

Optimisation de l'adsorption du plomb et du zinc en solution bicomposé sur une argile activée par la méthode des plans d'expériences

Amor Gharsalli¹, Mohamed Bagane¹

¹ Department of Chemical Engineering, National Engineering School of Gabes 6029, Tunisia)

Corresponding author: amorgharsalli@yahoo.fr

Received 28 August 2021; Accepted 12 September 2021

Resumé: Ce travail a pour objectif l'étude de l'influence de certains paramètres (pH, rapport de concentration, dose d'argile) sur l'évolution du rendement d'adsorption de deux métaux lourds le zinc (Zn(II)) et le plomb (Pb(II)) dans une même solution aqueuse par une argile activée par un sel d'ammonium. Les résultats obtenus ont montrés que les trois facteurs (pH, rapport de concentration Rc, dose d'argile d) ont des effets significatifs sur l'adsorption du zinc et du plomb. Le pH est celui qui a l'effet le plus important. Pour l'adsorption du plomb en présence du zinc, L'interaction entre le pH et la dose d'argile et l'interaction entre le pH et le rapport des concentrations ont des effets significatifs, Il n'y a pas d'effet d'interaction significatif entre la dose d'argile et le rapport des concentrations. Seul le facteur dose d'argile a un effet quadratique significatif et positif sur l'adsorption du plomb. Alors que Pour l'adsorption du zinc en présence du plomb les résultats ont montrés que : Les effets d'interaction entre le pH et la dose d'argile et entre le rapport des concentrations et la dose sont significatifs et négatifs. Seul le facteur rapport des concentrations n'a pas un effet quadratique significatif. Les deux autres facteurs ont des d'effets quadratiques significatifs et positifs. Les modèles établis décrivent, d'une façon satisfaisante, l'adsorption des deux métaux lourds par l'argile activée par le chlorure d'ammonium et ils sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. L'optimisation a été réalisé par le logiciel JMP et les paramètres permettant d'avoir un rendement d'élimination maximum des métaux lourds de la solution ont été déterminés (pH = 6,3; Rc = 0,775 (g/g) soit $C_{Pb}=23,265\text{mol l}^{-1}$ et $C_{Zn} = 30\text{ mg/l}$; $d = 11,553\text{g/l}$). Les rendements d'élimination des métaux lourds sous ces conditions optimales étant de 93,65 % pour le zinc et de 98,5 % pour le plomb.

Keywords: Ammonium activated clay, Heavy metals, Adsorption, Kinetics, Thermodynamic.

I. INTRODUCTION

Le problème de pollution par les métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Ce type des effluents constitue une menace pour l'environnement à cause de sa grande toxicité [1,2,3]. En effet, ils entraînent une dégradation de la qualité de l'eau. Parmi les métaux les plus toxiques on trouve : Pb, Zn et Cd. Ces métaux, utilisés encore dans de nombreuses applications, sont très dangereux pour l'environnement ainsi que pour l'être humain et ne peuvent entraîner que des effets néfastes [4- 7]. La protection de l'environnement consiste à limiter les teneurs de ces métaux en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs procédés de traitement ont été développés tels que les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [8, 9].

De nos jours, l'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans des larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution ; etc.). De très nombreux auteurs se sont intéressés à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants pour fixer de grandes quantités de métaux lourds [10-12]. Suite à leur importante surface spécifique, leur forte capacité de rétention de polluants et leur abondance dans la nature, les argiles naturelles ou modifiées ont fait l'objet de plusieurs études d'adsorption des polluants (COV, métaux lourds, colorants...) [13-16].

L'objectif essentiel de ce travail est l'optimisation de l'adsorption du plomb et du zinc en solution bicomposé (Zn-Pb) sur une argile activée par le chlorure d'ammonium dont l'activation a été optimisée dans des travaux ultérieurs [17]. Le travail consiste à réaliser les expériences d'adsorption selon un plan bien déterminé dit plan d'expérience plan composite centré orthogonal (CCDO : Central Composite Orthogonal Design). La méthodologie que nous avons adoptée est la méthodologie des surfaces de réponse [18]. Le but étant de déterminer comment la réponse (les rendements d'adsorption de Zn(II) et de Pb(II)) varie en fonction des facteurs précédemment jugés influents. Une relation de modélisation en est alors déduite et les conditions optimales d'adsorption permettant de maximiser le taux d'adsorption des métaux lourds sont alors déterminées. L'outil que nous avons utilisé est le logiciel JMP dédié aux plans d'expériences.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1. Préparation de l'argile activée

L'argile naturelle utilisée (brute) dans ce travail est une bentonite prélevée de gisement d'Alhama (Gabès) situé au sud-ouest de Tunisie. La composition chimique de la l'argile, déterminée par fluorescence X, et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition Chimique de l'argile (% massique)

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI*	Total
Valeur	45,59	18,69	12,5	1,29	3,74	0,72	1,01	0,52	15,33	99,39

* Perte au feu (l'échantillon est chauffé pendant 2 heures à 1000°C)

L'argile activée que nous avons utilisée dans cette étude est préparée dans les conditions optimales déterminées dans une étude d'optimisation antérieure permettant d'avoir une surface spécifique maximale [17].

II.2. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectromètre VG scientifique ESCALAB 250 équipé d'une source monochromatique de rayons X AlK α (1486,6 eV) et d'une lentille magnétique permettant d'augmenter la sensibilité de l'appareil. La compensation de charge est assurée par un canon à électrons combiné avec un canon à ions d'argon. Les analyses sont réalisées avec un faisceau de rayons X d'un diamètre de 650 μ m, avec des énergies passantes de 100 et 40 eV, respectivement, pour l'acquisition des spectres à large balayage et des raies spécifiques.

Dans le cas des raies du carbone C1s et de l'azote N1s, une très haute résolution spectrale a été obtenue en utilisant une énergie passante de 15 eV.

Le calibrage spectrale a été déterminée en mettant C- C/ C- H aliphatique C1s le composant à 285 eV. La composition des atomes présents à la surface a été déterminée à partir des aires de pic XPS et en considérant le facteur de sensibilité de l'élément.

II-3. Protocole expérimental d'adsorption des métaux lourds sur l'argile activée

Les expériences d'adsorption, sur l'argile activée en question, sont réalisées afin de déterminer les rendements d'élimination des métaux lourds R(Zn) et de R(Pb). Les conditions expérimentales : le pH initial de la solution, la dose d'argile utilisée (d), la durée d'attaque (t), le rapport de concentration des ions dans solution (Rc) sont fixées dès le départ.

Les expériences d'adsorption ont été menées par la mise en contact de 100 ml d'une solution de concentrations initiales C₀ en ion métallique avec une masse m d'argile dans un réacteur à double enveloppe relié à un créo-thermostat pour maintenir la température du mélange à 25 \pm 2 °C. Le mélange est mis en agitation depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte du temps de contact t fixé. Le pH est ajusté au début de l'expérience avant l'ajout de l'argile avec de l'hydroxyde de sodium NaOH et l'acide chlorhydrique HCl (0,1 M et 0,5 M).

A la fin de l'essai, la solution est centrifugé pendant 15 minutes à 3000 tr/min, filtré par un filtre seringue (0,45 μ m) et enfin analysée pour déterminer les concentrations résiduelles en métaux lourds par absorption atomique. Le rendement d'élimination des métaux lourds est donné par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

II-4. Protocole expérimental d'analyse des métaux lourds.

Toutes les solutions du métal lourd utilisées dans cette étude ont été préparées à partir de la dilution d'une solution mère de référence Aldrich pour spectroscopie d'absorption atomique de concentration 1000 mg/l. Ces solutions de référence contiennent l'ion métallique (plomb ou zinc) dissous dans une solution de 5% d'acide nitrique. Les solutions de travail et les étalons d'analyses ont été préparées en diluant la solution mère de référence dans de l'eau bi-distillée. Le pH a été mesuré par un Sartorius pH-mètre. Un spectrophotomètre de flamme absorption atomique (VARIAN SpectrAA 880) a été utilisé pour déterminer la concentration du métal dans la solution initiale et après adsorption sur argile activée. Le spectrophotomètre a été étalonné à l'avance par un ensemble de solutions de concentrations connues.

II-5. Plan d'expériences

Pour déterminer les conditions optimums pour le processus de l'adsorption des deux métaux lourds plomb et zinc en solution bicomposé sur une argile activée par la solution du chlorure d'ammonium, la méthodologie de la surface de la réponse a été utilisée. Cette méthode est extrêmement utile pour développer, améliorer, et optimiser les processus d'adsorption [17, 18].

Les paramètres de l'activation indépendants qui ont été sélectionnés dans cette étude sont : le pH initial de la solution pH (Z₁) ; le rapport de concentration des ions dans solution Rc (g/g)= C₀₁/ C₀₂ (Z₂); C₀₁ (mg/l)

concentration de Pb(II) dans la solution, variable selon la valeur de Rc; C₀₂ (mg/l) concentration de Zn(II) dans la solution, prise égale à 30 mg/l. Le troisième paramètre étant la dose d'argile utilisée **d(g/l)** (Z₃) (d= masse d'argile /masse de solution). Les Autres paramètres tels que vitesse de l'agitation ont été gardés constants. Les rendements d'adsorption des ions métalliques ont été utilisés comme fonction de réponse.

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Ainsi remplacer les variables naturelles par les variables codées va permettre de supprimer leurs unités, de ramener chacun des facteurs à un même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs [19].

Le niveau bas est ainsi codé - 1 alors que le niveau haut est codé + 1.

Le passage des variables naturelle Z_j aux variables centrées réduites X_j, et inversement, est donné par la formule suivante:

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}$$

Avec :

- $\Delta Z_j = \frac{Z_j^{\max} - Z_j^{\min}}{2}$
- $Z_j^0 = \frac{Z_j^{\max} + Z_j^{\min}}{2}$
- X_j : Variable codée de la variable naturelle j.
- Z_j : Valeur de la variable j.
- ΔZ_j : Intervalle de variation
- Z_j^{\min} : Niveau inférieur.
- Z_j^{\max} : Niveau supérieur.
- Z_j^0 : Valeur moyenne de la variable naturelle j

Dans la présente étude un plan composite centré orthogonal (Dessin Orthogonal Composé Central (CCOD)) pour trois paramètres à deux niveaux chacun a été utilisé [19].

Pour un nombre de facteurs égal à k, un plan composite centré est constitué de trois parties [19] :

- 1) un plan factoriel à deux niveaux
- 2) au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental ; Ce point doit être répliqué n₀ fois.
- 3) 2k points axiaux répartis en étoile (±α, 0,..... 0), (0, ±α, 0, 0), (0, 0,.... ±α) ou α est la distance du centre du plan à un point de l'étoile. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La figure 1 représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points d'un plan 2². Le point E est le point central. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

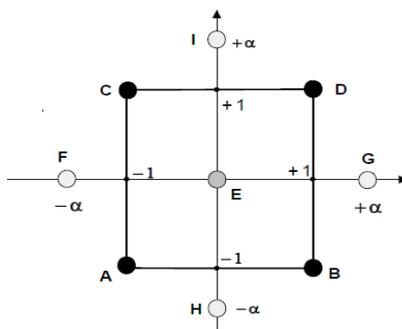


Figure 1 : disposition des points expérimentaux d'un plan composites à deux facteurs

Pour k facteurs étudiée, le nombre total d'essais dans la matrice du plan de composition sera

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad \text{pour} \quad k \leq 5$$

Avec :

- N : le nombre total des essais,
- k : nombre de facteurs choisis ;
- n₀ : nombre des essais réalisés au centre du plan.

La valeur de α est donnée par l'expression suivante [19] :

Avec N_F = 2^k : nombre des essais correspondant au noyau du plan.

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{N_F N} - N_F}{2} \right)^{1/2}$$

Dans notre étude on recherche un modèle polynomial d'ordre deux complet, c'est à-dire incluant aussi les effets dits quadratiques (on parle encore du modèle pour surface de réponse). Ce modèle est donc de la forme :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_i X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} X_i X_j$$

Dans lequel, Y représente la réponse du système, b_0 la constante, b_i les coefficients associés aux facteurs, b_{ij} les coefficients associés aux termes quadratiques, b_{ij} les coefficients associés aux interactions d'ordre 2, k désigne le nombre de facteurs X_i pris en considération dans le modèle. ϵ désigne l'écart par rapport aux résultats expérimentaux.

II.6. Signification des coefficients du modèle mathématique

La signification des coefficients est évaluée par le test de Student. Le logiciel de planification utilisé « JMP » fournit une probabilité critique associée au facteur X_i (noté dans les tables des logiciels de planification des expériences (p_valeur). La règle de décision pour considérer qu'un facteur est significatif (influent) est : **(P_valeur) $\leq \alpha$** . α étant la probabilité d'erreur de première espèce, est usuellement fixée à 5 % dite aussi niveau de signification. Les coefficients dont (p_valeur) est supérieur à 0,05 sont exclus de l'équation du modèle.

II.7. Validation du modèle

Pour la validation du modèle le logiciel utilise un test de **Fischer** :

$$F \geq F_{\alpha}(f_1, f_2) \quad (24)$$

Avec

➤ F : rapport de la variance résiduelle et de la variance de reproductibilité.

➤ $F_{\alpha}(f_1, f_2)$: la valeur tabulée pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté f_1 de la variance du modèle et du f_2 de la variance résiduelle.

$$f_1 = \text{nombre de facteurs significatifs} - 1, \quad f_2 = N - f_1 - 1.$$

En d'autre façon le logiciel définit le paramètre statistique **(p_valeur)** associé au test de **Fisher F** noté (Prob.>F) tel que $p_valeur = Prob.>F = Prob [F < F_{\alpha}(f_1, f_2)]$

La règle de décision pour considérer qu'un modèle est adéquat est : **(Prob.>F) $\leq \alpha$**

Le test statistique dit test de Fischer est défini comme étant le rapport entre le carré moyen du modèle ou de la régression (CMR) et le carré moyen des écarts ou de résidus (CME) :

$$F = \frac{CMR}{CME}$$

Pour un degré de liberté f_1 , le carré moyen des écarts de régression (CMR) s'écrit :

$$CMR = \frac{SCR}{f_1} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}{f_1}$$

Avec :

SCR : la somme des carrés de la régression.

\hat{y}_i : La réponse prévue (calculée par le modèle).

$\bar{\hat{y}}$: La moyenne des réponses prévues.

Le carré moyen des écarts (CME) s'écrit :

$$CME = \frac{SCE}{n - g - 1} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - g - 1}$$

Avec :

SCE étant la somme des carrés des écarts (résidus).

y_i : Réponse mesurée ou observée

\hat{y}_i : Réponse prévue (calculée par le modèle).

La somme des carrés totale est définie comme suit :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = SCR + SCE$$

Avec :

\bar{y} : La moyenne arithmétique des réponses mesurées

y_i : La réponse mesurée ou observée

II.8. Identification des paramètres de modélisation de l'adsorption

Une recherche bibliographique nous a permis de choisir les domaines de variation des paramètres que nous avons regroupés dans le tableau 18.

Tableau 2 : Domaines de variation des paramètres de modélisation de l'adsorption.

	Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur au centre	intervalle de variation (ΔZ)	Valeur à (α)	Valeur à ($-\alpha$)
X ₁	pH	3	7	5	2	7,828	2,172
X ₂	Rc g/g)	1,5	5	3,25	1,75	5,724	0,7755
X ₃	d (g/l)	2,5	10	6,25	3,75	11,55	0,9475
	C ₀₁ (mg/l)	45	150	97,5	52,5	171,73	23,265
	C ₀₂ (mg/l)	30					

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation de l'argile activée

Les raies de spectrométrie photoélectronique aux rayons X (XPS) de l'argile brute et de l'argile activée par le chlorure d'ammonium sont représentées sur la figure 2. Les principaux pics obtenus sont Al2p (75eV), Si2p (103 eV), K2p (293- 296eV), Ca2s (347eV), O1s (533 eV) et Na1s (1072 eV). Les mineurs pics de C1s (285 eV) sont attribués à une inévitable contamination de surface par les hydrocarbures. Comme on peut le voir sur cette figure, le manque de N1 de l'argile brute est très prononcé, cependant après modification par le chlorure d'ammonium il est apparu à 402 eV.

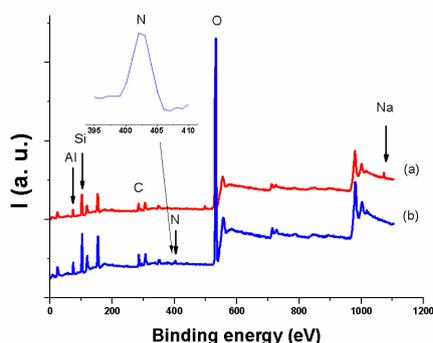


Figure 2: XPS survey regions of raw clay (a) and ammonium activated clay (b).

En même temps, l'activation de l'argile brute a provoqué une grande baisse de l'intensité du pic Na1s. Dans le tableau 1 sont reportées les compositions élémentaires en surface. On peut noter clairement une augmentation du ratio atomique K/Na de 0.49 à 2.44 à cause de l'échange de sodium par les cations de l'ammonium. Vu que la composition du potassium n'a pas considérablement changé, l'échange cationique a affecté uniquement le cation sodium.

L'absence des pics Cl2p (198 eV) montre que l'activation est un vrai échange cationique, le cation sodium est substitué par le cation d'ammonium sans qu'il y a adsorption de l'ion chlorure l'ammonium NH₄Cl.

Par ailleurs on peut observé pour les feuilles aluminosilicates que : le ratio atomique Si/Al a augmenté approximativement de 10% , c.-à-d. de 2 à 2.3 (Tableau n°3).

Tableau 3: Composition chimique élémentaire des argiles sur une profondeur de quelques nanomètres avant et après activation par le chlorure d'ammonium

Argiles	Al	Si	C	K	Ca	N	O	Fe	Na	Mg
Argile brute	10,5	20,9	9,33	0,5	0,36	0	55,1	0,73	1,03	1,64
Argile activée	9,03	20,6	7,4	0,44	0,31	0,73	59,9	0,97	0,18	1,21

III.2. Résultats des essais d'adsorption du mélange Pb(II) et Zn(II)

La réalisation des essais d'adsorption selon le plan d'expérience composite centré orthogonal (CCDO : Central Composite Orthogonal Design), nous a permis de déterminer le rendement d'élimination des

métaux lourds par l'argile activée par une solution de chlorure d'ammonium. Les résultats sont portés sur le tableau 4.

Tableau 4 : Résultats des essais d'adsorption de Pb(II) et Zn(II) sur l'argile activée

N° Essai	pH	Rc (g/g)	d (g/l)	R(Pb) (%)	R(Zn) (%)	N° Essai	pH	Rc (g/g)	d (g/l)	R(Pb) (%)	R(Zn) (%)
1	3	1,5	2,5	90,481	11,064	10	5	3,25	6,25	91,061	30,916
2	7	1,5	2,5	98,963	61,219	11	5	3,25	6,25	91,410	30,590
3	3	5	2,5	85,756	21,416	12	5	3,25	6,25	91,171	31,430
4	7	5	2,5	99,400	85,947	13	2,172	3,25	6,25	85,846	20,472
5	3	1,5	10	98,000	52,323	14	7,828	3,25	6,25	98,838	97,070
6	7	1,5	10	97,185	93,706	15	5	0,7755	6,25	93,982	47,532
7	3	5	10	90,333	26,033	16	5	5,725	6,25	90,283	26,428
8	7	5	10	99,311	61,242	17	5	3,25	0,948	96,436	25,680
9	5	3,25	6,25	91,051	31,143	18	5	3,25	11,553	98,906	53,127

Ces résultats montrent que le rendement de l'adsorption du Plomb est nettement meilleur que celui du zinc pour la majorité des essais réalisés.

III.3. Modélisation de l'adsorption du Plomb en présence du zinc

III.3. 1. Recherche du modèle

L'estimation des coefficients du modèle qui s'appuie sur les résultats d'essais présentés dans le tableau 4, elle a été menée à l'aide des logiciels DOE et JMP spécialisés dans la problématique des plans d'expériences. Les résultats obtenus sont portés sur les tableaux 5 et 6.

**Tableau 5 : Table d'analyse de variance du modèle pour l'adsorption du Pb(II)
(Avant l'élimination des facteurs non significatifs)**

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrés (SCR, SCE, SCT)	Carrés moyens (CMR, CME)	Rapport F	p-valeur (Prob.>F)
Modèle	9	361,468	40,163	58,271	<0,001
Résidus	8	5,514	0,689		
Total	17	366,982			

Tableau 6: Information de régression (ANOVA) (Avant l'élimination des facteurs non significatifs)

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	p-valeur (Prob. > t)
Constante	91,297	0,391	233,300	<,0001*
X ₁ pH	4,055	0,240	16,920	<,0001*
X ₃ ² d*d	3,064	0,294	10,440	<,0001*
X ₁ X ₂ pH*Rc	1,869	0,294	6,370	0,0002*
X ₁ X ₃ pH*d	-1,745	0,294	-5,950	0,0003*
X ₂ Rc	-1,255	0,240	-5,240	0,0008*
X ₃ d	1,144	0,240	4,770	0,0014*
X ₁ ² pH*pH	0,398	0,294	1,360	0,212
X ₂ ² Rc*Rc	0,293	0,294	1,000	0,3469
X ₂ X ₃ Rc*d	-0,157	0,294	-0,530	0,6081

*Coefficient est considéré significatif (p-Valeur < 0,05)

Concernant l'estimation des divers coefficients du modèle, d'après les tests d'hypothèse réalisés au niveau de la dernière colonne du tableau 20 (un facteur est significatif si **p-valeur < 0,05**), il est intéressant de remarquer que :

- Les trois facteurs (X₁, X₂ et X₃) ont des effets significatifs sur l'adsorption. Seul X₂ a un effet négatif (-).
- Le pH est celui qui a l'effet le plus important.
- Les effets d'interaction entre le pH et le rapport des concentrations Rc (X₁X₂) et entre le pH et la dose d'argile (X₁X₃) sont significatifs.
- Il n'y a pas d'effet d'interaction significatif entre la dose d'argile et le rapport des concentrations (X₂X₃).
- Seul le facteur dose d'argile a un effet quadratique significatif et positif sur l'adsorption du Plomb en présence du zinc.

Le modèle final est déterminé après élimination des facteurs non significatifs, les résultats de modélisation sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau 7 : Table d'analyse de variance du modèle pour l'adsorption du Pb(II) (Après l'élimination des facteurs non significatifs)

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrés (SCR, SCE,SCT)	Carrés moyens (CMR, CME)	Rapport F	p-valeur (Prob.>F)
Modèle	6	359,315	59,886	85,914	<0,0001
Résidus	11	7,668	0,697		
Total	17	366,982			

Tableau 8 : Information de régression (ANOVA) (Après l'élimination des facteurs non significatifs)

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	p-valeur (Prob. > t)
Constante	91,758	0,278	329,700	<,0001*
X ₁ pH	4,055	0,241	16,830	<,0001*
X ₂ Rc	-1,255	0,241	-5,210	0,0003*
X ₃ d	1,144	0,241	4,740	0,0006*
X ₁ X ₂ pH*Rc	1,869	0,295	6,330	<,0001*
X ₁ X ₃ pH*d	-1,745	0,295	-5,910	0,0001*
X ₃ ² d*d	3,064	0,295	10,380	<,0001*

*Coefficient est considéré significatif (p-Valeur < 0,05)

La validation ou l'adéquation du modèle est effectuée à l'aide du test statistique dit test de Fischer. Le logiciel utilise le même critère de validation mais en définissant un paramètre nommé p-valeur (Prob.>F). Les tableaux 10 et 11 établis par le logiciel montrent bien que le modèle établi est adéquat étant donné que d'une part ($P_valeur \leq \alpha$). Le tableau 9 illustre les écarts entre les réponses mesurées et prédites par le modèle.

Tableau 9 : Evaluation de la différence entre les réponses mesurée et prévue

N° Essai	R(Pb)	R(Pb) Prévue	Ecart	N° Essai	R(Pb)	R(Pb) Prévue	Ecart
1	90,481	91,002	0,479	10	91,061	91,758	-0,691
2	98,963	98,865	0,098	11	91,410	91,758	0,348
3	85,756	84,753	1,003	12	91,171	91,758	-0,587
4	99,400	100,094	-0,694	13	85,846	86,024	-0,178
5	98,000	96,780	1,22	14	98,838	97,493	1,345
6	97,185	97,661	-0,476	15	93,982	93,533	0,449
7	90,333	90,531	-0,198	16	90,283	89,984	0,299
8	99,311	98,890	0,421	17	96,436	96,267	0,169
9	91,051	91,758	-0,707	18	98,906	99,501	-0,595

La figure 3 établie par le logiciel, illustre la variation de R(Pb) prévue (rendement prévue par le modèle) en fonction R(Pb) mesuré (rendement observée). Il en ressort que l'écart entre eux est très satisfaisant et l'erreur relative maximale est inférieure à 10%. L'écart maximal est de l'ordre de 1,345% (tableau 9).

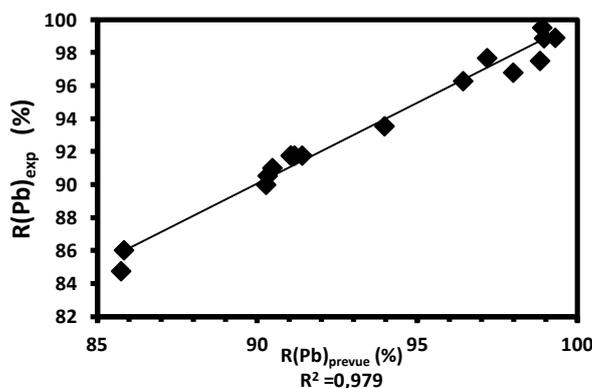


Figure 3: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour l'adsorption du plomb en présence du Zinc

D'après les résultats obtenus précédemment, et après élimination des coefficients non significatifs, le meilleur modèle au sens des moindres carrés qui permet d'ajuster la réponse moyenne prédite (rendement prévue) est le suivant :

$$R(\text{Pb})_{\text{prévue}} = 91,758 + 4,055X_1 - 1,255X_2 + 1,144X_3 + 1,869X_1X_2 - 1,745X_1X_3 + 3,064(X_3)^2$$

III.3. 2. Recherche des conditions optimales

Maintenant qu'un ajustement de bonne qualité a été réalisé l'étape finale consiste à rechercher les conditions optimales pour le problème posé, c'est-à-dire les valeurs du pH, du rapport de concentration des ions Pb(II) et Zn(II), de la dose d'adsorbant ainsi que de la durée d'adsorption, amenant à maximiser le rendement d'élimination des métaux lourds de la solution par l'argile activée par le sel d'ammonium.

L'optimisation a été réalisée par le logiciel JMP. Plusieurs solutions optimum se présentent à titre d'exemple on cite :

- $X_1 = 0,601$; $X_2 = 1,414$; $X_3 = -1,414$
- $X_1 = 0,667$; $X_2 = -1,414$; $X_3 = 1,414$
- $X_1 = 0$; $X_2 = -1$; $X_3 = 1,335$
- $X_1 = 0,667$; $X_2 = -1,414$; $X_3 = 1,414$

La meilleure solution choisie est celle qui fournit un maximum de rendement pour l'ion Zn(II) :

$$X_1 = 0,667 ; X_2 = -1,414 ; X_3 = 1,414$$

Ce qui correspond en valeurs réelles des facteurs à :

- Le pH = 6,3 ;
- Le rapport de concentration : $R_c = 0,775$ (g/g) soit $C_{01} = 23,265$ mol l⁻¹ et $C_{02} = 30$ mg/l ;
- La dose d'argile $d = 11,553$ (g/l) ;

On vérifie de plus par un simple calcul que le rendement moyen prédit par le modèle dans ces conditions est égale à 100 %. Le logiciel permet de déterminer d'optimiser la fonction réponse pris soit en faisant une maximisation ou une minimisation. Des représentations graphiques en deux ou trois dimensions telles que celle illustré par la figure 4 permet de cerner la position du maximum cherché.

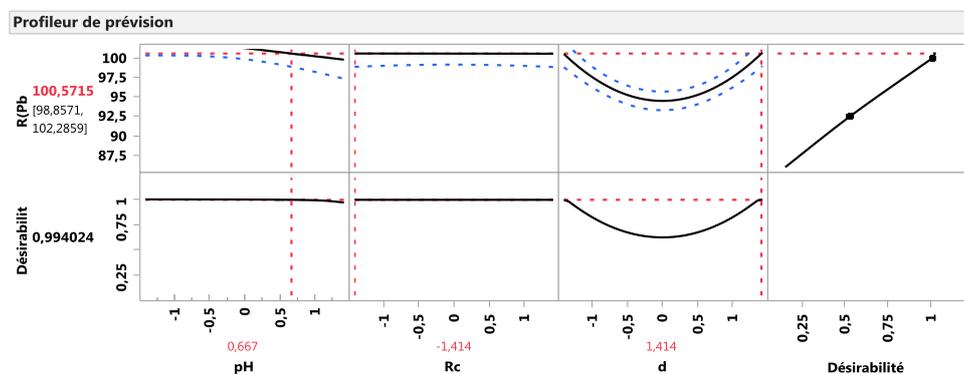


Figure 4 : Profilleur de prévision du rendement d'élimination du Plomb en présence du Zinc

III.3. 2. Validation de l'optimum

Un essai de validation a été réalisé en faisant l'adsorption sur l'argile activée d'une solution contenant un mélange de plomb et zinc en fixant les paramètres dans les conditions d'optimum (pH = 6,3; $R_c = 0,775$ (g/g) soit $C_{01} = 23,265$ mol l⁻¹ et $C_{02} = 30$ mg/l ; $d = 11,553$ (g/l)). Les rendements d'adsorption des métaux lourds sont ensuite déterminés (Tableau 10).

Tableau 10 : Résultat de l'essai de validation de l'optimum

pH	Rapport Rc (g/g)	d (g/l)	R(Pb) prévue (%)	R(Pb)exp (%)	Ecart (%)
6,3	0,775	11,553	100	98,5	1,5

Ce résultat confirme que le rendement obtenu correspond bien à la valeur prédite par le modèle avec un écart de 1,5 %.

III.4. Modélisation de l'adsorption du zinc en présence du plomb

III.4. 1. Recherche du modèle

Les résultats de modélisation du rendement d'adsorption du zinc en présence du plomb obtenus sont portés sur les tableaux 11 et 12.

Tableau 11 : Table d'analyse de variance du modèle pour l'adsorption du Zn(II) (Avant l'élimination des facteurs non significatifs)

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés (SCR, SCE,SCT)	Carrés moyens (CMR, CME)	Rapport F	p-valeur (Prob.>F)
Modèle	9	11423,914	1269,320	64,085	<0,0001
Résidus	8	158,456	19,810		
Total	17	11582,371			

Tableau 12 : Information de régression (ANOVA) pour l'adsorption du Zn(II) (Avant l'élimination des facteurs non significatifs)

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	p-valeur (Prob. > t)
Constante	31,121	2,098	14,830	<0,0001*
X ₁ pH	24,968	1,285	19,430	<0,0001 *
X ₁ ² pH*pH	13,728	1,574	8,720	<0,0001*
X ₂ X ₃ Rc*d	-11,729	1,573	-7,450	<0,0001 *
X ₃ d	7,706	1,285	6,000	0,0003 *
X ₂ Rc	-4,460	1,285	-3,470	0,0084 *
X ₁ X ₃ pH*d	-4,762	1,573	-3,030	0,0164 *
X ₃ ² d*d	4,041	1,574	2,570	0,0332 *
X ₂ ² Rc*Rc	2,829	1,574	1,800	0,1099
X ₁ X ₂ pH*Rc	1,025	1,573	0,650	0,533

* Coefficient est considéré significatif (p-Valeur < 0,05)

Selon la règle de décision utilisée pour juger signification des facteurs (un facteur est significatif si p-valeur < 0,05), on peut conclure que :

- Les trois facteurs (X₁, X₂ et X₃) ont des effets significatifs sur l'adsorption du zinc en présence du Plomb. Parmi eux seul le rapport des concentrations (X₂) a un effet négatif, les autres effets sont positifs.
- Le pH est celui qui a l'effet le plus important.
- Les effets d'interaction entre le pH et la dose d'argile (X₁X₃), et entre le rapport des concentrations et la dose d'argile (X₂X₃) sont significatifs et négatifs.
- Les facteurs pH (X₁) et la dose d'argile (X₃) ont des effets quadratiques significatifs et positifs sur l'adsorption. Le rapport des concentrations (X₂) n'a pas d'effet quadratique significatif sur l'adsorption du zinc en présence du plomb.

Le modèle final est déterminé après élimination des facteurs non significatifs, les résultats de modélisation sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau 13 : Table d'analyse de variance du modèle pour l'adsorption du Zn(II) (Après l'élimination des facteurs non significatifs)

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Prob. > F
Modèle	7	11351,492	1621,64	70,238	<0,0001
Résidus	10	230,879	23,09		
Total	17	11582,371			

Tableau 14 : Information de régression (ANOVA) pour l'adsorption du Zn(II) (Après l'élimination des facteurs non significatifs)

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	p-valeur (Prob. > t)
Constante	33,006	1,961	16,830	<0,0001
X ₁ pH	24,968	1,387	18,000	<0,0001
X ₁ ² pH*pH	13,729	1,699	8,080	<0,0001
X ₂ X ₃ Rc*d	-11,729	1,699	-6,900	<0,0001
X ₃ d	7,706	1,387	5,560	0,000
X ₁ X ₃ Rc	-4,460	1,387	-3,220	0,009
X ₂ pH*d	-4,762	1,699	-2,800	0,019
X ₃ X ₃ d*d	4,042	1,699	2,380	0,039

La validation du modèle obtenu est effectuée à l'aide du test de Fischer défini précédemment.

f₁ = nombre de facteurs significatifs -1= 7-1= 6, f₂ = N-f₁-1=25-6-1=18.

$$F_{0,05}(f_1, f_2) = F_{0,05}(6, 18) = 2,66$$

Le tableau 13 établi par le logiciel montrent bien que le modèle établi est adéquat étant donné que d'une part (P_valeur ≤ 0,05) et d'autre part la valeur fournie par le test F=70,238 est supérieure à celle tabulée (F_{0,05} (6, 18)

= 2,66) pour le niveau de signification 5%. Le tableau 15 illustre les écarts entre les réponses mesurées et prédites par le modèle.

Tableau 15 : Evaluation de la différence entre les réponses mesurée et prévue

N° Essai	R(Zn) (%)	R(Zn) Prévüe	Ecart	N° Essai	R(Zn) (%)	R(Zn) Prévüe	Ecart
1	11,064	6,071	4,993	10	30,916	33,006	-2,090
2	61,219	65,531	-4,312	11	30,590	33,006	-2,416
3	21,416	20,610	0,806	12	31,430	33,006	-1,576
4	85,947	80,070	5,877	13	20,472	25,150	-4,678
5	52,323	54,466	-2,143	14	97,070	95,760	1,310
6	93,706	94,879	-1,173	15	47,532	39,313	8,219
7	26,033	22,088	3,945	16	26,428	26,700	-0,272
8	61,242	62,500	-1,258	17	25,680	30,191	-4,511
9	31,143	33,006	-1,863	18	53,127	51,985	1,142

La figure 6 établie par le logiciel, illustre la variation de R(Zn) prévue (rendement prévue par le modèle) en fonction R(Zn) mesuré (rendement observée). Il en ressort que l'écart entre eux est très satisfaisant et l'erreur relative maximale est inférieure à 10%. L'écart maximal en valeur absolue est de l'ordre de 8,219% (tableau 29).

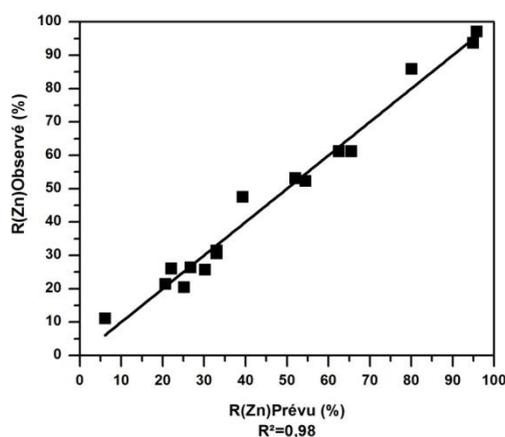


Figure 6: Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour l'adsorption du Zinc en présence du plomb

D'après les résultats obtenus précédemment, et après élimination des coefficients non significatifs, le meilleur modèle au sens des moindres carrés qui permet d'ajuster la réponse moyenne prédite (rendement prévue) est le suivant :

$$R(Zn)_{\text{prévüe}} = 33,006 + 24,968X_1 - 4,46X_2 + 7,706 X_3 - 4,762X_1X_3 - 11,729X_2 X_3 + 13,729(X_1)^2 + 4,042(X_3)^2$$

III.4. 2. Recherche des conditions optimales

L'optimisation à été réalisé par le logiciel JMP. Plusieurs solutions optimum se présentent la meilleure est la suivante :

$$X_1 = 0,667 ; \quad X_2 = -1,414 ; \quad X_3 = 1,414$$

Ce qui correspond en valeurs réelles des facteurs à :

- Le pH = 6,3 ;
- Le rapport de concentration : Rc = 0,775 (g/g) soit C₀₁=23,265mol l⁻¹ et C₀₂ = 30 mg/l ;
- La dose d'argile d= 11,553 (g/l) ;

On vérifie de plus par un simple calcul que le rendement moyen prédit par le modèle dans ces conditions est égale à 100%.

Le logiciel permet d'optimiser la fonction réponse pris soit en faisant une maximisation ou une minimisation. Des représentations graphiques en deux ou trois dimensions telles que celle illustré par la figure 7 permet de cerner la position du maximum cherché.

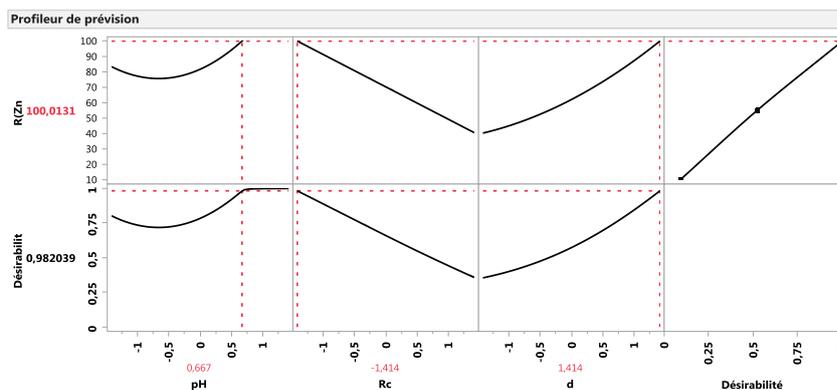


Figure 7 : Profileur de prévision du maximum du rendement d'élimination du Zinc en présence du Plomb

III.4. 3. Validation de l'optimum

Un essai de validation a été réalisé en faisant l'adsorption sur l'argile activée d'une solution contenant un mélange de plomb et zinc en fixant les paramètres dans les conditions d'optimum (pH = 6,3 ; Rc = 0,775 (g/g) soit $C_{01}=23,265\text{mol l}^{-1}$ et $C_{02} = 30 \text{ mg/l}$; d= 11,553 (g/l)). Les rendements d'adsorption des métaux lourds sont ensuite déterminés (tableau 30)

Tableau 16 : Résultat de l'essai de validation de l'optimum

pH	Rapport Rc (g/g)	d (g/l)	R(Zn)prévue (%)	R(Zn)exp (%)	Ecart (%)
6.3	0,775	11,553	100	93,65	6,35

Ce résultat confirme que le rendement obtenu correspond bien à la valeur prédite par le modèle avec un écart de 6,35 %.

III.4. 4. Représentation graphique des surfaces de réponses

Le modèle validé est encore exploité pour tracer graphiquement la réponse (rendement d'adsorption) en fonction de deux facteurs, le niveau de l'autre facteur est fixé à la valeur optimum trouvée. On obtient ainsi des surfaces de réponses illustrant l'évolution des rendements en fonction des facteurs choisis et sur le même graphe on trace les courbes isoréponses.

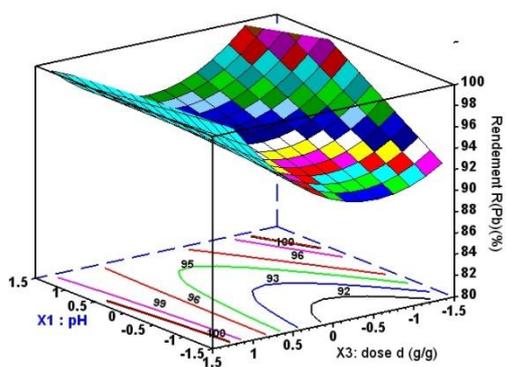
La Figure 8.a montre un effet quadratique important de dose d'argile activée cette effet et d'autant plus grand que le pH et a ses valeurs maximales. Ceci indique bien que l'interaction entre les deux facteurs est énormément prononcée.

Dans la Figure 8.b où on a fixé la variable pH à 6,3 ($X_1=0,667$) et on a fait varier le rapport de concentration X_2 (Rc) et la dose d'argile X_3 (d), nous constatons qu'il n'existe pas d'interaction entre les deux facteurs vue que l'effet de la dose ne dépend pas du niveau du rapport de concentration Rc.

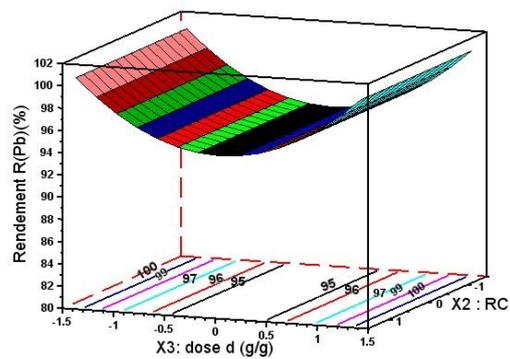
Les figures 8.c et 8.d révèle une interaction entre le pH et le rapport de concentration Rc. Il est observé que l'adsorption du Pb(II) augmente avec l'augmentation de X_1 et de X_2 pour atteindre une valeur maximale à $X_1=0,667$ et $X_2=-1,414$.

Les figures 9.a, 9.b et 9.c révèlent un effet d'interaction négatif importante entre X_2 (Rc) et X_3 (d) et un effet d'interaction négatif et faible entre le pH (X_1) et la dose (X_3).

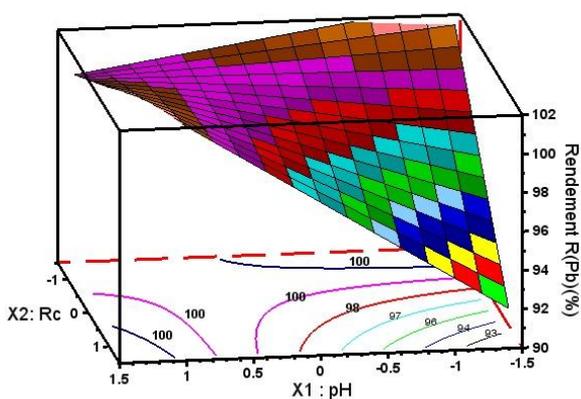
Aucun effet d'interaction significatif entre le pH (X_1) et le rapport de concentration Rc (X_3) n'est observé dans la Figure 9.c.



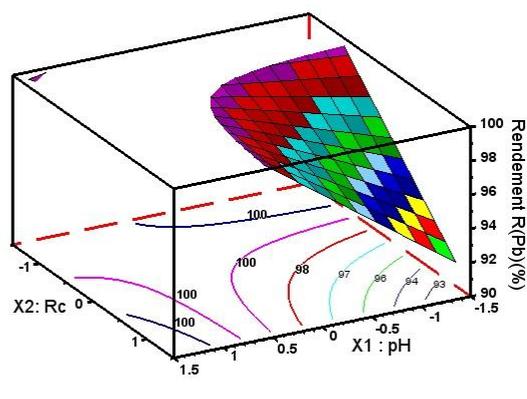
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 8 : Courbes surfaces de réponses du rendement d'adsorption de Pb(II)

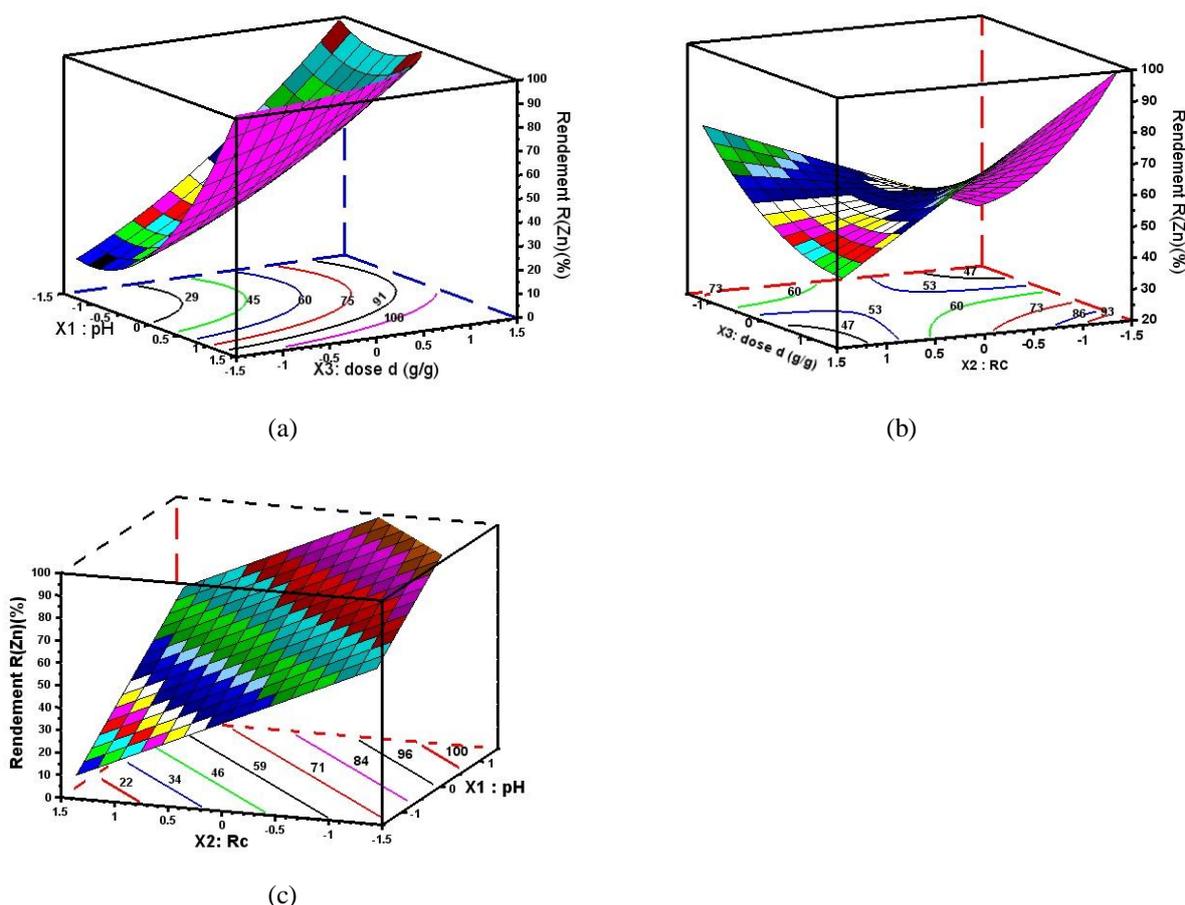


Figure 9 : Courbes surfaces de réponses du rendement d'adsorption de Zn(II)

III.5. Conclusion

L'impact de la pollution par les métaux lourds d'origine naturelle ou anthropique sur les écosystèmes et la santé humaine est une question mondiale urgente. Une solution probable à ce problème réside dans l'utilisation de processus d'adsorption sur une argile.

Ce travail a pour objectif l'étude de l'influence de certains paramètres (pH, rapport de concentration, dose d'argile) sur l'évolution du rendement d'adsorption de deux métaux lourds dans une même solution aqueuse par une argile activée par un sel d'ammonium. Nous avons commencé dans une première étape par la réalisation des essais d'adsorption en adoptant la méthode de planification des expériences. Ensuite nous avons déterminé les effets des paramètres étudiés. Dans la dernière étape nous avons déterminé les conditions opératoires optimales permettant d'obtenir un rendement d'adsorption maximal pour les deux métaux lourds.

Les résultats expérimentaux montrent que :

- Les modèles établis décrivent, d'une façon satisfaisante, l'adsorption des deux métaux lourds par l'argile activée par le chlorure d'ammonium.
- Les trois facteurs (X_1 , X_2 et X_3) ont des effets significatifs sur l'adsorption du zinc et du Plomb.
- Le pH est celui qui a l'effet le plus important.

Pour l'adsorption du Plomb en présence du zinc.

- L'interaction entre le pH et la dose d'argile (X_1X_3) et l'interaction entre le pH et le rapport des concentrations (X_1X_2) ont des effets significatifs.
- Il n'y a pas d'effet d'interaction significatif entre la dose d'argile et le rapport des concentrations (X_2X_3).
- Seul le facteur dose d'argile (X_3) a un effet quadratique significatif et positif sur l'adsorption du plomb.

Pour l'adsorption du zinc en présence du Plomb.

- Les effets d'interaction entre le pH et la dose d'argile (X_1X_3) et entre le rapport des concentrations et la dose (X_2X_3) sont significatifs et négatifs.
- Seul le facteur rapport des concentrations (X_2) n'a pas un effet quadratique significatif. les deux autres facteurs ont des effets quadratiques significatifs et positifs.

Par ailleurs, il faut signaler que la rétention simultanée du Plomb et du zinc sur l'argile ammoniée semble s'effectuer selon plusieurs mécanismes compétitifs, le rendement de l'adsorption du Plomb est nettement meilleur que celui du zinc.

REFERENCES

- [1]. Corami, A., Mignardi, S., Ferrini V., Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb +Zn+ Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite'. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008;317: 402–408
- [2]. Sari, A., Tuzen.M., Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass'. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164:1004–1011
- [3]. Yavuz, Ö., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I., Ziyadanogullari, R., Removal of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Calcite'. *Polish J. Environ. Stud*. 2007; 16: 467-471.
- [4]. Demim S., Drouiche N., Aouabed A., Benayad T., Dendene-Badache O., Semsari S., Cadmium and nickel: Assessment of the physiological effects and heavy metal removal using a response surface approach by L. gibba. *Ecological Engineering*, 2013; 61, pp. 426-435, Elsevier.
- [5]. Carretero M.I., Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*.2002, 21, pp.155-163.
- [6]. Stumm W. *Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems*. John Wiley & Sons, Inc, New York; 1992.
- [7]. Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M., Mocquot, B. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. INRA ; 1995, France.
- [8]. Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly G., *Development in Clay Science, Handbook of Clay Science*;2006. First edition, Elsevier.
- [9]. James K. Pesticides in soil and water. In W.D. Guenzi. *Soil Science Society of America*, 1986; Madison WI.
- [10]. Mathes, W., Madsen, F.T. and Kahr, G. Sorption of heavy metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared clay, *Clays Clay Miner*, 1999; Vol. 47 No.5, pp.617-629.
- [11]. Andini, S., Cioffi, R., Montagnaro, F., Pisciotta, F. and Santoro, L. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 2006; Vol. 31, pp.126-133.
- [12]. Gupta, V.K. and Suhas Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review, *J. Env. Man.*,2009; Vol. 90, pp.2313- 2342.
- [13]. Amari, A., Gannouni, A., Chlendi, M. and Bellagi, A. Optimized activation of bentonite for toluene adsorption, *Appl. Clay Sci.*,2010; Vol. 47, pp.457–461.
- [14]. Bagane, M. Guiza, M. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Ann Chim. Sci. Mat*.2000; 25, pp. 615- 626.
- [15]. Mekki A., Bagane M., Thermodynamic study of adsorption alcohols on natural clay by inverse gas chromatography. *Journal of Environment and Earth Science*, 2012; Vol 2, No.5, pp. 2224-3216.
- [16]. Guiza, S., Bagane, M., Sorption Kinetics for Dye Removal From Aqueous Solution Using Natural Clay. *Journal of Environment and Earth Science*, 2012; Vol 2, No.3, pp. 2224-3216.
- [17]. Gharsalli, A., BAGANE, M., Porte, C., Havet, J.-L., and Ammar, S. 'Response surface optimization and modeling of ammonium chloride activation process of bentonite'. *Courrier du Savoir*, 2017; 22: 61- 68.
- [18]. Myers, R. H., Montgomery, D.C. and Anderson Cook, C. M., *Response Surface Methodology: process and product optimization using designed experiments*, Third edition, John Wiley & Sons, 2002: New-York.
- [19]. Dean, A. and Voss, D. (1999) *Design and Analysis of Experiments*, First edition, Springer-Verling, New York.