

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

PROJET DE FIN D'ETUDES
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER
Option : Chimie Appliquée

THEME :

Traitement d'un colorant anionique par adsorption.
Modélisation

Présenté par :

Mlle. Afer aya

Mlle. Berber nourhene

Encadrante : A. Belayachi-Haddad (MCA)	Université de Mostaganem
Président : A. Belmalti (Pr)	Université de Mostaganem
Examineur : H. Belayachi (MCA)	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2024 /2025

Résumé

Bien que les réglementations environnementales relatives à la qualité de l'eau deviennent de plus en plus strictes, trouver des solutions innovantes à la dépollution reste essentiel. Cette étude s'inscrit dans cet effort en examinant l'élimination du Rouge de Nylosane (N-2RBL), un colorant synthétique communément utilisé et rejeté par l'industrie textile algérienne, en particulier par SOITEX à Tlemcen, à des niveaux souvent au-delà des limites légales. Des mesures doivent être prises pour réduire la contamination causée par ce colorant et respecter les normes environnementales, afin de protéger les ressources hydrauliques pour les générations futures.

Aussi nous avons exploré le potentiel de l'adsorption pour éliminer les solutions aqueuses de (N-2RBL), il reste encore du travail à faire pour comprendre pleinement son efficacité. Nos premiers résultats sont prometteurs, puisque ce processus a permis d'atteindre des taux d'élimination dépassant les 90%. Cependant, pour optimiser cette approche et réduire au maximum le nombre d'expériences requises, une modélisation avancée s'impose. Grâce à la planification d'expériences, nous sommes parvenus à affiner le processus d'adsorption.

Mots-clés : *Adsorption, Rouge de Nylosane, plan d'expériences.*

Abstract

Although environmental regulations regarding water quality are becoming increasingly stringent, finding innovative solutions for remediation remains essential. This study contributes to this effort by examining the removal of Nylosan Red (N-2RBL), a synthetic dye commonly used and released by the Algerian textile industry, particularly by SOITEX, Tlemcen, at levels often exceeding legal limits. Measures must be taken to reduce contamination caused by this dye and comply with environmental standards to protect water resources for future generations.

While we have explored the potential of adsorption to remove aqueous solutions of (N-2RBL), more work remains to be done to fully understand its effectiveness. Our initial results are promising, as this process has achieved removal rates exceeding 90%. However, to optimize this approach and minimize the number of required experiments, advanced modeling is required. Through experimental design, we have managed to refine the adsorption process.

Keywords: *adsorption, Nylosane red, experimental plan.*

Remerciements

Nous souhaitons commencer pour exprimer notre profonde gratitude envers Allah, dont la guidance et le soutien nous ont guidés tout au long de ce parcours.

Nous tenons également à remercier sincèrement notre encadrante de recherche, Madame « BELAYACHI Amel » pour ses conseils éclairés, sa disponibilité, sa patience et son expertise.

Nous remercions les membres de jury pour l'attention portée à notre travail.

Enfin, un merci pour l'équipe de laboratoire : « RAHMANI Touatia » et « GHERIBI Mohammed H'mida » pour leur soutien ainsi que leur disponibilité qui étaient essentiels à la réussite de notre recherche.

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A mes chers parents :

Votre amour inconditionnel, vos sacrifices et votre soutien indéfectible ont été les piliers de mon parcours

A ma merveilleuse grand-mère :

Ta sagesse et ta tendresse ont éclairé chacun de mes pas, merci pour ta présence et ton amour infini

A ma deuxième mère **Fatma** :

Ton affection et ta bienveillance ont été une source de réconfort inestimable. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir guidée

A mes chères sœurs **Radjaa, Chourouk** :

Vous êtes mes premières supportrices. Merci pour les mots d'encouragement et votre présence irremplaçable

A mes tantes, mes oncles, et toute la famille :

Votre soutien, vos paroles d'encouragement et votre affection ont grandement contribué à cette réussite. Merci d'être une famille si formidable

A mon adorable binôme **Nourhene** :

Merci pour ton soutien moral. Nos efforts communs ont été la clé de cette réussite

A mes amis **Mimi, Senia, Abdenour**

Merci d'être toujours là pour moi

Aya

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents, qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu dans chaque étape de ma vie. A mes sœurs, avec qui j'ai partagé tant de rires et de souvenirs. A ma tante et mes oncles, pour leurs encouragements et leur amour inconditionnel. A mes amies, en particulier à **Mimi** et **Abdenour** qui m'ont toujours motivé et inspiré. Et enfin, à mon adorable binôme **Aya** pour sa collaboration précieuse et son soutien inébranlable. Vous êtes ma source de force et de détermination. Merci d'être à mes côtés dans cette aventure.

Nourhene

Sommaire

Résumé.....	I
Abstract	II
Remerciement.....	III
Dédicace	IV
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XI
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche Bibliographique.....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Historique.....	4
I.3 Définition	5
I.4 Différents types d'adsorption.....	5
I.4.1 Adsorption physique.....	6
I.4.2 Adsorption chimique	6
I.5 Les adsorbants.....	6
I.5.1 Définition du charbon actif	7
I.5.2 Différents formes de charbon actif.....	7
I.5.2.1 Charbon actif en poudre	7
I.5.2.2 Charbon actif en granulé.....	8
I.5.3 Propriétés physico-chimique de charbon actif	9
I.6 Les facteurs influençant l'adsorption.....	10
I.6.1 Temps	10
I.6.2 Dose.....	10
I.6.3 pH.....	11
I.6.4 Vitesse	11
I.7 Les colorants	11
I.7.1 Les colorants synthétiques	11
I.7.2 Classification des colorants	12
I.7.2.1 Classification chimique	12
I.7.2.2 Classification tinctoriale	15
I.8. Utilisation des colorants.....	16
I.9. Toxicité des colorants.....	17
Chapitre II : Plan d'expériences	19
II.1. Introduction	19
II.2. Principe	19

II. 3. Vocabulaire de plan d'expériences	20
II.3.1. Les facteurs	20
II.3.2 La réponse	20
II.3.3 Surface de réponse	21
II.4. Les différents types de facteurs [35]	21
II.4.1. Facteurs continus	21
II.4.2. Facteurs discrets	22
II.4.3. Facteurs ordonnables	22
II.4.4. Facteurs booléens	22
II.5. Coordonnées centrées réduites [36]	22
II.6. Plan factoriel complets à trois facteurs (2^3) [35]	23
II.7. Effets des facteurs principaux et interactions [37]	25
II.7.1. Calcul des coefficients	25
II.7.1.1. Coefficient constant	25
II.7.1.2. Coefficient de premier ordre	25
II.7.1.3. Coefficient de deuxième ordre	26
II.7.1.4. Coefficients de troisième ordre	26
Chapitre III : Expérimentation	29
III.1. Introduction	29
III.2. Le colorant rouge de Nylosane (N-2RBL)	29
Numéro de CAS	30
III.3. Matériels et méthodes d'analyse	31
III.3.1. Mesure de pH	31
III.3.2. Mesure de l'absorbance	31
III.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption. Plan d'expériences	31
III.4.1. Procédures opératoires	31
III.4.2. Résultats et discussion	32
III.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	32
III.4.2.2. Modélisation par le plan d'expériences	33
III.4.2.2.1. Choix des facteurs	33
III.4.2.2.2. Choix de la réponse	33
III.4.2.2.3. Choix du plan expérimental	34
III.4.2.2.4. Elaboration du modèle de 1er degré	34
III.4.2.2.5. Effet des facteurs	35
III.4.2.2.5.1. Effet du facteur de temps	35
III.4.2.2.5.2. Effet du facteur de dose	35
III.4.2.2.5.3. Effet du facteur de pH	36

III.4.2.2.5.4. Effet du facteur de vitesse d'agitation.....	36
III.4.2.2.5.5. Effet des interactions entre les facteurs.....	37
III.4.2.2.6. Comparaison des réponses prédites aux réponses expérimentales	39
III.4.2.2.7. Courbe 3D.....	39
III.4.2.2.8. Vérification du modèle.....	40
III.4.2.3. Le spectre UV-Visible du colorant RN.....	41
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	45

Liste des figures

Figure I.1. Principe du phénomène de l'adsorption.	5
Figure I.2. Charbon actif en poudre.	7
Figure I.3. Charbon actif en granulé.	8
Figure I.4. Structure de la molécule azoïque.	12
Figure I.5. Structure d'anthraquinone.	13
Figure I.6. Structure de colorant indigoïde.	13
Figure I.7. Structure de colorant triphénylméthane.	14
Figure I.8. Structure de colorant xanthène.	14
Figure I.9. Structure de colorant phtalocyanine.	15
Figure II.1. Domaine d'étude d'un facteur.	20
Figure II.2. Surface de réponse.	21
Figure II.3. Représentation du plan d'expériences.	24
Figure III.1. Structure moléculaire de Rouge de Nylosane.	31
Figure III.2. Courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane.	32
Figure III.3. Interface générale du tableur.	33
Figure III.4. Effet des facteurs temps, dose, pH et vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane.	37
Figure III.5. Diagramme des interactions entre le temps, la dose, le pH et la vitesse d'agitation	37
Figure III.6. Comparaison entre les valeurs déterminées à partir du modèle et celles données par l'expérience.	39

Figure III.7. Courbe 3D, facteurs sélectionnés temps (Axe X), dose (Axe Z), pH fixée à 2.5, vitesse d'agitation fixée à 583 tpm.....	40
Figure III.8. Système de prévision et de calcul d'erreur relative.....	41
Figure III.9. Spectre UV-Vis du colorant RN avant et après traitement. Conditions expérimentales: pH=2.5, dose=8g/L, temps=2h et vitesse d'agitation= 672tpm.....	42

Liste des tableaux

Tableau I.1. Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre.	8
Tableau I.2. Avantages et inconvénients de charbon actif en granulé.	9
Tableau I.3. Surfaces spécifiques de quelques matériaux absorbants	10
Tableau II.1. Matrice d'expériences du plan 2^3 et résultats obtenus	25
Tableau III.1. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.	30
Tableau III.2. Matrice d'expériences du plan 2^4 et résultats obtenus.	35

***Introduction
générale***

Introduction générale

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de nos sociétés modernes. La conférence des nations unies sur l'environnement de STOKHOLM en juin 1972 a été l'élément qui a donné à l'environnement un intérêt au niveau international. L'une des empreintes d'une civilisation avancée est son intérêt pour les traitements contrôlés des décharges, avec prise de considération à la fois environnementales et sécuritaires. Dans plusieurs pays, des déchets produits sont chargés de taux de plus en plus élevés en composés toxiques faiblement dégradables [1].

L'eau peut être considérée comme polluée ou contaminée lorsqu'elle subit une altération de ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques, à travers des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects d'éléments étrangers ou de substances non désirées telles que les micro-organismes, substances toxiques, résidus industriels. Au fil des dernières décennies, d'importantes quantités des eaux usées ont été générées, surtout à cause d'activités menées par l'homme, comme l'agriculture, l'urbanisation et l'industrialisation. L'élimination incessante des eaux résiduaires sans un traitement approprié peut engendrer d'importants problèmes de pollution.

La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Le dysfonctionnement et la corrosion des installations industrielles peut également générer d'autres pollutions (métalliques, organométalliques et surtout organiques) qui engendrent des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, mais aussi sur les populations humaines et animales qui consomment les eaux non traitées. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement [2].

En plus l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques peut se faire par des techniques dont l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction ou la filtration membranaire. De toutes ces possibilités, l'adsorption avec les charbons actifs peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement de la pollution des eaux usées surtout pour les pays en développement [3].

L'objectif de ce travail est de démontrer l'efficacité du procédé « Adsorption », par la méthode de plan d'expériences qui a été exploitée pour minimiser le nombre d'essais et pour mener à bien l'étude pour la prévision et l'optimisation du procédé Adsorption. En vue d'application à la

dépollution des effluents aqueux provenant des industries de textiles, l'étude a porté sur l'élimination du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) en solution synthétique.

Ce manuscrit se compose de 3 chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous fournirons les informations bibliographiques sur l'adsorption, le charbon actif et les colorants.
- Dans le deuxième chapitre, nous apporterons un aperçu bibliographique sur le plan d'expériences.
- Le troisième et le dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. La première partie décrira les méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude, tandis que la seconde se concentrera sur la modélisation via le plan d'expériences de l'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption.

01

CHAPITRE

Recherche Bibliographique

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1 Introduction

Les molécules, les ions ou les atomes présents à la surface d'un solide sont exposés à des forces asymétriques qui se manifestent sous forme d'un champ de force attractif. Ce domaine est limité à des portées approximatives à l'échelle atomique (quelques Å), néanmoins, il est suffisant pour exercer une attraction sur les molécules de gaz (ou de liquide) qui se trouvent à proximité de l'interface. C'est grâce à ces forces que les molécules se fixent sur la surface, un processus qui est connu sous le nom d'adsorption.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [4]. L'adsorption est une des techniques très fréquemment adoptées de nos jours pour le traitement de l'eau et des effluents industriels [5].

I.2 Historique

L'étude de l'adsorption possède une riche histoire remontant à l'Antiquité pour l'hygrométrie [6]. Les premières interprétations théoriques de l'adsorption aux interfaces gaz-solide et liquide-solide sont apparues à la fin du XVIIIe et au XIXe siècle, incluant des explications phlogistiques, mécaniques et chimiques [7].

Le domaine de recherche actuel sur l'adsorption a pris son envol dans les années 1930, avec des progrès notables en matière de compréhension des processus au niveau atomique, grâce aux méthodes d'ultravide.

L'adsorption implique des interactions physiques et chimiques entre les molécules et les solides poreux, se produisant principalement sur la surface interne de l'adsorbant. Ce phénomène est largement appliqué dans divers domaines, notamment la pétrochimie, l'agroalimentaire et le traitement des effluents [8]. Les méthodes de recherche pour étudier l'adsorption et la microstructure de surface comprennent la sorptométrie, la calorimétrie, la thermogravimétrie et la thermoporométrie [6].

Le phénomène d'adsorption est devenu aujourd'hui un outil très nécessaire pour la purification et la séparation des substances indésirables. Il est largement répandu pour l'élimination des

polluants organiques tels que les colorants, il a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires [9].

I.3 Définition

L'adsorption est un phénomène qui décrit l'interaction entre deux phases distinctes formant une couche d'interface par transfert d'une molécule d'un fluide (liquide ou gazeux) vers une surface solide (figure I.1). Elle est donc classée comme un processus de surface. Cette couche s'exprime par deux types d'interactions : physiques et chimiques.

Le processus d'adsorption est généralement réversible, le processus inverse étant appelé désorption. Le principe de l'adsorption est le transfert de masse des molécules s'opère de la phase liquide vers grain adsorbant. Les supports d'adsorption possèdent de vastes surfaces spécifiques, généralement élaborées à partir de matériaux poreux.

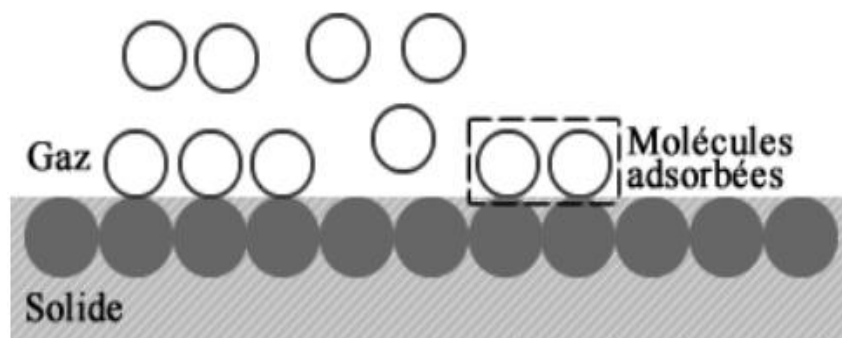


Figure I.0.1. Principe du phénomène de l'adsorption.

I.4 Différents types d'adsorption

La couche interfaciale décrit l'équilibre entre l'adsorbant et la phase massique. La première région correspond à la liaison du substrat à la surface du sorbant, et la seconde à sa couche superficielle. Deux principes expliquent le mécanisme de la couche interfaciale [10]. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- ✓ Adsorption physique
- ✓ Adsorption chimique

I.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un processus de surface qui se produit lorsque les molécules d'un gaz ou d'un liquide sont attirées par la surface d'un solide, créant ainsi une couche adsorbée. Elle offre des renseignements essentiels sur le comportement de la matière aux interfaces et se différencie de l'absorption, où les molécules s'introduisent au sein du solide. Ce processus est réversible et a lieu plus aisément en dessous de la température d'ébullition de l'adsorbat ou à des concentrations importantes. Sous une pression intense.

Ce type d'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième) [11].

I.4.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique qui met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction (200 à 400 kJ/mol) ; il y a formation d'une seule couche(monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible [11].

Il faut souligner que de nombreux processus d'adsorption impliquent les deux formes d'adsorption, et qu'il peut être difficile de les différencier. En réalité, la distinction entre ces deux formes d'interaction n'est pas aussi nette, surtout en raison de la coexistence possible de ces deux formes d'adsorption lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes. Il semble donc que le seuil supérieur de 40 kJ/mol communément établi pour la physisorption ne doit être pris que comme une estimation.

I.5 Les adsorbants

Selon la littérature, un bon adsorbant devrait principalement avoir une structure poreuse développée et une surface spécifique très élevée. Ces deux caractéristiques permettent d'atteindre l'équilibre d'adsorption (le maximum d'adsorption) dans un temps le plus court possible (cinétique rapide) [12].

Plusieurs adsorbants solides de différentes origines (minérale, organique, biologique ...) ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. Le choix se fait généralement en fonction du contaminant visé et / ou du type d'opération désiré [13].

En raison du coût élevé des adsorbants conventionnels, plusieurs chercheurs ont concentré leur intérêt sur la recherche et la production d'adsorbants alternatif [14] [15].

L'attention est portée sur différents adsorbants naturels comme les zéolites naturelles, l'argile, le bois, la mousse de tourbe, le charbon.

I.5.1 Définition du charbon actif

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement afin d'augmenter sa surface interne. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 500 à 2000 m^2g^{-1} . Cela lui permet d'avoir une grande capacité d'adsorption et de faciliter les réactions chimiques. Sa structure est proche de celle du graphite, ordonné sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [16].

I.5.2 Différents formes de charbon actif

I.5.2.1 Charbon actif en poudre

La poudre de charbon actif (figure I.2) se présente sous forme de particules dont la taille varie entre 10 et 50 μm et elle est habituellement employée en association avec un processus de clarification.



Figure I.2. Charbon actif en poudre.

Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre sont illustrés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre [17].

Avantages	Inconvénients
▪ Le CPA est 2 à 3 moins cher que le charbon granulé. ▪ Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. ▪ L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	▪ Le CPA ne peut pas être régénéré. ▪ Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impureté important de CPA. ▪ La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80mg/L.

I.5.2.2 Charbon actif en granulé

Il est disponible en granules de 0.25 à 3 mm, avec une surface spécifique variant entre 200 et 1500 m²/g (figure I.3), et un diamètre moyen des pores d'environ 30 Å°.

**Figure I.3** Charbon actif en granulé.

Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grains sont illustrés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 Avantages et inconvénients du charbon en granulé [17].

Avantages	Inconvénients
• Il est facilement régénérable ce qui rend ce procédé intéressant au point de vue économique. • Résistant à la pollution accidentelle.	• Fragilité des grains

I.5.3 Propriétés physico-chimique de charbon actif

➤ Volume poreux et taille des pores

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation de CA [18].

La porosité est classifiée en trois types de pores selon l'UPAC :

- Les micropores : largeur de pores est inférieur à 2 nm.
- Les misopores : largeur de pores est comprise entre 2 nm et 50 nm.
- Les macropores : largeur de pores excède 50 nm.

➤ Surface spécifique

La surface spécifique est la surface totale par unité de masse accessible aux molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide) exprimée en ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

Le tableau I.3 résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

Tableau I.3 Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [18].

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Charbons actifs	400-2000
Zéolites	500-800
Adsorbants à base de polymère	100-700
Alumina activée	200-400

➤ La dureté du matériau

Il dépend de la matière première et du niveau d'activation exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations [19].

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [20].

I.6 Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux :

I.6.1 Temps

Pour que l'adsorption soit totale, un équilibre doit être établi entre l'adsorbant et le soluté présent dans la solution. Par conséquent, un certain laps de temps est nécessaire pour garantir les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. On se réfère à cette période de contact comme étant le temps d'équilibre. De nombreux chercheurs ont examiné l'impact de la durée de contact sur l'adsorption. Leurs observations ont démontré que le taux d'adsorption des ions métalliques s'accroît au fil du temps, jusqu'à ce qu'une valeur optimale soit obtenue après un certain délai, au-delà de laquelle il n'y a plus de changement dans la quantité de soluté adsorbée.

I.6.2 Dose

Le niveau de concentration initiale pourrait être l'un des éléments les plus déterminants dans le processus d'adsorption, étant donné qu'il influence indirectement la capacité d'élimination en diminuant ou en amplifiant la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

I.6.3 pH

Le pH joue un rôle crucial dans toute recherche d'adsorption, car il peut affecter tant la structure de l'adsorbant que la spéciation chimique de l'adsorbat, sans oublier le mécanisme d'adsorption lui-même. Le pH permet d'ajuster la charge de surface de l'adsorbant et la forme chimique de l'adsorbat.

I.6.4 Vitesse

Tandis que l'adsorption de gaz ou de vapeurs par des adsorbants solides se produit à une vitesse remarquable, l'adsorption en phase liquide est considérablement plus lente. La viscosité de la solution est probablement un facteur influant sur la rapidité de l'adsorption, et il est envisageable que la réduction de la viscosité augmente cette vitesse.

I.7 Les colorants

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

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre [21].

I.7.1 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont fabriqués principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont classés selon leur structure chimique et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent (bleu de méthylène, bleu de patent, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.) et leur procédé d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...). Ces colorants sont plus utilisables grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à

la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels mais ils doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [22-23].

I.7.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [24].

I.7.2.1 Classification chimique

La classification des colorants basée sur leur structure chimique se fonde sur la nature du groupement chromophore.

➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques (figure I.4). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [25].

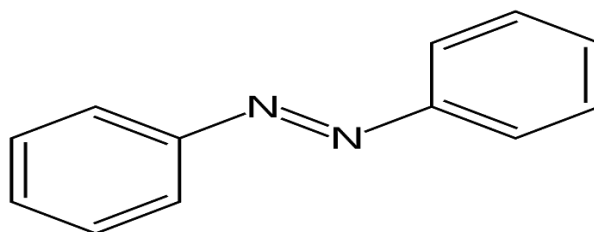


Figure I.4 Structure de la molécule azoïque.

➤ Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique (figure I.5). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [26].

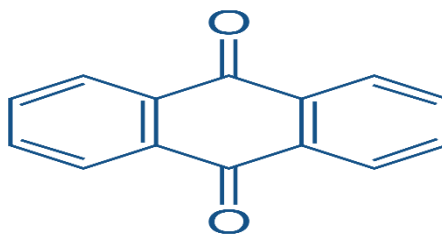


Figure I.5 Structure d'anthraquinone.

➤ **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange aux turquoises. Les colorants indigoïdes (figure I.6) sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [27].

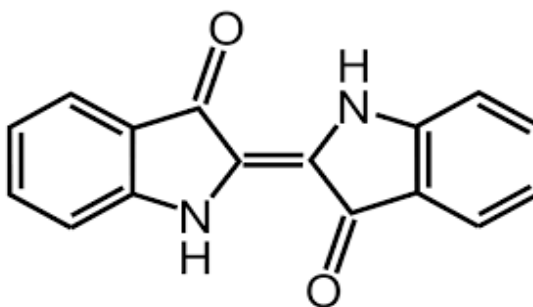


Figure I.6 Structure de colorant indigoïde.

➤ **Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés sont dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure qui comporte trois cycles phényle connectés à un carbone central (figure I.7). Cette structure fondamentale est présente dans une multitude de composés organiques colorés. La classe de colorants synthétiques la plus ancienne est celle des colorants triphénylméthanés et de leurs dérivés hétérocycliques.

Bien que moins significatifs que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont maintenu une certaine valeur commerciale car ils offrent une couverture complète de l'éventail des nuances. On utilise largement les triphénylméthanés dans les secteurs de la papeterie et du textile pour colorer le nylon, la laine, la soie et le coton. Ils ne sont pas seulement utilisés dans le secteur industriel. Ils sont aussi présents dans le secteur médical en tant qu'indicateur biologique et comme traitement antifongique pour les poissons et la volaille.

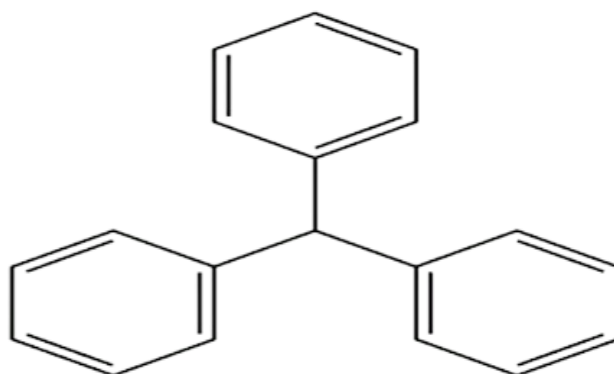
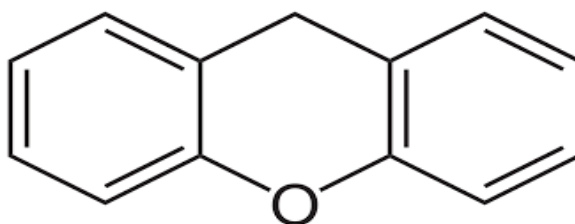


Figure I.7 Structure de colorant triphénylméthane.

➤ **Les colorants xanthènes**

Les xanthènes sont des composés organiques ayant une structure tricyclique. Ils se composent d'un cycle de pyranne entouré de deux cycles de benzène. On caractérise les colorants de cette catégorie par une fluorescence intense. Ils sont employés en tant que colorants pour l'alimentation, Pour l'impression, le textile et les produits cosmétiques.



FigureI.8 Structure de colorant xanthène.

➤ **Les phtalocyanines**

Ces colorants possèdent une structure complexe qui repose sur l'atome central du cuivre. Ils sont obtenus par la réaction du dicyanobenzène avec un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). On les trouve dans des teintures de bleu turquoise et de vert éclatant. Le pigment le plus est La phtalocyanine de cuivre est celle qui est la plus utilisée et la plus stable.

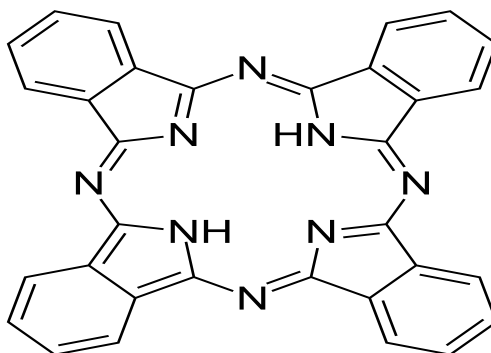


Figure I.9 Structure de colorant phtalocyanine

I.7.2.2 Classification tinctoriale

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

➤ Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Ces teintures sont principalement composées de sels d'amines organiques, ce qui leur donne une excellente capacité de dissolution dans l'eau. Les sites cationiques des teintures établissent des liaisons avec les sites anioniques des fibres. Ils se distinguent par leur faible résistance à la lumière, ce qui les rend inadaptés à la coloration des fibres naturelles. Cependant, avec les fibres synthétiques (fibres acryliques), ils offrent une excellente tenue et intensité des couleurs.

➤ **Les colorants de cuve**

Sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques [28].

➤ **Les colorants réactifs**

Sont des colorants solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine et une fonction chimique réactive du type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants constituent la classe la plus récente de colorants. Ils sont utilisés dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [29].

➤ **Les colorants directs ou substantifs**

Il s'agit de colorants acides qui se dissolvent dans l'eau. Ils ne s'attachent pas chimiquement, mais teignent directement la fibre. Leur structure linéaire et la coplanarité des noyaux aromatiques leur confèrent une forte affinité pour les fibres de cellulose. Ils s'attachent aux fibres par des Liens faibles, nécessitant un processus de solidification pour assurer une forte résistance à l'eau, aux lavages, à la sueur, etc. Ces teintures sont les plus économiques de toutes, offrent une large gamme de couleurs et se caractérisent par leur facilité d'application.

➤ **Les colorants dispersés**

Également connus sous le nom de plastosolubles, ils présentent une faible solubilité dans l'eau et sont utilisés sous la forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de coloration. L'adhésion de ces teintures à la fibre peut résulter soit d'interactions par l'hydrogène, d'interactions dipôle-dipôle ou de forces de Van der Waals. L'attachement de ces teintures à la fibre peut être dû soit aux interactions par hydrogène, aux interactions dipôle-dipôle ou aux forces de Van der Waals. On les utilise pour la coloration des fibres synthétiques et artificielles, notamment le polyester.

I.8. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc., ...).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [30].

I.9. Toxicité des colorants

L'introduction d'effluents riches en colorants dans les environnements aquatiques pose un problème majeur. Effectivement, ces substances sont reconnues pour leur toxicité, due principalement à leurs structures complexes et à leurs poids moléculaires élevé qui leur confère une résistance à la biodégradation, sans oublier leur tendance à s'accumuler.

D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [31].

Les amines aromatiques peuvent être absorbées par la peau, par inhalation de particules et potentiellement par ingestion. L'absorption de ces composés est augmentée car presque tous sont liposolubles.

02

CHAPITRE

Plan d'expériences

Chapitre II : Plan d'expériences

II.1. Introduction

A l'heure actuelle, où les applicateurs doivent rapidement maîtriser toute modification de leur outil de production et stabiliser son point de fonctionnement, le recours à la méthodologie des plans d'expériences, stratégie pour la planification de la recherche ou de l'expérimentation, s'avère de mise.

Un plan d'expériences peut être défini comme une suite d'essais organisés à l'avance, de manière à déterminer, au moyen d'un nombre réduit d'essais et avec un maximum de précision, l'influence de multiples paramètres (facteurs) sur une (ou plusieurs) propriété (s) étudiée(s) (réponses) [32].

II.2. Principe

Le principe des plans d'expériences consiste à varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expérience sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie [33] :

- Définition des objectifs et des réponses.
- Choix d'une stratégie expérimentale.
- Définition des facteurs.
- Définition du domaine expérimental.
- Définition du modèle empirique.
- Construction du plan d'expériences.

- Expérimentation.
- Analyse globale des résultats d'essais.
- Analyse mathématique des résultats d'essais.
- Analyse statistique du modèle.
- Analyse graphique du modèle.
- Validation du modèle et des informations obtenues.

II. 3. Vocabulaire de plan d'expériences

II.3.1. Les facteurs

Les variables que l'on désire étudier sont appelées « facteurs ». En général un facteur varie entre deux bornes (inférieure et supérieure). Dans le langage des plans d'expériences, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure) que l'on note plus souvent par (- 1) et le niveau haut (borne supérieure) que l'on note par (+1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine du facteur (Figure II.1) [34].

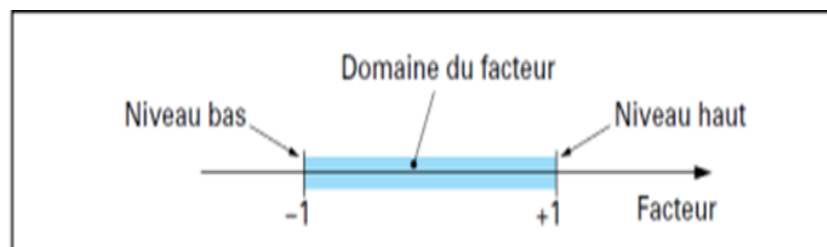


Figure II.1. Domaine d'étude d'un facteur.[34]

II.3.2 La réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées " réponses". Le choix des réponses est un problème difficile qui ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir les bonnes réponses.

II.3.3 Surface de réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne une loi d'évolution, c'est le modèle mathématique à priori où le modèle postulé. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse (figure II.2) [34].

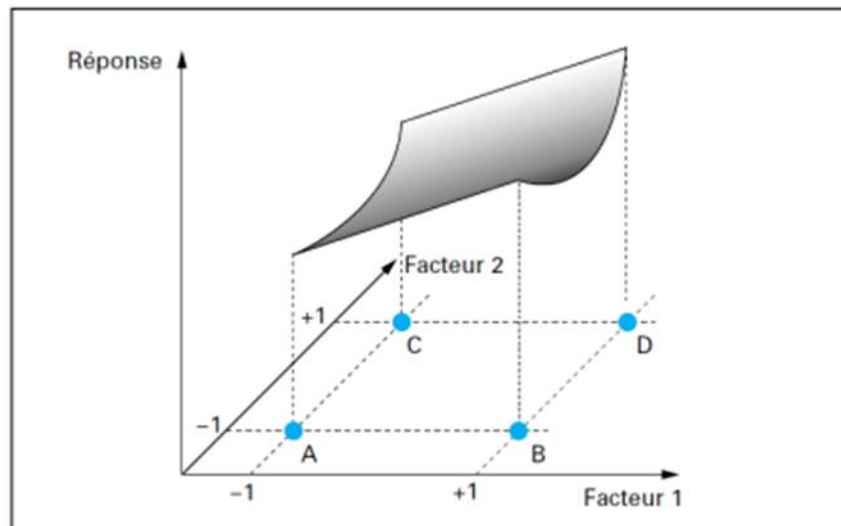


Figure II.2. Surface de réponse [34].

II.4. Les différents types de facteurs [35]

La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs. Nous retiendrons les types de facteurs suivants : les facteurs continus, les facteurs discrets, les facteurs ordonnables, les facteurs booléens.

II.4.1. Facteurs continus

La pression est un exemple de facteur continu. Dans un intervalle de pression donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Il en est de même d'une longueur, d'une concentration ou d'une température. Les valeurs prises par les facteurs continus sont donc représentées par des nombres continus.

II.4.2. Facteurs discrets

Au contraire, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets.

II.4.3. Facteurs ordonnables

Il s'agit de facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit, ou encore premier, deuxième, troisième et quatrième.

II.4.4. Facteurs booléens

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir, etc.

II.5. Coordonnées centrées réduites [36]

Lorsque l'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur $+1$ au niveau haut, on effectue deux **modifications** importantes :

1. On **change l'unité de mesure**. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le niveau haut $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, il y a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité de température. Entre -1 et $+1$ il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, on lui donne le nom de **Pas** ;
2. On **déplace l'origine des mesures**. Dans l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle $[-1, +1]$ correspond à une température de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La nouvelle origine, notée zéro, diffère donc de l'origine exprimée en unité courante.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (v.c.r.) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Le passage des variables d'origine A aux variables centrées réduites x, et inversement, est donné par la formule suivante : (A0 étant la valeur centrale en unités courantes) :

$$X=A-A_0/P_{as} \quad (II.1)$$

L'intérêt des v.c.r. est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité.

II.6. Plan factoriel complets à trois facteurs (2^3) [35]

Un plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule : $N=2^K$ ou k est le nombre de facteurs.

Le nombre d'essais est exactement égale au nombre de coefficients du modèle à déterminer.

Pour un nombre de facteurs égale à quatre ($k=3$), l'expérimentateur doit réaliser $2^3=8$ essais.

Le modèle postulé des plans factoriels complets 2^3 est :

$$Y=a_0+a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3+a_{12}x_1x_2+a_{13}x_1x_3+a_{23}x_2x_3+a_{123}x_1x_2x_3 \quad (II.2)$$

Où :

- Y est la réponse.
- x_1 représente le facteur 1 ;
- x_2 représente le facteur 2 ;
- x_3 représente le facteur 3 ;
- $x_1x_2x_3$ est le produit des facteurs 1,2 et 3 ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_1 est le coefficient du facteur 1 ;
- a_2 est le coefficient du facteur 2 ;

- a_3 est le coefficient du facteur 3 ;
- a_{12} est le coefficient du terme x_1x_2 ;
- a_{13} est le coefficient du terme x_1x_3 ;
- a_{23} est le coefficient du terme x_2x_3 ;
- a_{123} est le coefficient du terme $x_1x_2x_3$.

On peut représenter ce plan par la figure II.3, en indiquant le domaine d'étude et les points d'expériences. Les points d'expériences ont pour coordonnées les niveaux bas et les niveaux hauts des facteurs.

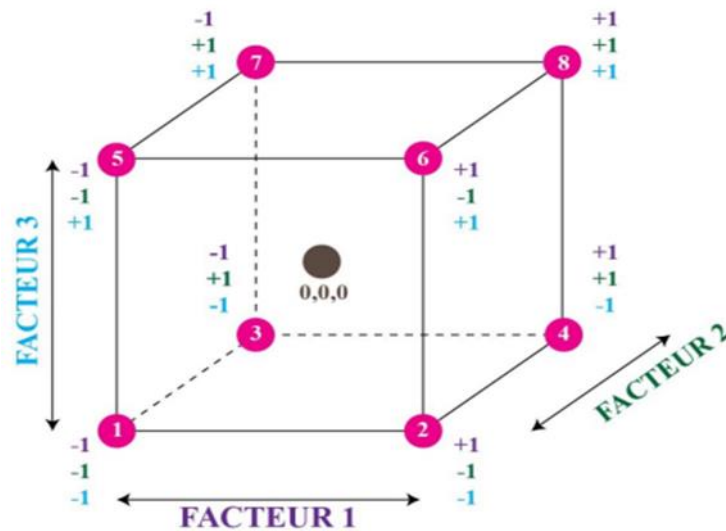


Figure II.3. Représentation du plan d'expérience.

Tableau II.1. Matrice d'expériences du plan 2^3 et résultats obtenus.

N° essai	Vitesse d'agitation	Concentration	Temps	Réponse y
1	-1	-1	-1	Y_1
2	+1	-1	-1	Y_2
3	-1	+1	-1	Y_3
4	+1	+1	-1	Y_4
5	-1	-1	+1	Y_5
6	+1	-1	+1	Y_6
7	-1	+1	+1	Y_7
8	+1	+1	+1	Y_8
Niveau -1	E_1 min	E_2 min	E_3 min	
Niveau +1	E_1 max	E_2 max	E_3 max	

II.7. Effets des facteurs principaux et interactions [37]

II.7.1. Calcul des coefficients

II.7.1.1. Coefficient constant

$$a_0 = 1/8 [y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8] \quad (\text{II.3})$$

II.7.1.2. Coefficient de premier ordre

$$a_1 = 1/8 [-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8] \quad (\text{II.4})$$

$$a_2 = 1/8[-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8] \quad (\text{II.5})$$

$$a_3 = 1/8[-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8] \quad (\text{II.6})$$

II.7.1.3. Coefficient de deuxième ordre

Avec trois facteurs étudiés, il y a trois interactions possibles mettant en jeu deux facteurs : **A.B**, **A.C** et **B.C**. Elles sont appelées interactions de deuxième ordre, leur nombre s'obtient en combinant les trois facteurs deux à deux.

La grandeur de ces interactions se définit comme pour une factorielle 2^2 : moitié de la différence entre l'effet d'un facteur au niveau **HAUT** et au niveau **BAS** de l'autre facteur.

Par exemple :

$$a_{12} = 1/2[1/4 (y_4 - y_3 + y_8 - y_7) - 1/4 (y_2 - y_1 + y_6 - y_5)] \quad (\text{II.7})$$

II.7.1.4. Coefficients de troisième ordre

Il existe aussi une possibilité d'interaction entre trois facteurs pris ensemble, notée **A.B.C**, et qui porte le nom d'interaction du troisième ordre.

Les quatre premières lignes de la matrice d'expérience correspondent à un plan 2^2 au niveau **BAS** du facteur C :

$$(E_{AB})_{c0} = 1/4(y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{II.8})$$

Les quatre dernières lignes correspondent à un plan 2^2 au niveau **HAUT** du facteur C :

$$(E_{AB})_{c1} = 1/4(y_5 - y_6 - y_7 + y_8) \quad (\text{II.9})$$

- Si $(E_{AB})_{c0} = (E_{AB})_{c1}$, cela signifie que l'interaction AB est indépendante du niveau du trois facteurs : Il n'y a pas d'interaction de troisième ordre.
- Si $(E_{AB})_{c0} \neq (E_{AB})_{c1}$, il y a interaction de troisième ordre et on la définit en grandeur comme la moitié de la différence de l'interaction AB au niveau **HAUT** de C et de l'interaction AB au niveau **BAS** de C.

$$E_{ABC} = 1/2[(E_{AB})_{c1} - (E_{AB})_{c0}] = 1/8 (-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) \quad (\text{II.10})$$

03

CHAPITRE

Expérimentation

Chapitre III : Expérimentation

III.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau.

Dans ce travail, nous avons choisi d'appliquer un plan d'expériences pour traiter le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par le charbon actif à base des graines de figues de barbarie.

L'objectif de cette étude est de :

- Evaluer l'efficacité de l'adsorption ;
- Déterminer le facteur le plus influant.

III.2. Le colorant rouge de Nylosane (N-2RBL)

Le Rouge de Nylosane (RN) nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique, la valeur de la DL50 pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la CL50 pour les espèces poissons est de 90 mg/g.

Tableau III.1 Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.

Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₆ S ₂ Na
Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å ⁰³
Concentration en colorant	35-40%
λ max	500 (nm)
pKa1, pKa2	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m ³
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)

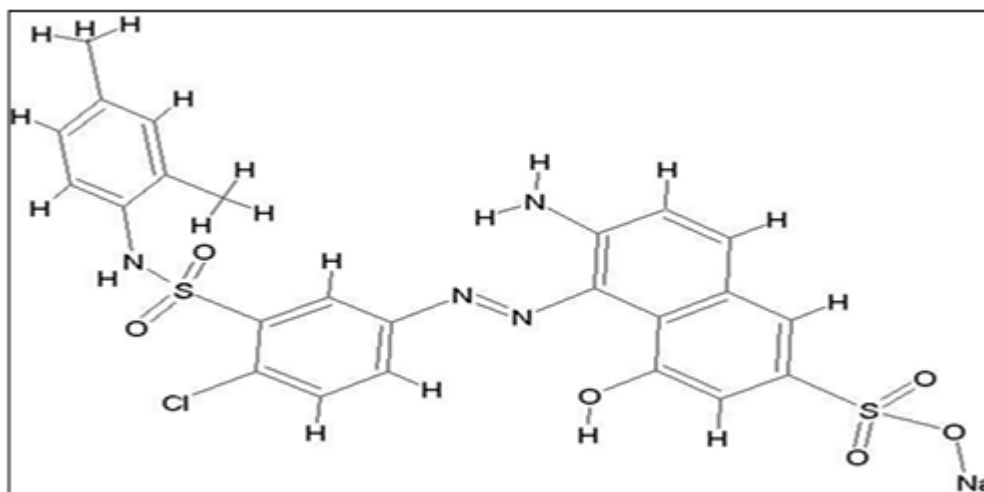


Figure III.1 Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

III.3. Matériels et méthodes d'analyse

III.3.1. Mesure de pH

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre. Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de HCl ou une solution de NaOH (0.1N).

III.3.2. Mesure de l'absorbance

La mesure de l'absorbance est effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

III.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption. Plan d'expériences

III.4.1. Procédures opératoires

Dans une série de béchers, nous avons introduit des volumes de 25 ml prélevés de la solution de Rouge de Nylosane de concentration de 150 mg/L mélangée avec une quantité de charbon actif à base de figes de barbarie à température ambiante. Le pH est ajusté avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés. Le mélange est agité pendant un temps choisi

par l'expérience. La séparation est effectuée par centrifugation pendant 20 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrophotomètre.

III.4.2. Résultats et discussion

III.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'établissement de la courbe d'étalonnage du colorant RN par spectrophotométrie se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparés pour avoir différentes concentrations de solutions filles.

Les résultats des absorbances sont représentés sur la figure (III.2).

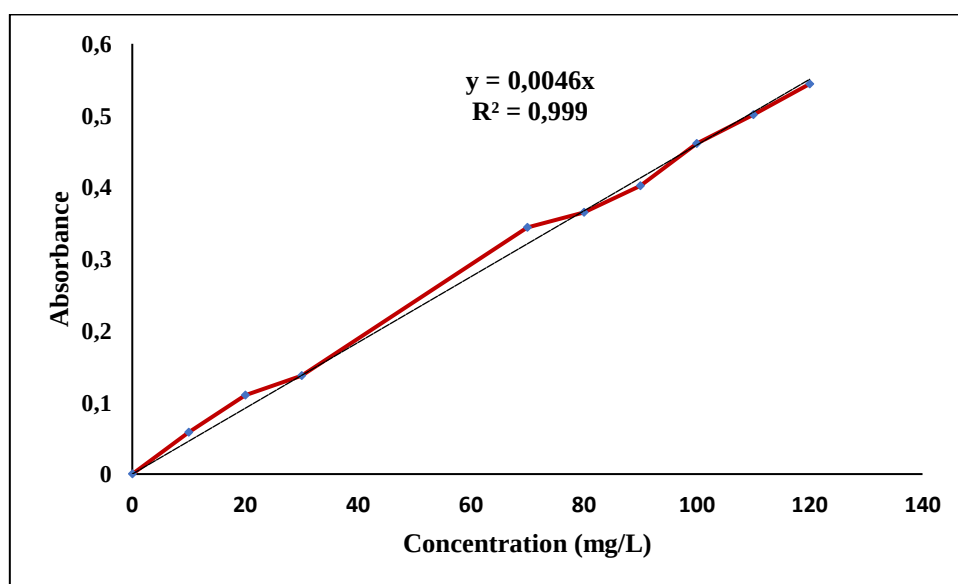


Figure III.2. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

La régression linéaire a donné $A=0,0046 C$ avec un coefficient de détermination $R^2=0,999$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

III.4.2.2. Modélisation par le plan d'expériences

Il existe une panoplie d'outils informatiques pour la mise en œuvre et la facilitation des calculs et analyses de plans d'expérience. Dans notre cas, nous avons opté pour le logiciel spécialisé dans les outils statistiques et d'analyse de données, fournisseur de solutions pour plusieurs centres de recherche et de développement dans le monde tels que Bosch, Safran, Somfy, le Groupe SEB, Medtronic et Qualimatest [38].

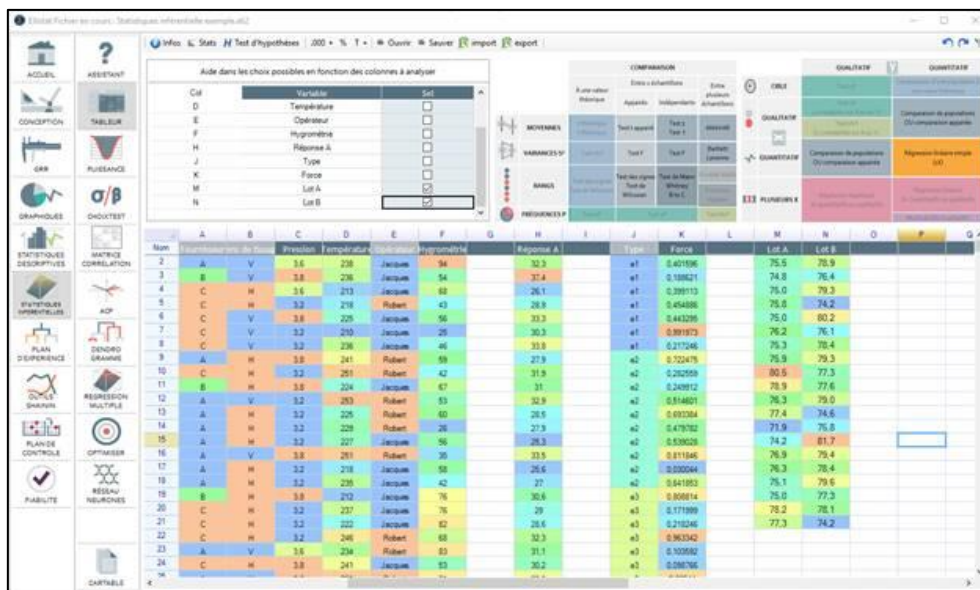


Figure III.3. Interface générale du tableur.

III.4.2.2.1. Choix des facteurs

Pour l'étude du complexe d'inclusion, nous avons retenu les quatre facteurs suivants dont les niveaux sont rassemblés dans le tableau (III.2).

- Facteur 1 : le temps de traitement en (min) ;
- Facteur 2 : la dose du charbon actif en (g/L) ;
- Facteur 3 : le pH.
- Facteur 4 : la vitesse d'agitation en (tours par min).

III.4.2.2.2. Choix de la réponse

Le taux de décoloration du colorant RN constitue la réponse Y à étudier.

III.4.2.2.3. Choix du plan expérimental

Le plan considéré est le plan factoriel complet à deux niveaux 2^4 . La matrice d'expériences est formée de 16 combinaisons des quatre facteurs retenus pour cette étude. Les résultats des essais sont consignés dans le tableau (III.2) correspondant à une température ambiante.

III.4.2.2.4. Elaboration du modèle de 1er degré

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet 2^4 s'écrit :

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 \quad (\text{III.1})$$

Où:

- $\hat{y}$: la réponse estimée;
- x_1, x_2, x_3 et x_4 : les variables centrées réduites correspondant respectivement aux variables réelles temps, dose, pH et vitesse d'agitation.
- a_0 : Coefficient constant du modèle;
- a_1, a_2, a_3 et a_4 : Coefficient correspondant respectivement aux facteurs temps, dose, pH et vitesse d'agitation;
- a_{12} : Coefficient du terme x_1x_2 ;
- a_{23} : Coefficient du terme x_2x_3 ;
- a_{13} : Coefficient du terme x_1x_3 ;
- a_{14} : Coefficient du terme x_1x_4 ;
- a_{24} : Coefficient du terme x_2x_4 ;
- a_{34} : Coefficient du terme x_3x_4 .

Tableau III.2. Matrice d'expériences du plan 2^4 et résultats obtenus.

Temps	Dose	pH	Vitesse d'agitation	%Elimination
30	2	2,5	139	40,5
30	2	2,5	672	34,16
30	2	9	139	11,49
30	2	9	672	14,73
30	8	2,5	139	74,37
30	8	2,5	672	76,14
30	8	9	139	50,66
30	8	9	672	60,53
120	2	2,5	139	33,58
120	2	2,5	672	52,14
120	2	9	139	16,05
120	2	9	672	20,32
120	8	2,5	139	73,78
120	8	2,5	672	92,49
120	8	9	139	47,72
120	8	9	672	90,13

III.4.2.2.5. Effet des facteurs

III.4.2.2.5.1. Effet du facteur temps

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 45.32 à 53.28 % quand le temps passe de 30 à 120 min. Le taux d'élimination du colorant au centre est la moitié des deux moyennes, soit 49.3 %.

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 49.3 à 53.28 % quand le temps passe de 75 à 120 min. Cette augmentation de 3.98 % représente l'effet du facteur « Temps » (Figure III.4).

III.4.2.2.5.2. Effet du facteur dose

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 27.9 à 70.7 % quand la dose passe de 2 à 8 g/L. Le taux d'élimination du colorant au centre est la moitié des deux moyennes, soit 49.3 %.

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 49.3 à 70.7 % quand la dose passe de 5 à 8 g/L. Cette augmentation de 21.4 % représente l'effet du facteur « Dose » (Figure III.4).

III.4.2.2.5.3. Effet du facteur de pH

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 59.6 à 39 % quand le pH passe de 2.5 à 9. Le taux d'élimination du colorant au centre est la moitié des deux moyennes, soit 49.3 %.

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 49.3 à 39 % quand le pH passe de 5.75 à 9. Cette augmentation de -10.3 % représente l'effet du facteur « pH » (Figure III.4).

III.4.2.2.5.4. Effet du facteur de vitesse d'agitation

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 43.52 à 55.08 % quand la vitesse d'agitation passe de 139 à 672 tpm. Le taux d'élimination du colorant au centre est la moitié des deux moyennes, soit 49.3 %.

Le taux d'élimination du colorant passe, en moyenne, de 49.3 à 55.08 % quand la vitesse d'agitation passe de 405.5 à 672 tpm. Cette augmentation de 5.78 % représente l'effet du facteur « vitesse d'agitation » (Figure III.4).

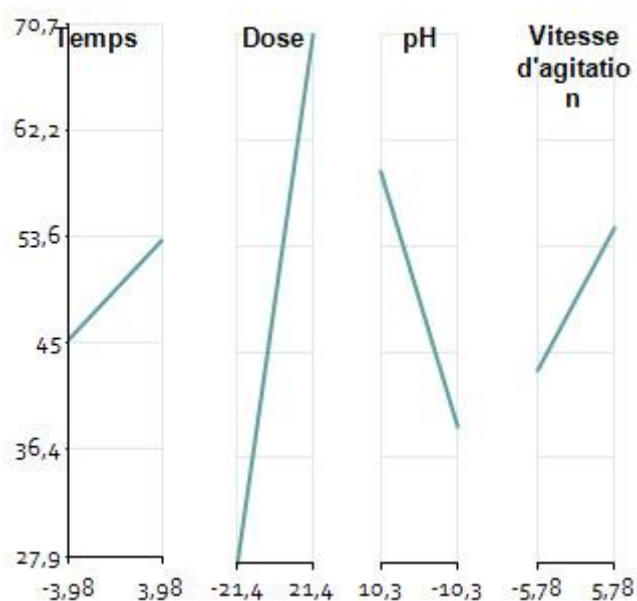


Figure III.4. Effet des facteurs temps, dose, pH et vitesse d'agitation sur le taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane.

Ces résultats montrent que le facteur dose est le plus influent dans cette étude.

III.4.2.2.5.5. Effet des interactions entre les facteurs

Les graphes des interactions montrent les effets d'un facteur au niveau bas et au niveau haut d'un autre facteur.

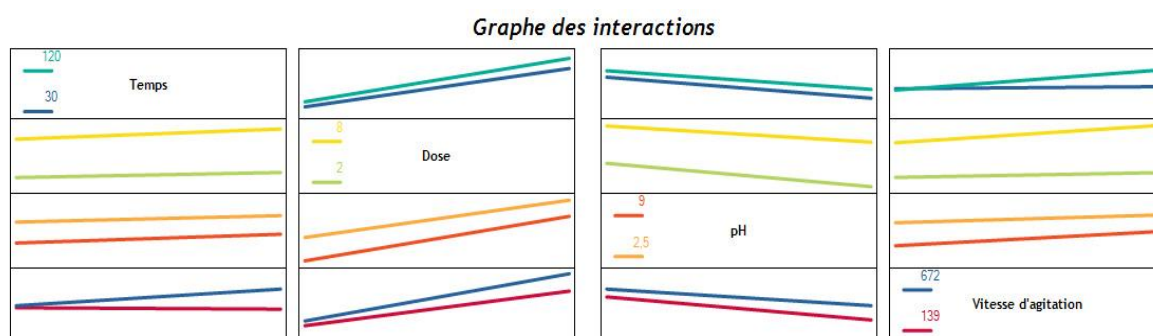


Figure III.5. Diagramme des interactions entre le temps, la dose, le pH et la vitesse d'agitation.

L'interaction entre les facteurs temps et dose montre que l'effet de temps est plus élevé quand on se trouve à une dose importante et l'effet de la dose est plus important quand le temps est élevé.

L'interaction entre les facteurs temps et pH montre que l'effet de temps est plus élevé quand on se trouve à un pH basique et l'effet de pH est plus important quand le temps est réduit. Mais comme la valeur de l'interaction entre temps et pH est très petite, donc on peut dire qu'il n'y a pas d'interaction entre ces deux facteurs.

L'interaction entre les facteurs dose et pH montre que l'effet de la dose est plus élevé quand on se trouve à un pH élevé et que l'effet de pH est plus important quand la dose est petite.

L'interaction entre les facteurs vitesse d'agitation et dose montre que l'effet de vitesse d'agitation est plus élevé quand on se trouve à une dose importante et l'effet de la dose est plus important quand la vitesse d'agitation est grande.

L'interaction entre les facteurs temps et vitesse d'agitation montre que l'effet de temps est plus élevé quand on se trouve à une grande vitesse d'agitation et l'effet de la vitesse d'agitation est plus important quand le temps est élevé.

L'interaction entre les facteurs vitesse d'agitation et pH montre que l'effet de la vitesse d'agitation est plus élevé quand on se trouve à un pH basique et que l'effet de pH est plus important quand la vitesse d'agitation est petite.

Ces résultats montrent qu'il y a interaction entre le temps et la dose, le temps et le pH, la dose et le pH, la vitesse d'agitation et la dose, le temps et la vitesse d'agitation et la vitesse d'agitation et le pH parce que les deux droites dans chaque graphe d'interaction n'ont pas la même pente [35].

Les six interactions d'ordre 2 ont des valeurs à peu près identiques mais de signes différents. Les interactions d'ordre 3 et 4 sont pratiquement nulles. Les résultats obtenus permettent d'écrire le modèle donnant le taux d'élimination du colorant RN en fonction des niveaux des quatre facteurs.

La relation en unités légales, donnée par le logiciel, est la suivante :

$$y = a_0' + a_1' * \text{Temps} + a_2' * \text{Dose} - a_3' * \text{pH} + a_4' * \text{Vitesse d'agitation} + a_{12}' * \text{Temps} * \text{Dose} - a_{13}' * \text{Temps} * \text{pH} - a_{23}' * \text{Dose} * \text{pH} + a_{24}' * \text{Dose} * \text{Vitesse d'agitation} + a_{14}' * \text{Temps} * \text{Vitesse d'agitation} + a_{34}' * \text{pH} * \text{Vitesse d'agitation}. \quad (\text{III.2})$$

III.4.2.2.6. Comparaison des réponses prédites aux réponses expérimentales

La figure (III.6) montre bien que les taux d'élimination calculés à partir du modèle élaboré (y) sont très proches et équilibrés aux taux d'élimination trouvés expérimentalement.

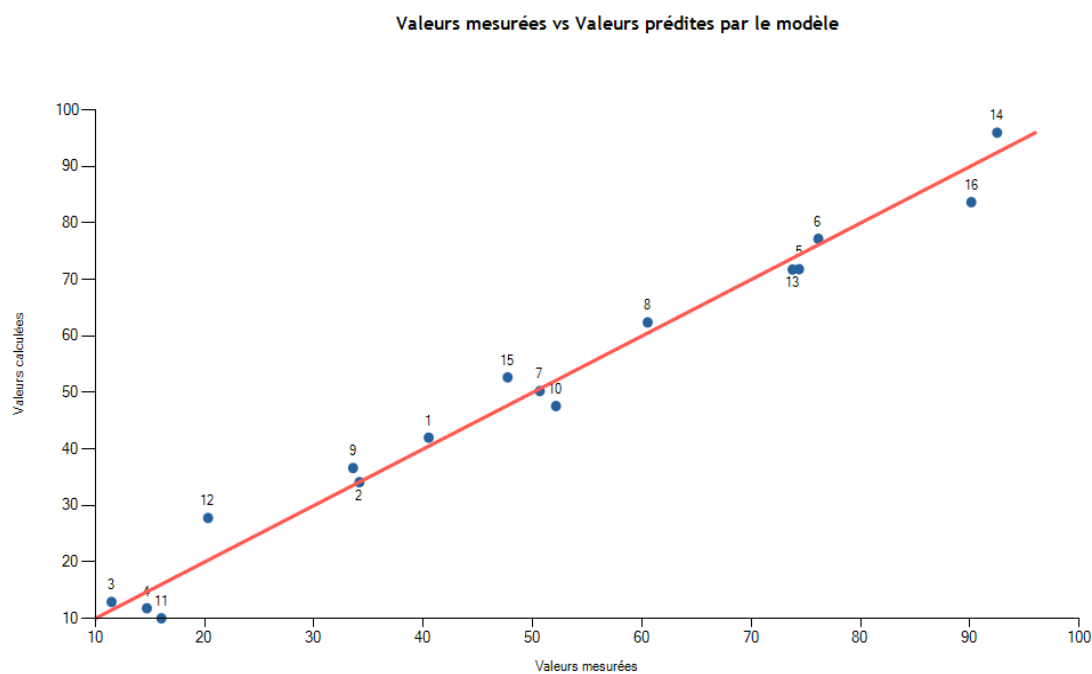


Figure III.6. Comparaison entre les valeurs déterminées à partir du modèle et celles données par l'expérience.

III.4.2.2.7. Courbe 3D

En utilisant un logiciel de plan d'expériences, tous les calculs sont réalisés avec facilité et rapidité. Les logiciels permettent aussi de tracer des graphiques faisant ressortir les principales caractéristiques de l'étude. Ils multiplient la puissance de raisonnement de l'expérimentateur et réalisent des calculs impossibles à faire à la main. En effet, dès que le nombre de facteurs augmente, les calculs se compliquent et l'utilisation d'un logiciel facilite considérablement la tâche de l'expérimentateur.

La courbe 3D générée par le logiciel, nous permet de simuler la surface de réponse en fixant deux facteurs relatifs (axes X et Y). La machine de learning nous permet de prévisualiser les valeurs extrêmes du pourcentage d'élimination (axe Z), à chaque changement de valeur d'un autre facteur, hors facteurs correspondants aux axes X et Y préalablement sélectionnés.

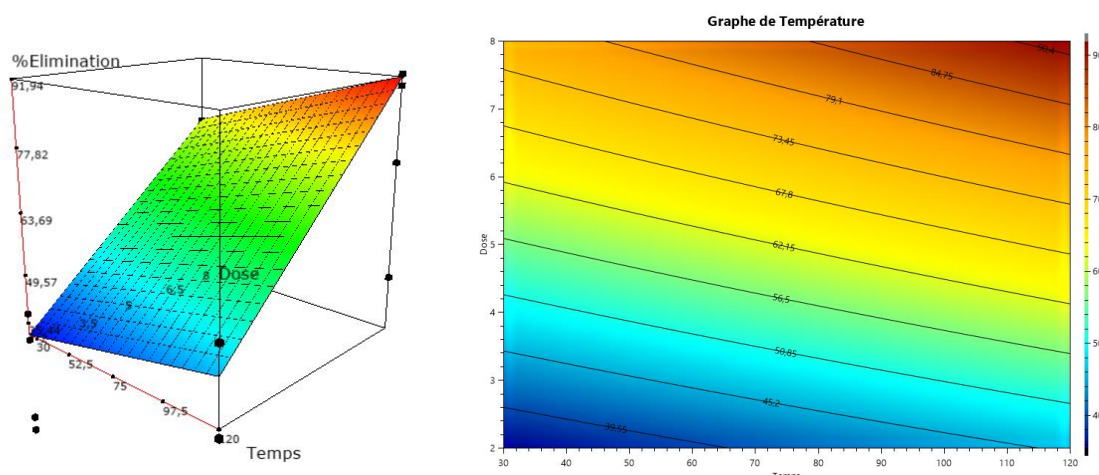


Figure III.7. Courbe 3D et graphe de température, facteurs sélectionnés temps (Axe X), dose (Axe Z), pH fixé à 2.5, vitesse d'agitation fixée à 583 tpm.

Nous pouvons observer sur la figure (III.7), que la valeur théorique du pourcentage d'élimination du colorant se situe entre $Z_{\min} = 35.44\%$ et $Z_{\max} = 91.94\%$.

III.4.2.2.8. Vérification du modèle

A partir de l'équation du modèle, le logiciel peut calculer le taux d'élimination du colorant pour un temps, une dose, un pH et une vitesse d'agitation qui appartiennent au domaines choisis.

La figure (III.8) montre le résultat d'une expérience faite au laboratoire, avec un temps de 75 min, une dose de 5 g/L, un pH de 2.5 et une vitesse d'agitation de 583 tpm.

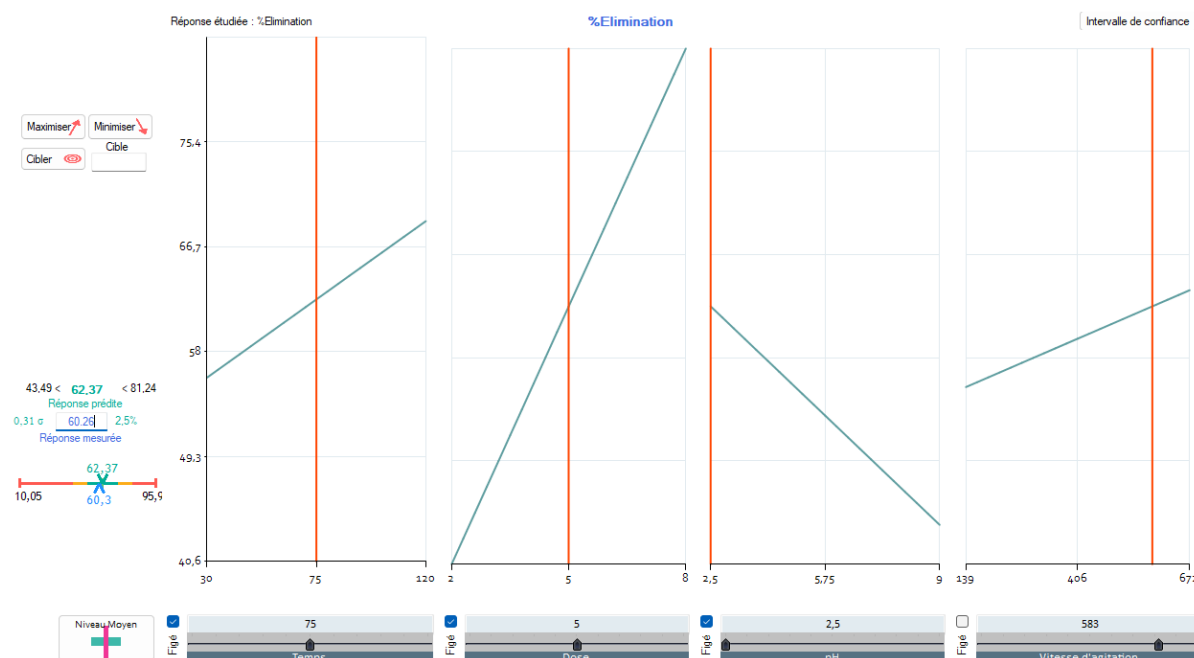


Figure III.8. Système de prévision et de calcul d'erreur relative.

Le taux d'élimination du colorant obtenu expérimentalement est : $y = 60.26 \%$.

Le taux d'élimination du colorant prévu par le logiciel est : $y = 62.37 \%$.

En conclusion, le résultat obtenu par le modèle et celui obtenu expérimentalement sont très proches, avec une perte de 2.5 %. Cela confirme la validité de notre modèle dans le domaine d'étude choisi.

III.4.2.3. Le spectre UV-Visible du colorant RN

Les spectres d'absorption UV-Visible du colorant RN ont été étudiés avant et après traitement. Les spectres de la solution de RN présentent une importante bande dans le visible, située à 500 nm relative à la liaison azoïque et des bandes d'absorption dans la région UV attribuées à la présence des cycles aromatiques. Après traitement par le procédé Adsorption, la bande à 500 nm qui caractérise le groupement chromophore tend à diminuer en fonction du temps de traitement. Cette bande disparaît presque totalement en 2 heures de traitement.

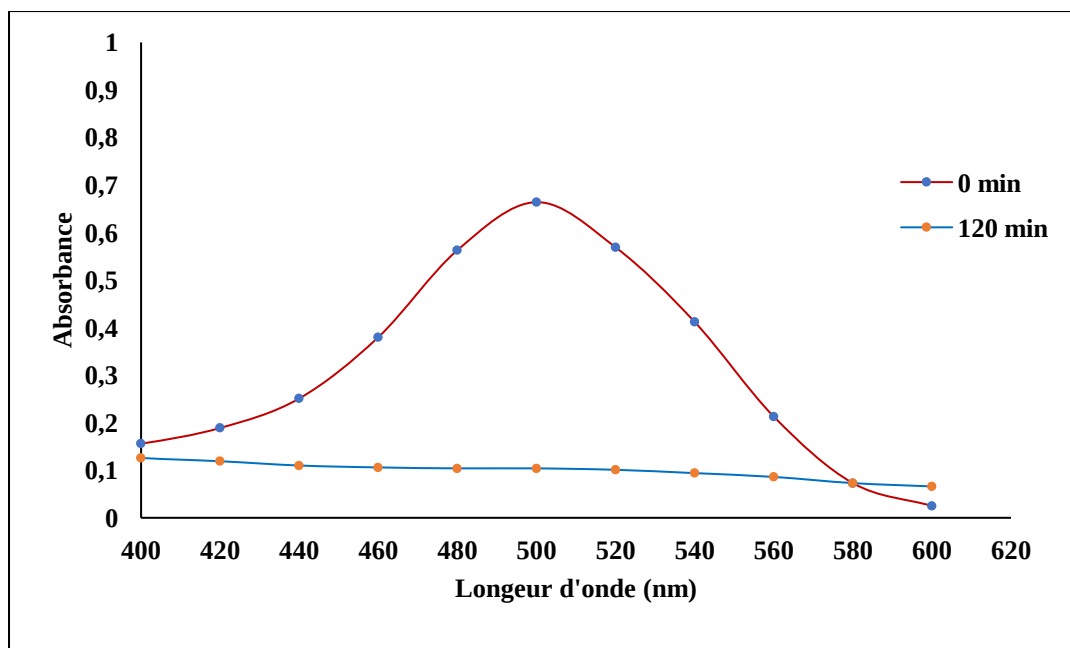


Figure III.9. Spectre UV-Vis du colorant RN avant et après traitement. Conditions expérimentales : pH=2.5, dose=8g/L, temps=2h et vitesse d'agitation= 672tpm.

Conclusion générale

Conclusion générale

Parmi les défis majeurs de l'environnement, on trouve la pollution des eaux par les colorants qui affectent non seulement l'esthétique des cours d'eau et des ressources en eaux superficielles mais aussi la vie aquatique et la santé des consommateurs.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu un seul objectif. C'était d'étudier la modélisation du procédé Adsorption par un plan d'expériences pour l'élimination d'un polluant organique. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane.

Nous avons divisé notre étude en deux parties :

L'étude de décoloration de la solution du Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption, en appliquant un plan d'expériences, montre que :

- Le facteur dose est le plus influent dans cette étude.
- Le modèle obtenu a mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents facteurs.
- La validité de notre modèle dans le domaine d'étude choisi est confirmée.

L'élimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption, et le plan d'expériences appliqué ainsi que le logiciel choisi ont donné des résultats satisfaisants.

Le procédé Adsorption a permis d'atteindre un taux d'élimination supérieurs à **90**.

Références bibliographiques

- [1] H.Hadjer « Elaboration et caractérisation des matériaux composites minéraux à base d'un KIESELGUHR et d'un produit carbone. Mémoire de magister 2003.
- [2] Mme LEMLIKCHI Wahiba. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de coprécipitations, thèse de Doctorat 2012.
- [3] Production et caractérisation d'un charbon actif à base de coques d'arachide suivie d'un test de dépollution d'eaux usées avec le charbon actif en poudre, CAP 2022.
- [4] K.Chikhi, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, université KasdiMerbah-Ouargla, 19/06/2013.
- [5] GHADDAB zoulikha & GHADDAB chames edoha, Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois, Mémoire de master, Algérie, (2021).
- [6] Robens & Jayaweera, Early History of Adsorption Measurements, 2014.
- [7] Panarin et al., History of the development of ideas about adsorption in the late 18th and 19th century 2019.
- [8] Lian-Ming Sun, F. Meunie Adsorption - Aspects théoriques, 2003.
- [9] YU, L et LUO, Y-M. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, vol. 2, no 1, p. 220-229.
- [10] Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review M. Alaqarbeh 2021.
- [11] REFFAS Abdelbaki, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge Nylosan et bleu de méthylène), Thèse de Doctorat 2017.
- [12] Gupta, V., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M. & Suhas, Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment-a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 39(10), pp. 783-842, 2009).
- [13] Ichrak Lakhdar, Filtre adsorbant à base de nanofibres électrofilées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières, Thèse de mémoire, Université du Québec, Janvier 2017.

- [14] Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, 30(1), pp. 38-70, 2005.
- [15] Babel, S.& Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1), pp. 219-243, 2003.
- [16] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.
- [17] Mme ACHOUR SOUAD, Echange de divers ions métalliques sur des matériaux solides microporeux de type zéolithe, charbon actif et argile naturelle, Thèse de magister, 2010.
- [18] M^{LLE} METASSI SABIHA, élaboration des catalyseurs de type oxyde mixte à base de fer supportés sur charbon actif. Etude des propriétés catalytiques.
- [19] N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse du Doctorat, Université de Toulouse, Mars 2010.
- [20] Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine (2007).
- [21] Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse and Abdelghani Yaacoubi), Removal of basic dye "Methylene Blue" in aqueous solution by Safi clay, *Journal of Water Science*, p. 375–388, (2010).
- [22] Habiba BOUYARMANE, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, Thèse de doctorat, Université mohammed V – AGDAL Faculté des sciences RABAT, 26 Juin 2014.
- [23] Mustafa DJEBBAR, Argile de Maghnia : Purification et adsorption de polluants, Thèse de Doctorat, Universités d'Oran, 2013/2014.
- [24] SAIDI F, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister en chimie, option chimie inorganique et environnement, université de TLEMCEM, pp : 4, 8, 12, 2013.

- [25] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un Phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr-Agadir, 2008.
- [26] Bentahar Yassine, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, 2016.
- [27] Samira GUENDOOUZ, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényle BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, Thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2014.
- [28] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira and Ridha Mosrat, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*, 2011.
- [29] MEROUANIA Djillali Redha, Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, 03.11.2011.
- [30] OUBAGHA NOURA, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de magister, Université mouloud Mammeri-Tizi Ouzou ; 2010-2011.
- [31] FARIA P.P.C., J.J.M. ÓRFÃO et M.F.R. PEREIRA, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.*, 38, 2043-2052. 2004.
- [32] M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, A. Kamoun, Plans d'expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions, Paris 2012.
- [33] O. Abdelhakim, S. Ferhat, Modélisation et Optimisation de la Complexation par la β Cyclodextrine d'un polluant organique modèle : l'Aniline, Université A. MIRA – BEJAIA, 2012 -2013.
- [34] J.Goupy, Plan d'expériences pour surface de réponse, Ed Dunond, Paris, 1999.
- [35] Jacques Goupy, Introduction aux plans d'expériences, 3e Ed Dunod, France 2006.
- [36] Jacques Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Paris 2012.
- [37] Claude Hoinard, Les plans factoriels complets à 2 niveaux, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques, Univeristé de Tours, France. Cours en ligne, 2009.

[38] Pillet-Consulting©, avril 2025, [http:// ellistat.com/](http://ellistat.com/).

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): بن بيار بن سوريان رقم التسجيل الجامعي: 34029963
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: والصادرة بتاريخ: 28 أوت 2023
110020392005900000
عن

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم علوم دقيقة
شعبة كيمياء معدنية / التخصص كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Traitement d'un colorant anionique par adsorption
Modélisation

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 2025/06/11

إمضاء المعني

Be

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): علي خضر رقم التسجيل الجامعي: 37030090
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: والصادرة بتاريخ: 27 ديسمبر 2024
عن: 110030963000800003

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم
شعبة كيمياء التخصص كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Traitement d'un colorant anionique par adsorption
Modélisation

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 2025/06/11

إمضاء المعني



* ملحق القرار الوزاري رقم 933 المؤرخ في 28 جويلية 2016 الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.