui en fait un outil précieux en chimie analytique. Cette polyvalence d'usage reflète ses propriétés uniques et sa stabilité chimique. [18]

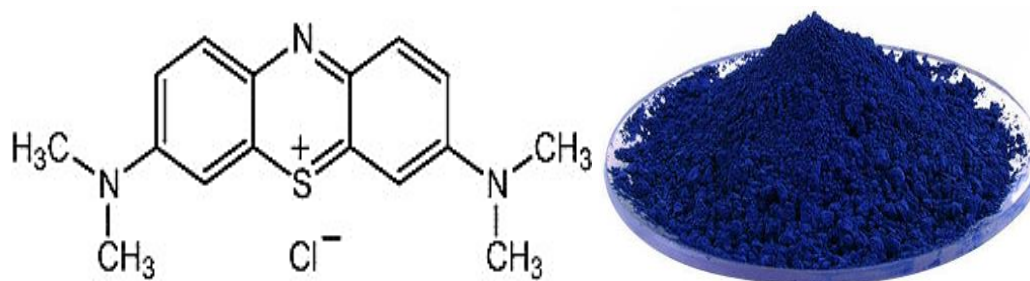


Figure I. 8: Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène a été découvert au 19^e siècle par le chimiste allemand Heinrich Caro. Depuis lors, ses applications et ses propriétés ont été largement étudiées et exploitées. Sa structure moléculaire comprend un noyau de phénazine qui confère ses propriétés colorantes.

I.4.1. Propriétés physicochimique

Les propriétés physicochimiques du bleu de méthylène sont importantes pour comprendre son comportement et ses applications dans divers domaines.

Solubilité : Le bleu de méthylène est un composé chimique qui se caractérise par sa solubilité dans l'eau, formant une solution bleue caractéristique. Cette solubilité peut varier en fonction de facteurs tels que le pH et la température de la solution. Des études ont montré que le bleu de méthylène peut présenter différentes affinités de solubilité selon les conditions environnementales. Par exemple, à des pH élevés, sa solubilité peut être réduite, tandis qu'à des pH plus bas, elle peut augmenter. Ces variations de solubilité sont importantes à prendre en compte dans diverses applications, telles que la teinture textile et le traitement des eaux usées. [19]

✚ **Stabilité thermique** : le bleu de méthylène est généralement stable à des températures modérées. Cependant, à des températures élevées, il peut subir une dégradation thermique. Cette décomposition thermique peut être étudiée avec des techniques telles que la thermogravimétrie, permettant de déterminer les conditions optimales de stockage et d'utilisation du bleu de méthylène. Comprendre sa stabilité thermique est crucial pour garantir sa qualité et son efficacité dans diverses applications industrielles et médicales. [20]

✚ **Réactivité chimique** : Sur le plan de la réactivité chimique, le bleu de méthylène peut réagir avec divers agents réducteurs ou oxydants, formant ainsi des produits d'oxydation ou de réduction. Cette réactivité chimique est souvent exploitée dans des applications telles que le traitement des eaux usées, où le bleu de méthylène est utilisé comme indicateur redox pour suivre les réactions de décoloration. Comprendre ses réactions chimiques est essentiel pour optimiser son utilisation dans ces processus. [21]

✚ **Absorption de la lumière** : Le bleu de méthylène présente une forte absorption dans la région du visible, avec un maximum d'absorption autour de 660 nm. Cette absorption est attribuée aux transitions électroniques au sein de sa structure moléculaire. Cette caractéristique en fait un outil précieux dans diverses applications, telles que l'histochimie en biologie et la photodynamique en médecine. La compréhension de ses propriétés d'absorption de la lumière est donc essentielle pour concevoir des expériences et des applications efficaces dans ces domaines. [22]

I.5. Toxicité des colorants

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues.

Le bleu de méthylène utilisé dans divers secteurs industriels tels que la médecine, la biologie et la teinture, peut avoir des conséquences significatives sur la santé humaine et l'environnement. Sur le plan de la santé, une exposition prolongée ou un contact direct avec ce composé peut entraîner une gamme de problèmes, notamment des irritations des voies respiratoires, des yeux et de la peau. De plus, des troubles gastro-intestinaux peuvent survenir, et des études ont signalé des effets toxiques sur les organes tels que le foie et les reins. Du point de vue environnemental, le rejet de bleu de méthylène

dans les eaux usées industrielles représente une source de pollution pour les écosystèmes aquatiques. Cela peut entraîner une détérioration de la qualité de l'eau et des dommages à la biodiversité, perturbant les chaînes alimentaires et menaçant la survie des organismes aquatiques.

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. [23]

De plus, le bleu de méthylène peut persister dans l'environnement pendant une période prolongée, ce qui pose des risques pour les écosystèmes terrestres s'il est déversé dans le sol ou s'il atteint les eaux souterraines, pouvant affecter la fertilité du sol et contaminer les ressources en eau. Pour atténuer ces effets néfastes, il est crucial d'adopter des pratiques de gestion des déchets adéquates dans les industries utilisant ce composé et de mettre en œuvre des mesures de prévention de la pollution pour limiter son impact sur la santé humaine et l'environnement. [24,25]

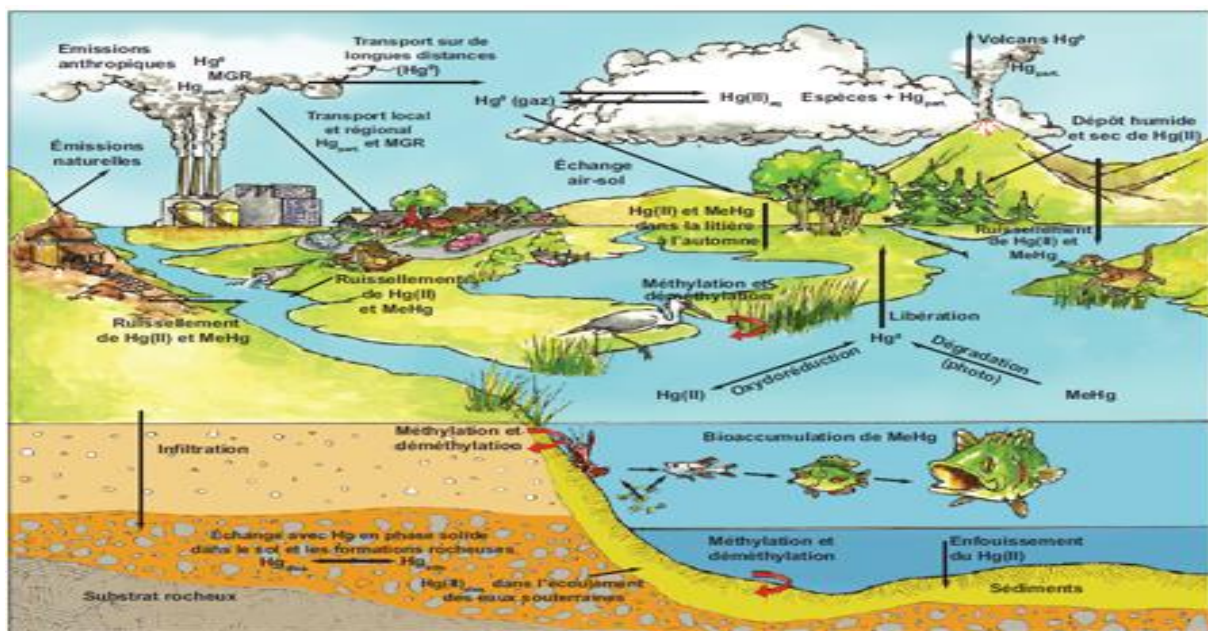


Figure I. 9: Effet de la bioaccumulation des polluants dans les milieux aquatiques.

I.6. Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduares devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur [26].

Tableau I. 1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5 – 8,5	6 – 9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0,4	0,5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

Chapitre II
Procédés de Traitement
des colorants

II.1. Introduction

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques [27]. Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colleur Index (60–70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

II.2. Méthodes de traitement

Les méthodes d'élimination des polluants, telles que la sédimentation, la zonation, la filtration et l'adsorption, jouent un rôle crucial dans la purification de l'eau et la préservation de la qualité des écosystèmes aquatiques.

II.2.1. Méthodes Biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr, la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO₅/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées. Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration [28,29].

II.2.2. Méthodes physico-chimique

A. Coagulation-floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [30]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [30].

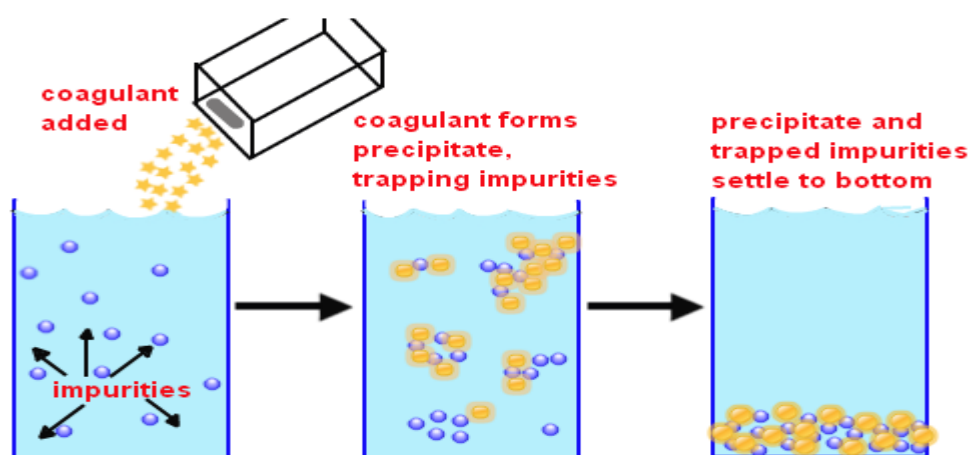


Figure II. 1 : Principe de la coagulation/floculation.

B. Sédimentation

La sédimentation est une méthode de traitement de l'eau largement utilisée pour éliminer les particules en suspension et les matières solides. Elle repose sur le principe de la gravité, qui permet aux particules plus lourdes de se déposer au fond d'un conteneur lorsqu'elles sont laissées en repos ; [31-33]

- Remplissez un conteneur d'eau contaminée jusqu'à une certaine hauteur, en veillant à laisser suffisamment d'espace pour que les particules puissent se déposer au fond.
- Laissez l'eau reposer pendant une période spécifique, généralement plusieurs heures à une journée, pour permettre aux particules en suspension de se déposer naturellement.
- Après le temps de repos, observez le fond du conteneur pour évaluer la quantité de sédiments accumulés. Délicatement, retirez l'eau clarifiée de la partie supérieure du conteneur sans perturber les sédiments déposés.

➤ Analysez la qualité de l'eau clarifiée pour évaluer l'efficacité de la sédimentation dans l'élimination des particules et des contaminants.

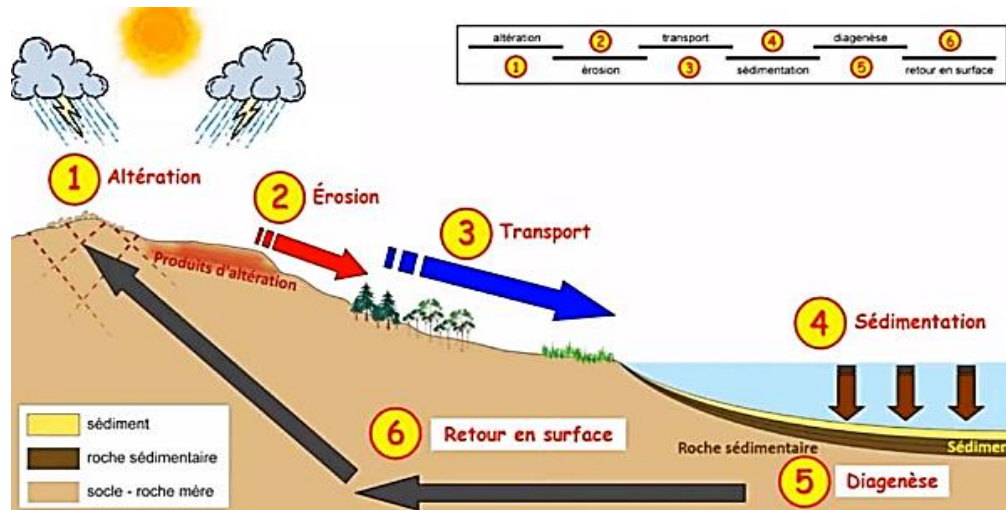


Figure II. 2: principe de la sédimentation

C. Ozonation :

L'ozonation est une méthode de traitement de l'eau qui utilise de l'ozone (O_3), un oxydant puissant, pour éliminer les polluants présents dans l'eau. L'ozone est produit par décharge électrique dans l'oxygène (O_2) et est ensuite injecté dans l'eau à traiter. Cette méthode est largement utilisée dans le traitement de l'eau potable, le traitement des eaux usées et d'autres applications industrielles pour éliminer une variété de contaminants ; [34]

- L'ozone est généralement produit en utilisant un générateur d'ozone qui utilise une décharge électrique pour convertir l'oxygène (O_2) en ozone (O_3).
- L'ozone produit est ensuite introduit dans l'eau à traiter à travers un système d'injection d'ozone. L'ozone peut être introduit dans l'eau sous forme de bulles ou en le diffusant directement dans l'eau.
- L'eau ozonée est ensuite mise en contact avec les polluants pendant une période spécifique pour permettre à l'ozone de réagir avec les contaminants présents.
- Après le traitement par ozonation, l'eau peut être soumise à d'autres étapes de traitement, telles que la filtration, pour éliminer les contaminants oxydés et les produits de réaction de l'ozone.

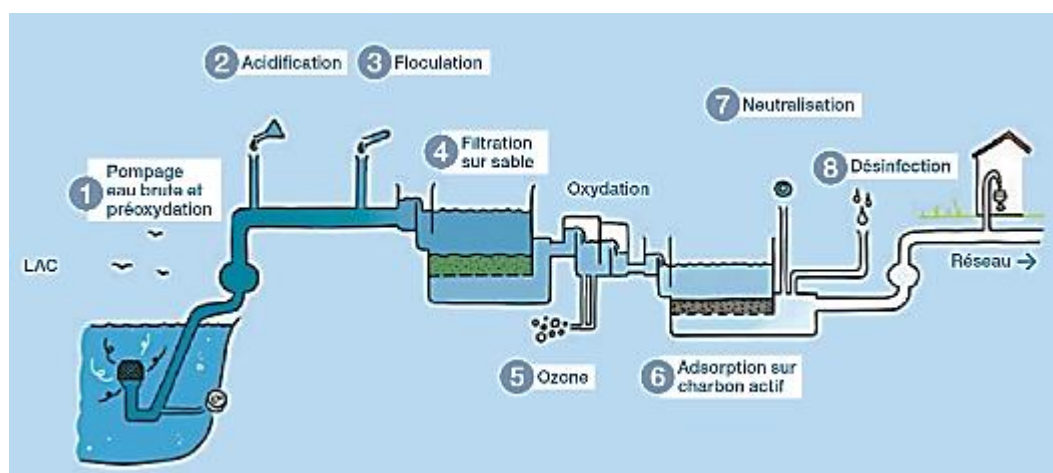


Figure II. 3: principe de l'ozonation

D. Adsorption

L'adsorption est un processus crucial utilisé dans le traitement de l'eau, les eaux usées et d'autres applications industrielles telles que la purification des gaz. Ce processus implique la fixation des molécules ou des particules d'une substance (adsorbât) à la surface d'un matériau solide (adsorbant), formant ainsi une couche de molécules à la surface du matériau solide. Les interactions entre les molécules de l'adsorbât et les sites actifs de l'adsorbant, souvent dues à des forces physiques ou chimiques, conduisent à une fixation temporaire ou permanente des molécules d'adsorbât à la surface de l'adsorbant, formant ainsi une couche d'adsorption. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer une variété de contaminants dans l'eau et les gaz, offrant une méthode efficace et polyvalente pour améliorer la qualité des liquides et protéger l'environnement. [35]

L'adsorption joue un rôle vital dans la dépollution de l'eau en offrant une méthode sélective, efficace et polyvalente pour éliminer une vaste gamme de contaminants. Grâce à sa sélectivité, l'adsorption peut cibler spécifiquement certains polluants tout en préservant les composants essentiels de l'eau, ce qui en fait une méthode précieuse dans le traitement de l'eau contaminée. De plus, son efficacité est remarquable, même à de faibles concentrations de contaminants, grâce à la grande capacité d'adsorption des matériaux utilisés, comme le charbon actif. Cette polyvalence permet à l'adsorption de s'adapter à différents types de contaminants, des composés organiques aux métaux lourds, ce qui en fait une méthode adaptée à divers contextes de dépollution de l'eau. En éliminant les contaminants de l'eau, l'adsorption contribue également à réduire les risques pour la santé publique associés à la consommation d'eau contaminée, soulignant ainsi son importance dans la protection de la santé humaine. Les références fournies offrent une compréhension approfondie des principes de l'adsorption et de son application dans le traitement de l'eau, ainsi que des recommandations pratiques pour la conception et l'exploitation des systèmes d'adsorption dans le contexte de la dépollution de l'eau. [36]

a. Types d'adsorption**➤ Adsorption physique (physisorption) :**

L'adsorption physique, également appelée physisorption, est un processus dans lequel les molécules d'adsorbât sont retenues à la surface de l'adsorbant par des forces physiques non spécifiques, telles que les forces de Van der Waals. Ces interactions sont faibles et se produisent généralement à basse température. La physisorption se caractérise par une adsorption réversible, ce qui signifie que les molécules d'adsorbât peuvent être libérées de la surface de l'adsorbant par simple chauffage ou réduction de la pression. Les molécules d'adsorbât sont attirées vers la surface de l'adsorbant en raison des forces d'attraction non spécifiques, telles que les forces de Van der Waals, résultant en une adsorption physique. Ces interactions sont généralement faibles et ne modifient pas de manière significative la structure chimique des molécules d'adsorbât. La physisorption est couramment utilisée dans le domaine du traitement de l'eau pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques, ainsi que dans d'autres applications telles que la séparation des gaz, l'adsorption de vapeurs et la purification de l'air. [37]

➤ Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique, également connue sous le nom de chimisorption, est un processus dans lequel des liaisons chimiques se forment entre les molécules d'adsorbât et les sites actifs de l'adsorbant. Ces liaisons chimiques conduisent à des changements permanents dans la structure de l'adsorbât, ce qui différencie la chimisorption de la physisorption. La chimisorption est souvent associée à des réactions chimiques spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbât et peut être irréversible. Lorsque les molécules d'adsorbât entrent en contact avec la surface de l'adsorbant, des liaisons chimiques se forment entre les deux, résultant en une adsorption chimique. Ces liaisons chimiques peuvent être covalentes ou ioniques, selon la nature des réactions chimiques impliquées. La chimisorption est largement utilisée dans le traitement de l'eau pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques, ainsi que dans des applications telles que la catalyse hétérogène, la séparation des mélanges gazeux et la récupération des métaux précieux. [36]

Dans le cadre de l'élimination des polluants aquatiques par adsorption, plusieurs mécanismes sont impliqués, notamment l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces mécanismes jouent un rôle crucial dans la fixation des polluants à la surface des matériaux adsorbants, ce qui permet leur élimination de l'eau.

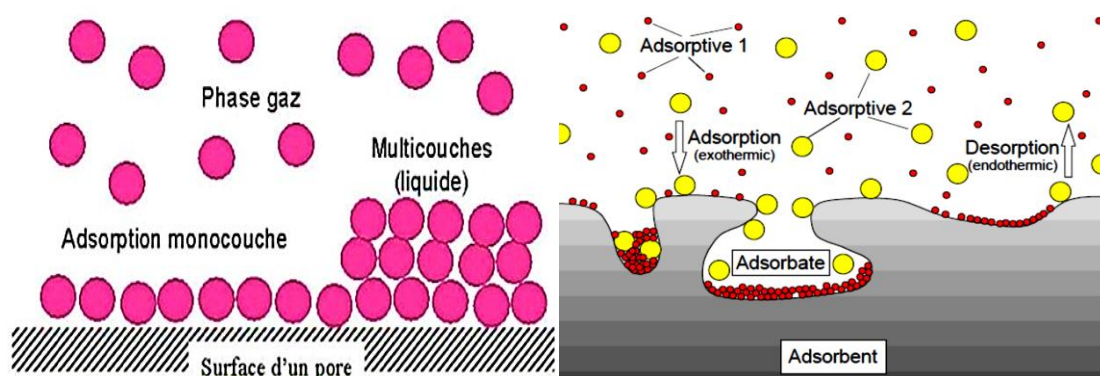


Figure II. 4: Phénomène d'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.

L'adsorption présente plusieurs avantages dans le contexte du traitement de l'eau et de la dépollution :

➤ **Sélectivité** : L'adsorption est sélective car elle dépend des interactions spécifiques entre les molécules de contaminants et les sites actifs de l'adsorbant. Ces interactions peuvent être influencées par des facteurs tels que la taille, la forme, la charge et la polarité des molécules adsorbées, ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant. Certains matériaux adsorbants peuvent être modifiés pour améliorer leur sélectivité envers certains contaminants spécifiques, ce qui permet une élimination plus efficace et spécifique des polluants ciblés tout en minimisant l'adsorption des composants indésirables de l'eau. [38]

✓ **Efficacité** : L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs facteurs, notamment la surface spécifique de l'adsorbant, la concentration des contaminants dans l'eau, le temps de contact entre l'eau et l'adsorbant, la température et le pH de la solution. Les matériaux adsorbants présentant une grande surface spécifique et une forte affinité pour les contaminants peuvent adsorber efficacement les polluants de l'eau, réduisant ainsi leur concentration à des niveaux acceptables. Les techniques d'optimisation des paramètres opérationnels peuvent améliorer encore l'efficacité de l'adsorption, ce qui en fait une méthode de traitement de l'eau hautement performante. [39,40]

✓ **Polyvalence** : L'adsorption est une méthode polyvalente car elle peut être utilisée pour éliminer une variété de contaminants présents dans l'eau, y compris les composés organiques, les métaux lourds, les pesticides, les produits pharmaceutiques, les colorants et les agents pathogènes. Cette polyvalence en fait une méthode de traitement de l'eau extrêmement flexible, capable de s'adapter à diverses conditions et exigences de traitement, ce qui en fait une option attrayante pour une large gamme d'applications de dépollution de l'eau. [41]

✓ **Réduction des sous-produits** : L'adsorption ne produit généralement pas de sous-produits chimiques indésirables, contrairement à d'autres méthodes de traitement de l'eau telles que la désinfection chimique qui peuvent former des sous-produits toxiques ou indésirables. Cela réduit les

risques pour la santé humaine et préserve la qualité de l'eau traitée, ce qui en fait une méthode de traitement de l'eau plus sûre et plus respectueuse de l'environnement. [42]

b. Facteurs influençant l'adsorption

Les processus d'adsorption sont influencés par une multitude de facteurs qui jouent un rôle crucial dans l'efficacité et la sélectivité de l'élimination des polluants.

➤ **Nature des polluants et de l'adsorbant :** La nature des polluants à éliminer ainsi que celle de l'adsorbant utilisé jouent un rôle fondamental dans le processus d'adsorption. Les caractéristiques physico-chimiques des polluants, telles que leur taille, leur forme, leur polarité et leur solubilité, déterminent leur affinité avec l'adsorbant. De même, les propriétés de l'adsorbant, telles que sa surface spécifique, sa porosité, sa charge électrique et sa composition chimique, influencent sa capacité à adsorber les polluants. Les interactions entre les polluants et l'adsorbant sont donc fortement dépendantes de leur nature respective. [42]

➤ **Conditions environnementales:** Les conditions environnementales telles que la température, la pression, le pH, et la concentration des polluants dans l'eau influencent significativement les processus d'adsorption. Par exemple, des températures plus élevées peuvent accélérer les réactions d'adsorption, tandis que des variations de pH peuvent affecter la charge des surfaces de l'adsorbant et des polluants, modifiant ainsi leurs interactions. De même, des variations de pression peuvent influencer la solubilité des polluants dans l'eau, impactant ainsi leur adsorption sur l'adsorbant. [43]

➤ **Caractéristiques du système d'adsorption :** Les paramètres liés au système d'adsorption, tels que la taille des particules d'adsorbant, la vitesse d'écoulement de l'eau, la densité de charge électrique de l'adsorbant, et la durée de contact entre l'eau et l'adsorbant, ont également un impact significatif sur l'efficacité de l'adsorption. Par exemple, une plus grande surface spécifique de l'adsorbant peut augmenter sa capacité d'adsorption, tandis qu'une vitesse d'écoulement trop élevée peut réduire le temps de contact entre l'eau et l'adsorbant, diminuant ainsi l'efficacité du processus. [42,43]

c. Types d'adsorbants

Un adsorbant est un matériau qui a la capacité d'adsorber, c'est-à-dire de retenir sélectivement des particules, des molécules ou des ions à sa surface, généralement à partir d'un liquide ou d'un gaz. L'adsorption se produit par des interactions physico-chimiques entre les molécules adsorbées et les sites actifs de la surface de l'adsorbant. Les adsorbants sont largement utilisés dans divers domaines, tels que le traitement de l'eau, la purification de l'air, la séparation des gaz, la catalyse et d'autres applications industrielles et environnementales. Les types d'adsorbants, tels que les charbons actifs, les zéolithes et les résines échangeuses d'ions, présentent des avantages et des limitations variés. La recherche actuelle vise à développer des adsorbants innovants pour relever les défis liés à la qualité de

l'eau et à la présence de nouveaux polluants. Les progrès récents dans la synthèse et l'évaluation des performances des adsorbants ouvrent de nouvelles perspectives pour améliorer les technologies d'adsorption dans le traitement de l'eau. [44]

➤ **Charbon Actif** : Le charbon actif, également connu sous le nom de charbon activé, est un adsorbant largement utilisé dans le traitement de l'eau et de l'air en raison de sa capacité à éliminer une grande variété de contaminants. Il est constitué principalement de carbone et possède une structure poreuse développée qui lui confère une surface spécifique élevée. Cette structure poreuse est obtenue grâce à un processus d'activation, qui peut être thermique, chimique ou physique. Le charbon actif est efficace pour éliminer les contaminants organiques, les produits chimiques toxiques, les métaux lourds et les composés aromatiques de l'eau et de l'air. Il est largement utilisé dans le traitement de l'eau potable, le traitement des eaux usées, la purification de l'air, la décoloration des solutions et d'autres applications industrielles. Les méthodes de caractérisation courantes du charbon actif incluent la mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (méthode BET), l'analyse de la taille des pores et la détermination de la capacité d'adsorption.



Figure II. 5: Charbon Actif

➤ **Luffa** : Le luffa, également appelé éponge végétale, est un adsorbant naturel dérivé des fibres internes de la plante de luffa. Ces fibres présentent une structure poreuse naturelle qui les rend appropriées pour l'adsorption des contaminants de l'eau. Après avoir été séchées, écorcées et lavées pour éliminer les impuretés, les fibres de luffa peuvent être utilisées telles quelles ou transformées en filtres, tampons ou éponges pour filtrer l'eau et éliminer les contaminants. Le luffa est efficace pour éliminer les particules en suspension, les matières organiques, certains contaminants chimiques et les micro-organismes présents dans l'eau. Son utilisation est souvent considérée comme une alternative écologique et économique aux adsorbants synthétiques. Les méthodes de caractérisation du luffa comprennent l'analyse de sa structure poreuse, de sa surface spécifique et de sa capacité d'adsorption.

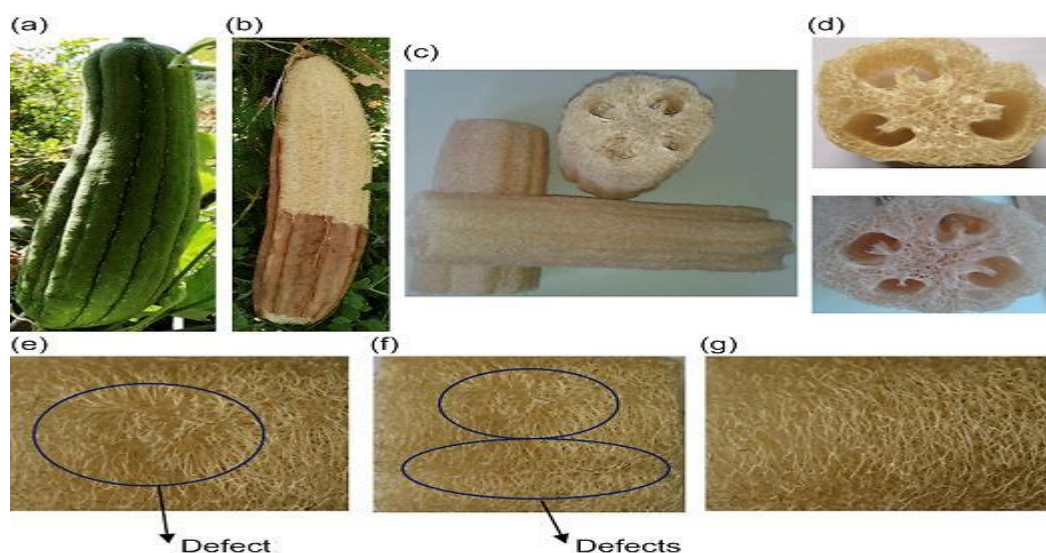


Figure II. 6: Luffa

➤ **Coquilles de Noix :** Les coquilles de noix, provenant de diverses noix comme les noix de coco, les noisettes et les amandes, sont un autre type d'adsorbant naturel largement utilisé pour l'élimination des contaminants de l'eau. Ces coquilles sont principalement composées de cellulose et de lignine, avec une structure poreuse qui offre une grande surface spécifique pour l'adsorption. Les coquilles de noix sont généralement broyées et tamisées pour obtenir la taille de particule souhaitée, puis activées si nécessaire pour augmenter leur efficacité d'adsorption. Elles sont efficaces pour éliminer les colorants, les métaux lourds, les substances organiques et d'autres contaminants présents dans l'eau. Les méthodes de caractérisation des coquilles de noix comprennent l'analyse de leur structure poreuse, de leur surface spécifique et de leur capacité d'adsorption.



Figure II. 7: Coquilles de Noix

Plan d'expériences

II.3. Plans d'expériences

Les plans d'expériences sont conçus pour optimiser l'organisation des essais dans le cadre de recherches scientifiques ou d'études industrielles. Ils sont pertinents pour diverses disciplines et industries dès lors que l'on cherche à établir une relation entre une variable d'intérêt, y , et des variables, x_i . Lorsque l'on s'intéresse à une fonction telle que :

$$y = f(x_i)$$

Les plans d'expériences permettent d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum de tests. Cela nécessite de suivre des règles mathématiques strictes et d'adopter une approche rigoureuse. Divers plans d'expériences existent pour répondre à toutes les situations rencontrées par les expérimentateurs. Les principes fondamentaux de cette discipline seront présentés, ainsi qu'un aperçu des principaux types de plans. La méthode des plans d'expériences repose sur deux concepts clés : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des variables étudiées.

Dans le secteur industriel, les plans d'expériences, initialement confidentiels jusqu'après la Seconde Guerre mondiale, se sont développés au Japon dans les années 1950 et 1960 grâce à TAGUCHI, avant d'être diffusés et largement appliqués aux États-Unis dans les années 1970. En Europe, les grandes entreprises industrielles ont adopté ces méthodes à partir des années 1980. Aujourd'hui, les plans d'expériences sont utilisés par l'ensemble des industriels, tant les grands que les petits. Cette méthode est désormais considérée comme un outil essentiel pour la qualité, indispensable à la conception des produits pour optimiser les paramètres de développement, ainsi qu'au cours de la production en complément des méthodes de maîtrise des procédés [45].

II.3.1. Définition

Un plan d'expérience est une méthode pour organiser des expériences scientifiques et industrielles afin d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'essais, en fonction de l'objectif préalablement fixé. Utilisée dans divers domaines scientifiques, cette méthode repose sur deux notions clés : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des variables étudiées. En général, un plan d'expérience vise à mettre en évidence et à quantifier l'influence entre deux types de variables : les facteurs et les réponses [46].

II.3.2. Intérêt et domaines d'application des plans d'expériences

Les plans d'expériences, utilisés en recherche et développement industriel, sont appliqués dans divers secteurs tels que les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, mécaniques, automobiles et métallurgiques. Leur objectif est de déterminer les facteurs clés pour la conception de nouveaux produits ou procédés, d'optimiser les réglages des procédés de fabrication ou des appareils de mesure, et de prédire le comportement des procédés par modélisation. Cette méthode s'inscrit dans une démarche globale d'amélioration de la qualité [47,48].

II.3.3. Conditions d'application des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont particulièrement utiles en recherche lorsqu'un grand nombre de paramètres est impliqué, permettant de réduire les essais, gagner du temps et de l'argent, et obtenir de meilleurs résultats. Ils sont essentiels pour concilier diverses exigences. La réussite de cette démarche repose sur la planification des essais, la qualité des expériences, la maîtrise des outils mathématiques comme la régression linéaire multiple, et l'utilisation des statistiques pour valider les modèles et identifier les effets significatifs. Pour appliquer cette méthode, il faut que les valeurs des variables soient connues avec une erreur minimale et que la réponse soit homoscedastique, ce qui nécessite une cohérence dans les gestes, le matériel et la cadence tout au long des expérimentations.

II.3.4. Choix de la méthode d'expérimentation

Il est essentiel de choisir une méthode d'expérimentation qui permette une interprétation facile des résultats tout en réduisant le nombre d'essais sans compromettre leur qualité. La théorie des plans d'expériences offre les conditions idéales pour obtenir une précision maximale avec le minimum d'essais, garantissant ainsi une efficacité maximale tout en minimisant les coûts.

II.3.4.1. Terminologie

Dans la conception des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés, dont nous allons définir et préciser la signification de chacun.

II.3.4.2. Facteurs

Les facteurs, qui sont des paramètres pouvant influencer les réponses et être modifiés, sont étudiés dans un plan d'expériences. Il existe deux types de facteurs d'entrée :

- **Facteur quantitatif** : Un facteur quantitatif est un facteur mesurable, souvent à variation continue (variable numérique qui peut prendre un nombre infini de valeurs réelles), ou discrète (variable numérique qui prend uniquement un nombre limité de valeur réelle).

- **Facteur qualitatif** : Un facteur qualitatif est un facteur non mesurable, on distingue des variables qualitatives ordinales (sont des variables qui contiennent un ordre), et nominales (sont des variables qui correspondent à des noms, il n'y a aucun ordre).

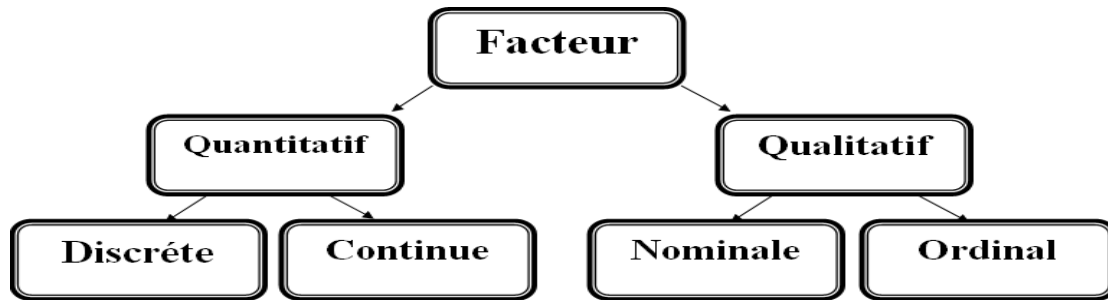


Figure II. 8: Les différents types de facteur.

II.3.4.3. Réponses

La réponse dans un plan d'expériences représente la mesure effectuée à chaque essai, permettant ainsi de déterminer les facteurs qui influencent son évolution. Cette grandeur peut être quantifiable, telle que la résistance à la compression, l'affaissement ou la présence d'air occlus, mais elle peut aussi être qualitative, comme une évaluation visuelle de l'état d'une surface ou une appréciation concernant la ségrégation ou l'absence de ségrégation dans un béton. La sélection des réponses est une étape cruciale, car l'analyse et les conclusions qui en découlent dépendent de ce choix. Une réponse inappropriée au problème rendrait l'expérimentation inutile ou conduirait à des conclusions insignifiantes. Il est essentiel de choisir une réponse qui permette de répondre clairement à la question posée, et cette décision n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît, constituant parfois la principale difficulté à surmonter.

II.3.4.4. Matrice d'Expérience

La matrice d'expérience est une représentation mathématique, codée ou non, de toutes les expériences à réaliser. Elle est composée de n lignes (n expériences) et K colonnes (K variables étudiées). L'élément X_{ij} de la matrice correspond à la valeur des niveaux de la j ème variable pour la i ème expérience.

II.3.4.5. Effet d'un Facteur

L'effet d'un facteur X est défini par la variation de la réponse Y lorsque X passe du niveau(-1) au niveau (+1). Graphiquement, un effet important se traduit par une inclinaison marquée sur le diagramme.

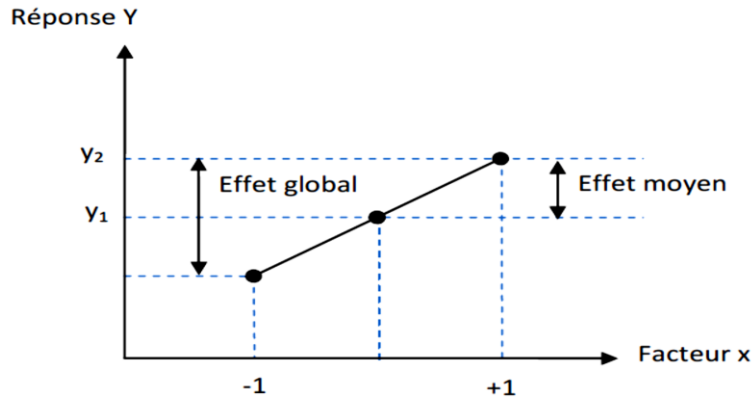


Figure II. 9 : Illustration de l'effet d'un facteur

II.3.4.6. Interaction

L'interaction entre deux facteurs se manifeste lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur d'un autre facteur. Sur un diagramme, cela se traduit par des droites non parallèles, plus elles divergent, plus l'interaction est forte.

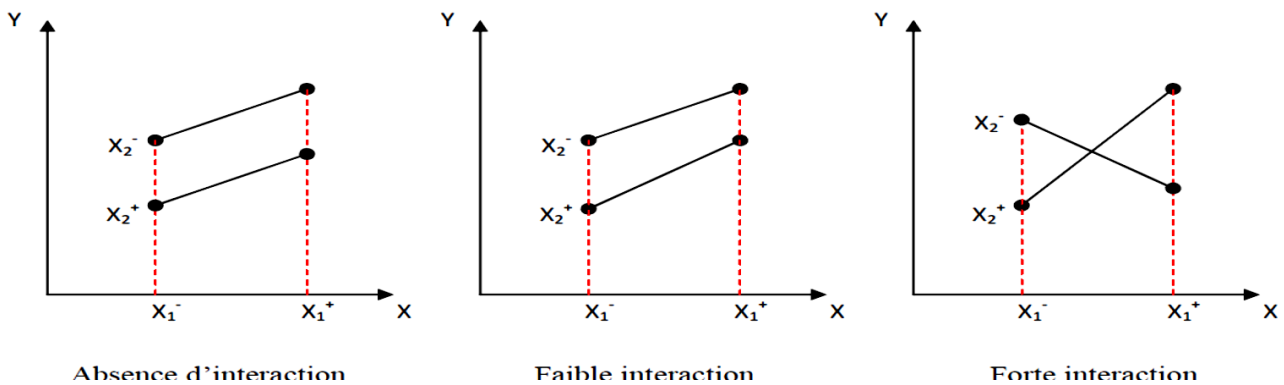


Figure II. 10 : Illustration d'une interaction

II.3.4.7. Modèle Mathématique

Un modèle mathématique est une relation qui montre comment une réponse change en fonction de la variation d'un ou plusieurs facteurs. Il permet de calculer les réponses dans le domaine d'étude sans effectuer toutes les expériences, et est souvent désigné comme modèle postulé ou a priori [49,50].

II.3.5. Différents types de plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur [47,51]:

- Plans factoriels complets.
- Plans factoriels fractionnaires.

- Plans pour surfaces de réponses (plans de Box-Behnken, plans composites, ...).
- Plans de mélanges.
- Plans booléens.
- Plans optimaux.
- Plans pour simulations numériques.

Le plan qui fait l'objet de notre travail est le plan de Box-Behnken (BBD).

II.3.4. Plans de Box-Behnken

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

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (figure III.9). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier [52,53].

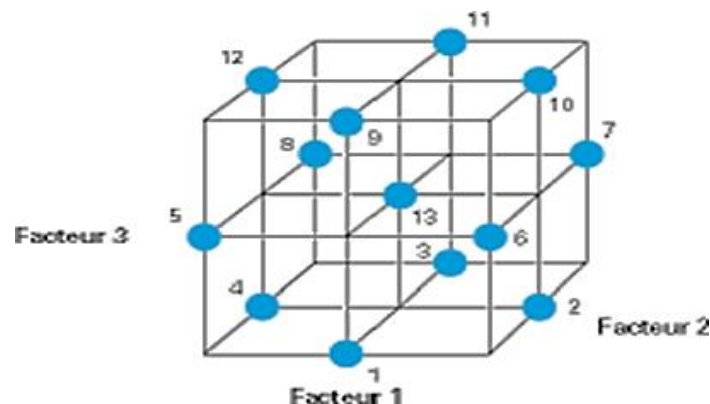


Figure II. 11: Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

A decorative orange ribbon graphic with a central rectangular panel and two side flaps that fold inward.

*Partie
Expérimentale*

An orange ribbon graphic with a central rectangular panel and two side flaps that fold inward. The text is centered on the central panel.

Chapitre III
Matériels et
méthodes

III.1. Introduction

Ce travail repose sur l'étude de la réduction de la toxicité du Bleu de méthylène par la technique d'adsorption. Afin d'obtenir des résultats optimaux, des essais d'adsorption ont été effectués en fonction de divers paramètres physico-chimiques. Cette section présente l'étude expérimentale réalisée, comprenant la description des protocoles de préparation et d'analyse des solutions, le protocole de dégradation, l'optimisation des paramètres influençant le processus de dégradation, ainsi que l'interprétation des résultats obtenus.

III.2. Appareillages

Les différents dispositifs utilisés dans ce travail sont :

III.2.1. Balance numérique (Digitale balane)

Il est utilisé pour déterminer les masses des produits chimiques employés dans la préparation, et affiche quatre chiffres après la virgule (0,0000), comme illustré dans la figure ci-dessus :

III.2.2. Mélangeur magnétique

Il s'agit d'un dispositif de mélange couramment utilisé dans les laboratoires de chimie. Il se compose principalement d'un aimant rotatif, actionné par un autre aimant ou un champ magnétique indépendant. En général, l'un des aimants permanents est couplé à un moteur électrique tandis que l'autre aimant est immergé dans le liquide. Lorsque l'aimant couplé au moteur tourne, l'aimant immergé dans le liquide est entraîné à tourner dans la même direction, sans contact mécanique direct entre eux.

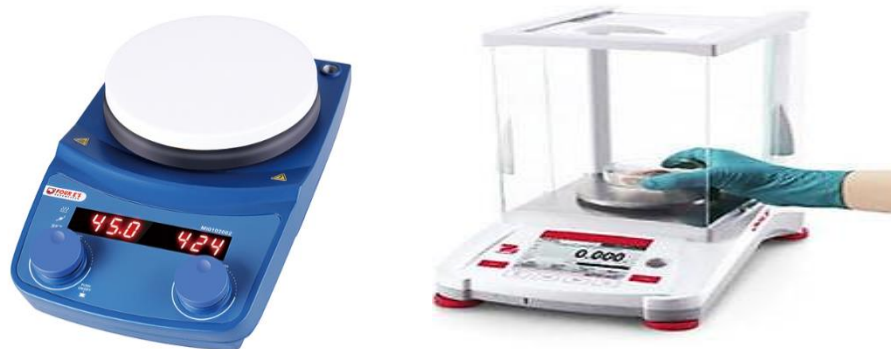


Figure III. 1: Mélangeur magnétique et Balance numérique

III.2.3. Spectrophotomètre UV-Visible

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible à faisceau unique, permettant de mesurer l'absorbance dans la plage de longueurs d'onde de 350 à 800 nm. La compensation se fait automatiquement, et l'absorbance est mesurée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} dans un intervalle d'absorbance compris entre 0,1 et 1,5. Les mesures ont été effectuées avec des cuvettes de 10 mm d'épaisseur. Un spectrophotomètre est généralement composé de trois parties distinctes : la source lumineuse, le système optique, et le détecteur. Bien que ces composants puissent être séparés, ils sont

habituellement intégrés dans un seul appareil pour les analyses chimiques. L'échantillon est placé sur le trajet optique, soit avant, soit après le système optique, en fonction du type de détecteur utilisé.

Le suivi de la dégradation du BM a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre, à une longueur d'onde maximale de 663-664 nm. Des cuvettes en plastique et en verre, avec un trajet optique de 1 cm, ont été utilisées pour ces mesures.



Figure III. 2: Spectrophotomètre UV-Visible

III.2.4 Tamiseur

Un tamiseur est un dispositif utilisé pour séparer les éléments de différentes tailles dans un mélange de substances solides. Le tamiseur fonctionne en faisant passer le mélange à travers un tamis, qui est une surface perforée avec des ouvertures de tailles spécifiques. Les particules plus petites passent à travers les ouvertures, tandis que les particules plus grandes sont retenues à la surface du tamis. Cela permet de séparer les matériaux en fonction de leur taille, ce qui peut être utile pour des applications telles que le tri, le filtrage ou la classification.

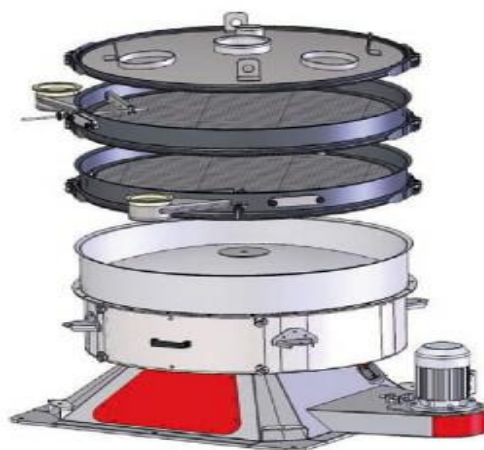


Figure III. 3: Tamiseur

III.3. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique et ont été employés tels quels, sans purification ni recristallisation préalable. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée fraîchement produite, en utilisant les produits chimiques suivants :

- ✚ Bleu de méthylène d'une masse moléculaire de 382,02 g/mol.
- ✚ Hydroxyde de sodium (NaOH) dont la masse moléculaire 40g/mol.

III.3.1 Préparation et analyse des solutions du Bleu de méthylène

La solution mère de BM à 50 mg/L a été préparée en dissolvant 50 mg du colorant en poudre dans 1 L d'eau distillée. Après une agitation vigoureuse, une solution homogène de couleur bleu a été obtenue. Les solutions filles ont été préparées par des dilutions appropriées de cette solution mère. La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été effectuée en établissant le spectre dans le domaine visible, entre 200 nm et 800 nm, d'un échantillon de solution de BM à 5 mg/L. Le spectre obtenu est présenté dans la Figure III.5.

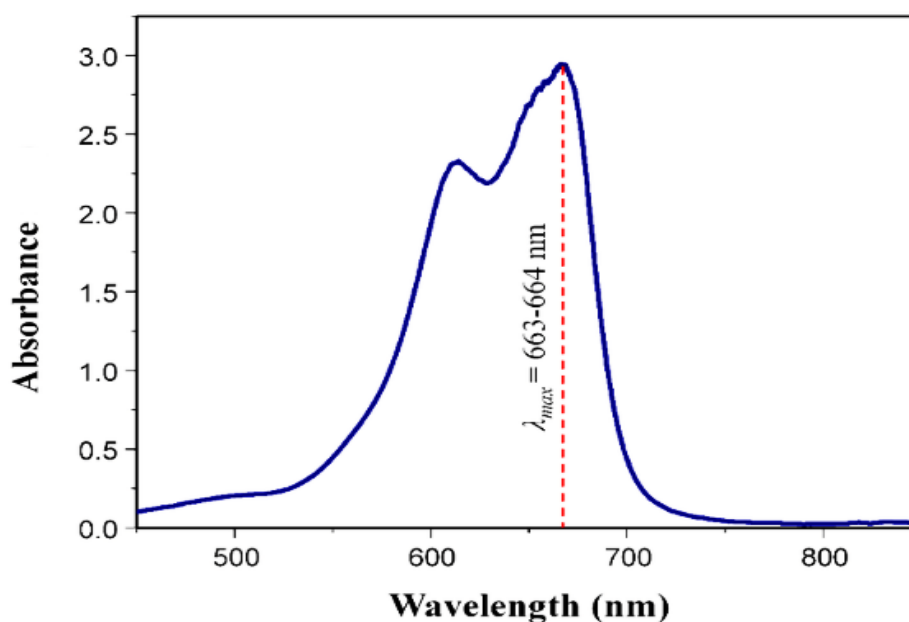


Figure III. 4: Spectre d'absorption UV-Vis du BM dans l'eau distillée à 20 mg L⁻¹.

Le spectre UV-Vis du BM dans l'eau indique que ce colorant présente une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) égale à 663-664 nm.

III.3. Préparation de l'adsorbant

Pour obtenir les coquilles des noix, le processus commence par la récolte des noix directement sur l'arbre. Une fois les noix mûres, elles tombent généralement au sol ou sont secouées de l'arbre pour être ramassées. Les noix sont ensuite séparées de leurs coques extérieures (Hull), souvent par un processus de séchage et de triage mécanique. Après le retrait de la coque extérieure, les noix passent

par un casse-noix où elles sont craquées pour séparer les cerneaux comestibles des coquilles. Les coquilles sont ensuite nettoyées et peuvent être utilisées pour diverses applications industrielles.



La récolte des noix

séparer les noix de la coque extérieur



Séparation

craquage des noix

on obtient les noix

Figure III. 5 : schéma explicatif sur la récolte et la préparation des coques de noix

Les coquilles de noix ont été largement étudiées pour leur utilisation dans le domaine de l'adsorption, notamment pour l'élimination des contaminants des eaux usées. Grâce à leur structure poreuse et leur composition chimique, elles sont efficaces pour adsorber divers types de polluants, tels que les métaux lourds, les colorants et d'autres substances organiques. Plusieurs études ont mis en évidence l'utilisation des coquilles de noix dans le domaine de l'adsorption et la dépollution. [54-56]

III.3.1. Préparation et activation des noix

Pour préparer un adsorbant à partir de coquilles de noix, plusieurs étapes importantes a été appliquée ; y compris le lavage, le broyage et l'activation chimique. Tout d'abord, les coquilles de noix sont rincées avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Après, les coquilles sont séchées à l'air libre ou dans un four à basse température pour éliminer l'humidité. Ensuite, les coquilles sèches sont broyées en une poudre fine à l'aide d'un broyeur mécanique. La poudre obtenue est ensuite activée dans une solution de NaOH (hydroxyde de sodium) à une concentration 10^{-2} M pendant 48 heures. Cette étape permet de développer une structure poreuse et de créer des sites actifs pour l'adsorption. Après l'activation, le matériau est filtré et rincée avec l'eau distillée pour éliminer l'excès de NaOH, et séché à nouveau avant d'être utilisé comme adsorbant.



Figure III. 6: schéma explicatif de l'activation des coques des noix

III.4. Protocole générale de dégradation du BM

Les essais d'adsorption de Bleu de méthylène ont été réalisés selon la méthode de Batch (Figures III.8). Cette technique consiste à la mise en contact d'une masse activée avec 30 ml de la solution contaminée par le Bleu de méthylène préparée avec de l'eau distillée à une concentration initial bien défini. Les solutions sont placées dans un bain thermostatique maintenu à température fixe et agitation constante, pendant un temps bien définie. Et enfin le mélange est filtré pour séparer la solution des noix utilisées. Le même protocole opératoire a été utilisé lors de l'étude de l'influence des paramètres physicochimiques (la masse de l'adsorbant, le diamètre, le temps, et la concentration initiale du colorant) sur l'adsorption de Bleu de méthylène.

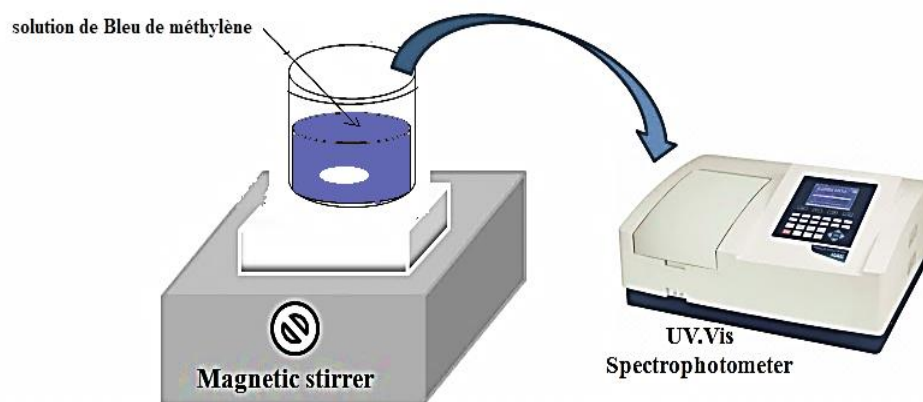


Figure III. 7: Montage du protocole opératoire utilisé lors de la dégradation du BM

Après chaque expérience, l'absorbance du BM a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 663-664 nm. Le taux de dégradation du BM R% a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{A_0 - A_f}{A_0}$$

Où

R% : Taux de dégradation du BM en %.

A_0 : Absorbance initiale du BM .

A_f : Absorbance finale du BM.

Chapitre IV
Résultats et Discussions

IV.1. Choix du modèle d'optimisation

Une méthode statistique a été choisie pour optimiser le processus de dégradation du bleu de méthylène par la technique d'adsorption. Les paramètres physico-chimiques influençant le processus de dégradation sont pris en compte en multipliant le nombre de facteurs associés. Un plan expérimental de Box-Behnken (BBD) à deux niveaux avec quatre variables a été sélectionné pour une première approche (2^4), chaque variable ayant deux valeurs ou niveaux.

Les variables testées dans cette étude incluent le diamètre (X_d), le temps (X_t), la masse de l'adsorbant (X_m) et la concentration initiale (X_{C0}) du BM. Le Tableau IV.1 présente les facteurs d'entrée et leurs niveaux dans l'expérience. Toutes les expériences ont été réalisées à température constante, avec trois répétitions au point central. [57-59]

Tableau IV. 1: Différents niveaux des facteurs testés lors de l'étude de la dégradation du BM par la technique d'adsorption.

Facteurs	Unité	Symboles	Niveaux bas (-1)	Point central (0)	Niveaux haut (+1)
diamètre	Mm	(X_d)	200	600	1000
Masse d'adsorbant	Mg	(X_m)	10	55	100
Concentration initiale	mg L ⁻¹	(X_{C0})	160	300	440
Temps	(min)	(X_t)	10	35	60

Dans cette étude, le taux de dégradation (R%) a été choisi comme réponse (Y) afin de déterminer les conditions optimales de dégradation du bleu de méthylène. L'analyse des données obtenues a été effectuée à l'aide du logiciel statistique Minitab 18, qui permet de déduire les principaux effets ainsi que les interactions entre les différents facteurs étudiés. Le nombre total d'expériences réalisées dans cette étude est donné par l'équation suivante :

$$N_{\text{exp}}^{\text{br}} = 2^{\varepsilon} + P$$

Où

ε : Le nombre de facteurs testés.

P : Le nombre de points centraux appliqués pour tester les termes quadratiques entre les niveaux bas et haut.

Les points centraux sont utilisés pour évaluer la précision et la courbure du modèle appliqué. Ainsi, 27 expériences ont été menées dans cette étude, en combinant les niveaux des facteurs étudiés,

comme indiqué dans le Tableau IV.2. Les résultats du plan factoriel, exprimés en termes de modèle de régression et de réponse théorique (Tableau IV.2), peuvent être mis en pratique selon l'équation suivante :

$$(Y) = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Eq01}$$

Le terme ξ représente le résiduel, a_0 est la valeur moyenne du résultat, a_i sont les coefficients linéaires, et a_{ij} , a_{ijk} symbolisent les coefficients d'interaction entre les facteurs testés. Les variables x_i , x_j et x_k sont les variables indépendantes. Le logiciel statistique *Minitab 18* pour Windows a été utilisé pour concevoir le plan d'expériences (DoE) et analyser les données obtenues. Les coefficients ont été analysés en utilisant le test F et la valeur p. [57-60]

Une équation mathématique de second ordre a été employée pour calculer les coefficients de régression. Le test d'inadéquation a été appliqué pour évaluer la concordance avec les modèles mathématiques. La signification statistique du modèle a été vérifiée par le test F. La représentation graphique de la surface de réponse a été utilisée pour illustrer les influences des variables indépendantes sur les réponses sélectionnées. Le meilleur modèle a été choisi en se basant sur les valeurs les plus élevées de R^2 , et les valeurs p du modèle devaient être inférieures à 0,05. [57-61]

IV.2. Modélisation et optimisation de la dégradation du bleu de méthylène

L'optimisation du plan BBD pour la dégradation du bleu de méthylène a été réalisée sous la forme d'une matrice de 27 expériences, couvrant différents niveaux des facteurs étudiés ainsi que l'efficacité de dégradation obtenue et prévue, comme indiqué dans le Tableau IV.2. Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation (R%) variait entre 22 % et 85 %. Cette large zone expérimentale peut être considérée comme un avantage pour notre étude car elle pourrait inclure les conditions optimales requises. Ces résultats permettent d'estimer les principaux effets individuels ainsi que les effets d'interaction entre les facteurs testés. [57-59]

Tableau IV. 2: Matrice de conception de BBD et valeurs des valeurs observées et prédite à l'efficacité d'élimination.

Essais	T	M	C ₀	D	Rendement de dégradation	
					R _{Exp} %	R _{Pred} %
1	10	10	300	600	27	26,6667
2	60	10	300	600	40	39,3333
3	10	100	300	600	43	44,3333
4	60	100	300	600	51	52,0000
5	35	55	160	200	65	65,0000
6	35	55	440	200	32	32,1667
7	35	55	160	1000	65	65,5000
8	35	55	440	1000	22	22,6667
9	10	55	300	200	35	34,0000
10	60	55	300	200	40	42,1667
11	10	55	300	1000	30	27,5000
12	60	55	300	1000	39	39,6667
13	35	10	160	600	55	56,1667
14	35	100	160	600	85	83,8333
15	35	10	440	600	30	30,8333
16	35	100	440	600	35	33,5000
17	10	55	160	600	47	48,1667
18	60	55	160	600	82	80,3333
19	10	55	440	600	31	32,3333
20	60	55	440	600	22	20,5000
21	35	10	300	200	44	43,0000
22	35	100	300	200	45	44,6667
23	35	10	300	1000	25	25,0000
24	35	100	300	1000	53	53,6667
25	35	55	300	600	49	49,0000
26	35	55	300	600	49	49,0000
27	35	55	300	600	49	49,0000

IV.3. Détermination des effets et coefficients significatifs du modèle

Une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée pour déterminer l'effet significatif des principaux facteurs et de leurs interactions sur le rendement d'élimination (R%). La validité du modèle généré a été évaluée à l'aide de l'ANOVA, une méthode statistique permettant de décomposer la variance totale d'une variable en plusieurs composants liés à des sources spécifiques de variance, afin de tester des hypothèses sur les éléments d'intérêt. Cette méthode a été appliquée pour étudier comment les paramètres opérationnels clés interagissent et influencent l'efficacité de l'élimination du bleu de méthylène. [57-60]

La signification des données obtenues est déterminée par leurs valeurs p, qui doivent être inférieures à 0,05 pour être considérées comme statistiquement significatives au niveau de confiance de 95 %. L'équation (Eq.2) peut être utilisée pour exprimer la relation entre les variables d'entrée et le résultat attendu en remplaçant (i) par leurs valeurs (R%). L'outil d'analyse de la surface de réponse a été utilisé pour développer ce modèle polynomial, représenté par l'équation 2.

$$R_{the\%} = 17,58 + 1,941 t + 0,3525 m - 0,0484 C_0 + 0,02927 d - 0,01133 t*t - 0,000658 m*m + 0,000174 C_0*C_0 - 0,000038 d*d - 0,001111 t*m - 0,003143 t*C_0 + 0,000100 t*d - 0,000992 m*C_0 + 0,000375 m*d - 0,000045 C_0*d$$

Tableau IV. 3: Coefficients de régression estimés pour l'élimination de MB par la technique d'adsorption.

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de t	Valeur de p
Modèle	14	6854,02	489,57	184,55	29,08	0,000
Linéaires	4	5355,00	1338,75	504,66	/	0,000
T	1	310,08	310,08	116,89	6,19	0,000
M	1	690,08	690,08	260,14	8,74	0,000
C0	1	4294,08	4294,08	1618,71	-22,60	0,000
D	1	60,75	60,75	22,90	-2,95	0,000
Carré	4	641,27	160,32	60,43	/	0,000
t*t	1	667,59	267,59	100,87	-5,47	0,000
m*m	1	9,48	9,48	3,57	-0,95	0,083
C0*C0	1	62,26	62,26	23,47	2,49	0,000
d*d	1	197,37	197,37	74,40	-4,59	0,000
Interaction à 2 facteurs	6	857,75	142,96	53,89	/	0,000
t*m	1	6,25	6,25	2,36	-0,85	0,151
t*C0	1	484,00	484,00	182,45	-7,15	0,000
t*d	1	4,00	4,00	1,51	0,68	0,243
m*C0	1	156,25	156,25	58,90	-3,91	0,000
m*d	1	182,25	182,25	68,70	4,59	0,010
C0*d	1	25,00	25,00	9,42	-1,87	
Erreur	12	31,83	2,65			
Inadéquation de l'ajustement	10	31,83	3,18	*		*
Erreur pure	2	0,00	0,00			
Total	26	6885,85				

Les impacts des paramètres de fonctionnement et de leurs interactions étaient statistiquement significatifs avec un intervalle de confiance de plus de 95%. La somme des carrés ajustée pour chaque paramètre indique son importance (AdjSS). L'importance du facteur correspondant dans le même système augmente avec l'AdjSS, et la valeur R^2 était de 99,54%, R^2_{adj} (99,00%) et $R^2_{prédi}$ (97,34%) indiquant que les termes qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont suffisamment remarquables faire des prédictions satisfaisantes. De plus, la bonne valeur F du rapport (184.55) confirme l'importance du modèle anticipé (voir tableau 3) [57-59].

IV.4. Courbe de Pareto

Le diagramme de Pareto constitue un outil d'information très utile dans les études de conception. Chaque effet y est représenté horizontalement avec un niveau de confiance de 95 % et une valeur t de 29,08. Un test t a été effectué pour vérifier si ces effets étaient significativement différents de zéro.

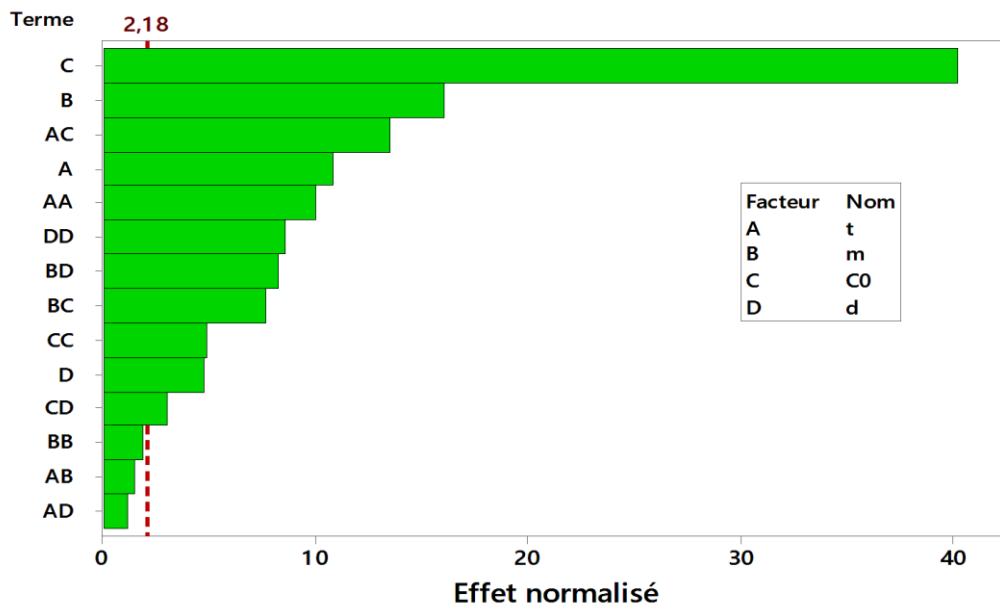


Figure IV. 1 : Courbe de Pareto des effets de différent facteurs et leur interaction sur le taux de la dégradation du BM

La courbe IV. 1 montrent que les barres représentant les facteurs (m, t, C_0 , d, $d*d$, $t*t$, $m*C_0$, C_0*C_0 , C_0*d , $t*C_0$, $m*d$) sur le diagramme de Pareto croisent la ligne de référence à 2,18. Les conditions significatives du modèle actuel indiquent que ces influences sont statistiques avec un niveau de confiance de 95 %, nous pouvons voir que le temps représentait l'effet le plus significatif sur la réponse R% qui a la plus grande barre. L'effet minimal, c'est celui qui a la barre la plus petite (2,18) correspondant à l'effet de ($m*m$, $m*t$, $t*d$). Il n'est pas possible de déterminer si l'influence d'un facteur augmente ou diminue le taux d'adsorption (R%), car ce nombre représente la valeur de l'effet absolu normalisé, allant de l'effet le plus important à l'effet le plus faible. [57-59]

IV.5. Validité du modèle

L'ajustement de tout modèle obtenu a toujours été évalué par la détermination et la vérification des valeurs du coefficient de détermination (R^2). Plus la valeur du coefficient de détermination (R^2) se rapproche de 100 %, meilleure est l'adéquation du modèle aux données observées. Le tableau IV .3 rassemble une liste des paramètres estimés pour le modèle obtenu, tels que les coefficients, et l'analyse de la variance pour tester la signification du coefficient de régression. D'après les résultats obtenus, on peut voir que plus de 95% des données peuvent être bien prédites par le modèle avec un R^2 atteignant 99,54% et R^2_{adj} de 99,00%, indiquant que les termes qui ont été mesurés dans le modèle recommandé sont suffisamment remarquables faire des prédictions satisfaisantes. L'ajout de termes supplémentaires améliore les prédictions du modèle sélectionné. De plus, la bonne valeur F du rapport (184.55) confirme l'importance du modèle anticipé. [57-59]

IV.6. Principaux effets individuels

Les effets individuels de chaque facteur sur le mécanisme de dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse sont rassemblés sur la figure. IV .2.

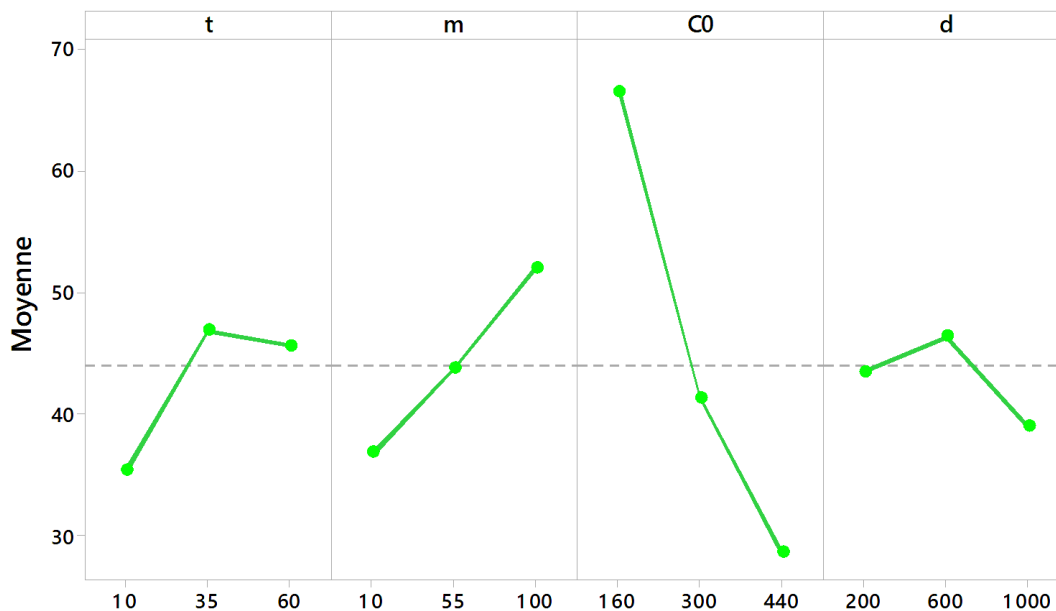


Figure IV. 2 : Diagrammes des principaux effets des réponses.

On peut voir que la masse de l'adsorbant (m) a un effet positif très significatif sur l'efficacité de dégradation. En augmentant la masse de l'adsorbant, l'efficacité de dégradation du Bleu de méthylène s'améliore de manière notable. Cette augmentation de l'efficacité de dégradation (R%) avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant peut s'expliquer par une augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption et la dégradation du colorant. Une masse plus élevée d'adsorbant

permet une plus grande surface spécifique, favorisant ainsi une meilleure interaction entre les molécules de Bleu de méthylène et les sites réactifs de l'adsorbant. L'effet de facteur de temps est positif et la ligne verticale plus longue, c'est-à-dire une augmentation de R% est observée lorsque le facteur passe de bas à haut. Cela signifie que le taux d'adsorption du colorant par les coquille de noix augmente avec le temps jusqu'à 35 minutes. [57-59]

La concentration initiale du colorant (C_0) présente un effet négatif sur l'efficacité de la dégradation. Lorsque la concentration initiale de Bleu de méthylène augmente, l'efficacité de dégradation diminue. Cela peut être attribué à un effet de saturation où les radicaux hydroxyles disponibles deviennent insuffisants pour dégrader complètement les concentrations élevées de colorant. En d'autres termes, à des concentrations initiales élevées, il y a une compétition accrue entre les molécules de Bleu de méthylène pour les radicaux libres, ce qui réduit le taux global de dégradation. Enfin, le diamètre de l'adsorbant (d) montre un effet complexe sur l'efficacité de dégradation. Il y a initialement une augmentation de l'efficacité de dégradation avec l'augmentation du diamètre de l'adsorbant jusqu'à un point optimal, après l'efficacité diminue. Un diamètre d'adsorbant optimal améliore la dégradation en offrant une surface adéquate pour l'adsorption du colorant. Cependant, lorsque le diamètre des particules d'adsorbant devient trop grand, les particules peuvent s'agglomérer, réduisant ainsi la surface spécifique disponible pour la réaction. Cette agglomération des particules diminue la dispersion et l'efficacité de l'interaction entre l'adsorbant et le Bleu de méthylène, ce qui conduit à une baisse de l'efficacité de dégradation. [57-59]

IV.7. Effets d'interaction entre les facteurs étudiés

Figure IV.3 montre les effets d'interaction entre les niveaux inférieur et supérieur des paramètres étudiés, à savoir la masse de l'adsorbant (m), le temps (t), la concentration initiale du colorant (C_0), et le diamètre de l'adsorbant (d).

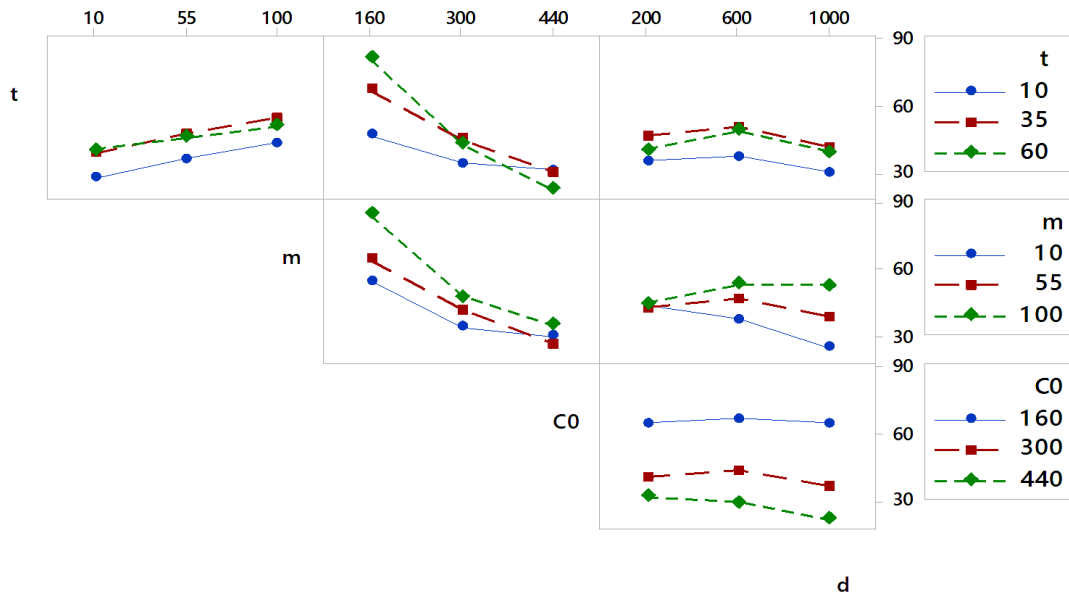


Figure IV. 3 : Diagramme des interactions pour R the%

Les interactions entre $t \cdot t$, $m \cdot C_0$ et $t \cdot C_0$ sont les plus importantes car les limites des effets ne sont pas parallèles avec des effets de l'ordre de -0.00113 , -0.00099 et -0.0031 respectivement. En outre, les interactions $t \cdot d$ et $m \cdot d$ présentent un léger effet de l'ordre 0.0001 et 0.00037 respectivement. Cette observation a été confirmée par le diagramme de Pareto (IV .1). Cependant, les autres interactions présentaient des effets insignifiants comme le montrent des limites pratiquement parallèles (IV .3) avec des valeurs p supérieures à $0,05$.

IV.8. Détermination des conditions optimales

Dans notre étude, l'objectif principal de l'optimisation était de déterminer les conditions optimales de l'élimination du BM en milieu aqueux. La demande-cible a été considérée comme l'efficacité d'élimination R (%) dans ses valeurs maximales pour obtenir un bon rendement d'élimination (Fig. IV .4).

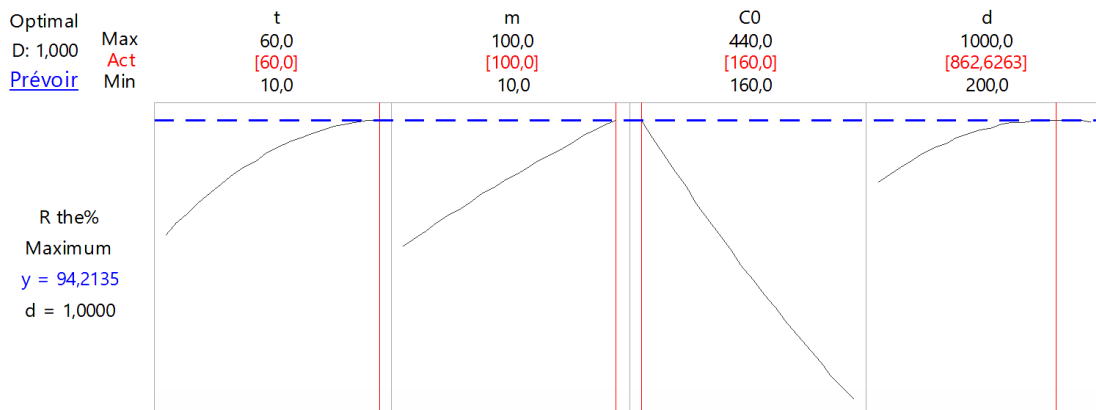


Figure IV .4: Détermination des conditions optimales.

IV.8.1. Optimisation de la Réponse pour la Dégradation de BM

L'optimisation de la réponse est une technique utilisée pour déterminer les conditions optimales afin de maximiser l'élimination de BM d'une solution aqueuse. Le graphique d'optimisation illustre comment les différentes variables affectent les réponses prédites (Y) et affiche les paramètres optimaux en fonction des valeurs données. En utilisant la technique de la fonction de désirabilité composite (D), plusieurs combinaisons de paramètres ont été évaluées, notamment la masse de l'adsorbant (m), le temps (t), la concentration initiale du colorant (C_0) et le diamètre des coquille de noix (d). Le but est d'avoir une valeur de désirabilité, proche de l'unité, correspondant à la valeur maximale du taux de rendement du processus d'adsorption de MB sur les coquilles de noix.

Dans notre cas, les paramètres des variables actuels optimisés sont :

- Temps (t): 60 minutes
- Masse de l'adsorbant (m): 100 mg
- Concentration initiale du colorant (C_0): 160 mg/L
- Diamètre de l'adsorbant (d): 862,6263 μm

La valeur de désirabilité composite optimisée de la réponse est de ($D=1.000$), est égale à la désirabilité individuelle ($d=1.000$). Il est à noter que le rendement d'élimination de MB était de 94.21 %.

Tableau IV. 4: Les conditions optimales de l'élimination de BM par coquille de noix

Facteur	Symbole	Niveau	Valeur optimal	Désirabilité
Temps	t	-1	60 min	1.000
Masse de l'adsorbant	m	+1	100 mg	
Concentration initiale du BM	C_0	-1	160 mg/L	
Diamètre de l'adsorbant	d	/	862 ,6263 μm	

En conclusion, l'optimisation de la réponse a démontré que pour maximiser l'efficacité de dégradation de BM, il est crucial de considérer les interactions entre les différents paramètres. L'augmentation du temps de traitement et de la masse de l'adsorbant améliore significativement l'efficacité, tandis que la concentration initiale du colorant et le diamètre de l'adsorbant doivent être soigneusement équilibrés. L'optimum est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : concentration initiale d'adsorbat = 160 mg/l, un temps de contact = 60min, un masse d'adsorbant = 100 mg avec un diamètre égale 862,6263 μm , et le rendement d'élimination de MB était de 94.21 %, avec une désirabilité élevée $D = 0.9894$.

A decorative orange ribbon graphic with a central rectangular panel. The ribbon has a 3D effect with rounded ends and a slight shadow. The text is centered on the central panel.

***Conclusion
Générale***

Notre étude visait à optimiser le processus d'adsorption pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) en utilisant des coques de noix modifiées comme adsorbant. Cette recherche a été menée pour comprendre et améliorer les conditions opérationnelles, telles que la masse de l'adsorbant (m), le temps de contact (t), la concentration initiale du BM (C_0), et le diamètre des particules (d), afin d'obtenir une dégradation maximale du BM. Nous avons utilisé un plan expérimental de Box-Behnken (BBD) pour optimiser le processus d'adsorption du BM. Les variables testées incluaient le diamètre des particules d'adsorbant (X_d), le temps de contact (X_t), la masse d'adsorbant (X_m), et la concentration initiale du BM (X_{C_0}). Chaque facteur a été testé à trois niveaux différents : bas (-1), central (0) et haut (+1). Cette approche nous a permis d'identifier les conditions optimales pour maximiser le taux de dégradation du BM.

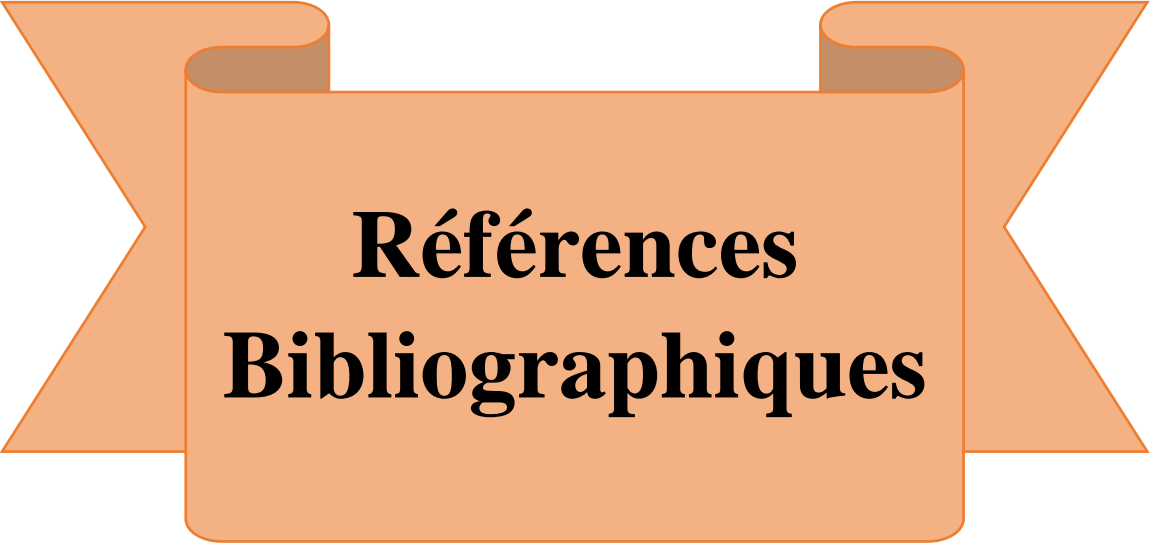
L'analyse a montré que la masse de l'adsorbant joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Une augmentation de la masse de l'adsorbant (X_m) de 10 mg à 100 mg a conduit à une augmentation significative du taux de dégradation du BM. Cette tendance s'explique par la disponibilité accrue des sites actifs sur l'adsorbant pour capturer les molécules de BM.

Le temps de contact (X_t) est également un facteur déterminant dans le processus d'adsorption. Nos résultats ont démontré qu'un temps de contact plus long, allant de 10 à 60 minutes, permet une meilleure adsorption du BM. Cette observation suggère que le temps est nécessaire pour que le BM diffuse pleinement dans les pores de l'adsorbant et se lie aux sites actifs.

La concentration initiale du BM (X_{C_0}) a un impact inverse sur l'efficacité de l'adsorption. À des concentrations plus élevées (de 160 mg/L à 440 mg/L), le taux de dégradation du BM diminue. Cela peut être attribué à la saturation des sites d'adsorption sur l'adsorbant lorsque la concentration de BM est élevée.

Le diamètre des particules d'adsorbant (X_d) a également été étudié. Les résultats ont indiqué qu'un diamètre plus petit (200 μm) améliore l'efficacité d'adsorption par rapport à un diamètre plus grand (1000 μm). Les particules plus fines offrent une plus grande surface spécifique, ce qui augmente le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption du BM.

En résumé, notre étude a permis d'identifier les conditions optimales pour l'adsorption du bleu de méthylène en utilisant des coques de noix modifiées. La masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du BM et le diamètre des particules sont des paramètres critiques influençant l'efficacité de la dégradation du BM. Ces résultats peuvent être utilisés pour développer des méthodes plus efficaces et économiques pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels.

An orange ribbon graphic with a central rectangular panel. The ribbon has a 3D effect with a darker orange shadow on the top edge of the central panel. The text is centered on the panel.

**Références
Bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] H. Bendjeffal, H. Mamine, A. Djebli, N. Rebbani, Y. Bouhedja, *Sensor Letts.* 153844, (2017)
- [2] T. Xue, Yanshan Gao, Z. Zhang, A. Umar, *J. Alloy. Compd.* 587, 99 (2014)
- [3] P. Saharan, GR Chaudhary, SK Mehta, A. Umar, *J. Nanosci. Nanotech.* 14, 627 (2014)
- [4] Z. Hattab, N. Filali, , K. Guerfi, N. Rebbani , *Desalin. Eau. Traiter.* 57, 3522 (2016)
- [5] N.Puvaneswari, J.Muthukrishnan, P. Gunasekaran, *Indien. J.Exp Biol.* 44,618 (2006)
- [6] GE. Fais. Nascimento, MM. Bezerra Duarte, *Environ. Technol.* 35, 1436 (2014)
- [7] Gottlieb, C. Shaw, A. Smith, S. J. Forsythe, *Biotechnol.* 101, 49 (2003)
- [8] H.Y. Shu, M.C. Chang, *Dyes. Pigments.* 65, 25 (2005)
- [9] Arnaud, P. *Cours de chimie organique.* 15^{ème} édition, Dunod., **1990**.
- [10] Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., & Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191, 35–57.
- [11] Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168. doi:10.1016/j.jenvman.2011.09.012.
- [12] Virtue, W. A., & Clayton, J. W. (1997). Sheep dip chemicals and water pollution. *Science of the Total Environment*, 194-195, 207–217. doi:10.1016/s0048-9697(96)05365-x.
- [13] Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109–136. doi:10.1146/annurev-environ-100809-125342.
- [14] Roy M.HARRISON ; « Pollution causes, effects and control » ; 4th edition ; 2001.
- [15] Hunger, K. (2003). *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications.* John Wiley & Sons.
- [16] Lewis, P. A. (1998). *Hawley's condensed chemical dictionary.* Wiley.
- [17] Garfield, S. (2003). *Colour and textile chemistry.* Elsevier.
- [18] Attia, A. A., Girgis, B. S., & Fathy, N. A. (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, 76(1), 282–289. doi:10.1016/j.dyepig.2006.08.039.
- [19] Michael R. Nunes ; Giordana M. Perez ; « Active carbon preparation from treads of tire waste for dye removal in waste water » ; <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001100002>.
- [20] Nekouei, F., Kargarzadeh, H., Nekouei, S., Keshtpour, F., & Makhlof, A. S. H. (2016). Efficient method for determination of methylene blue dye in water samples based on a combined dispersive solid phase and cloud point extraction using Cu(OH)₂ nanoflakes: central composite design

optimization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(4), 1079–1092. doi:10.1007/s00216-016-0026-7.

[21] PARAMANANDHAM, P., T, A. V., B, S. L. S., Sharan, A., BUSI, S., kaviyarasu, kasinathan, ... Syed, A. (2018). Synthesis and antimicrobial photodynamic effect of methylene blue conjugated carbon nanotubes on *E. coli* and *S. aureus*. *Photochemical & Photobiological Sciences*. doi:10.1039/c8pp00369f

[22] Boltes Cecatto, R., Siqueira Magalhães, L., Fernanda Setúbal Destro Rodrigues, M., Pavani, C., Lino-dos-Santos-Franco, A., Teixeira Gomes, M., & Fátima Teixeira Silva, D. (2020). Methylene blue mediated antimicrobial photodynamic therapy in clinical human studies: The state of the art. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 101828. doi:10.1016/j.pdpdt.2020.101828

[23] Isa, N., & Lockman, Z. (2019). Methylene blue dye removal on silver nanoparticles reduced by *Kyllinga brevifolia*. *Environmental Science and Pollution Research*. doi:10.1007/s11356-019-04583-7

[24] Fatima .S, “Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d’Oxydation Avancée” mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, 2013.

[25] Wainwright, M., & Crossley, K. B. (2002). Methylene Blue - a Therapeutic Dye for All Seasons? *Journal of Chemotherapy*, 14(5), 431–443. doi:10.1179/joc.2002.14.5.431

[26] Gregory, P. *Dyes and dyesintermediates Encyclopedia of Chemical Technology*ed K I Kroschwitz (New York: John Wiley& Sons)., **1993**, 544-545.

[27] Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.

[28]]López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149.

[29] Loehr R.C., *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.

[30] S. Papic, N. Koprivanac, A. Bozic, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe (III) coagulant, *Color. Technol.* 116 352-358. Thèse de Doctorat (2000)

[31] "Water Treatment: Principles and Design" par MWH Global.

[32] « Environmental Engineering: Fundamentals, Sustainability, Design » De James R. Mihelcic, Julie B. Zimmerman.

[33] "Principles of Water Treatment" par Kerry J. Howe et David W. Hand.

[34] "Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems" par Fernando J. Beltrán, Eugenio Molina, et Juan C. Rivas.

- [35] Kramer, O. J. I., van Schaik, C., Dacomba-Torres, P. D. R., de Moel, P. J., Boek, E. S., Baars, E. T., ... van der Hoek, J. P. (2021). Fluidisation characteristics of granular activated carbon in drinking water treatment applications.
- [36] "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" par Douglas M. Ruthven.
- [37] "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications" par François Rouquerol, Jean Rouquerol, et Kenneth S. W. Sing.
- [38] The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water ... De Simon Judd
- [39] "Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment" par William J. Weber et Jr. Rhodes Trussell.
- [40] Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (Eds.). (2017). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. doi:10.1007/978-3-319-58136-1
- [41] "Adsorption Processes for Water Treatment and Purification" par Adrián Bonilla-Petriciolet, Luis Alberto Godínez, et Hilda Elizabeth Reynel-Ávila.
- [42] « Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications » par François Rouquerol, Jean Rouquerol, et Kenneth S. W. Sing.
- [43] "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications" par David A. Johnstone et David B. S. King.
- [44] "Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties" par Shigeyuki Somiya et Yoshiki Kinemuchi.
- [45] "Experiments: Planning, Analysis, and Optimization." Wiley Series in Probability and Statistics, 2009.
- [46] Franceschini, G., & Macchietto, S. (2008). Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art. *Chemical Engineering Science*, 63(19), 4846–4872. doi:10.1016/j.ces.2007.11.034
- [47] Montgomery, Douglas C. "Design and Analysis of Experiments in Industrial Research." *Journal of the Royal Statistical Society. Series A (General)*, vol. 131, no. 4, 1968.
- [48] Anderson, M. J., & Whitcomb, P. J. (2010). Design of Experiments. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. doi:10.1002/0471238961.0405190908010814.a01.pub3
- [49] Sakkas, V. A., Islam, M. A., Stalikas, C., & Albanis, T. A. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 33–44
- [50] Cornell, John A. "Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data."

- [51] Box, G. E. P., & Hunter, J. S. (1961). The $2k-p$ Fractional Factorial Designs Part II. *Technometrics*, 3(4), 449–458. doi:10.1080/00401706.1961.104
- [52] Box, G. E. P., & Behnken, D. W. (1960). Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 2(4), 455–475. doi:10.1080/00401706.1960.1048991
- [53] Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., ... dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597(2), 179–186. doi:10.1016/j.aca.2007.07.011
- [54] Zuhra Memon, M. Moghal, Jamil R. Memon, Nusrat N. Memon, M. I. Bhangar , Adsorption of Selected Pesticides from Aqueous Solutions Using Cost effective Walnut Shells , *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)*, Vol. 04, Issue 10 (October. 2014), ||V1|| PP 43-56.
- [55] Youssef Miyah , Anissa Lahrichi , Meryem Idrissi , Anis Khalil , Farid Zerrouq , Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Surfaces and Interfaces*, doi.org/10.1016/j.surfin.2018.03.006.
- [56] Jia-Shun Cao, Jun-Xiong Lin , Fang Fang , Ming-Ting Zhang , Zhi-Rong Hu , A new adsorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Bioresource Technology*, doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.046.
- [57] Bendjeffal, H.; Ziati, M.; Aloui, A.; Mamine, H.; Djebli, A.; Bouhedja, Y. Adsorption and Removal of Hydroxychloroquine from Aqueous Media Using Algerian Kaolin: Full Factorial Optimisation , Kinetic , Thermodynamic , and Equilibrium Studies. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2021**, 00 (00), 1–22. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1887162>.
- [58] Diaf, R.; Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Bekakria, H.; Hattab, Z.; Bouhedja, Y. α -FeOOH@Luffa Composite Used as a Cost-Effective, Robust, and Eco-Friendly Adsorbent Material to Remove Methyl Violet 10B From Water. *Chem. Africa*, **2022**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00455-9>.
- [59] Bekakria, H.; Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Benrdjem, Z. Heterogeneous Sono-Photo-Fenton Degradation of Methyl Violet 10B Using Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ as a New Photocatalyst. *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **2020**, 0 (0), 1–16. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852430>.