

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

**Centre de Recherche** : Sciences des Matériaux

**Structure de Recherche** : Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques

**Discipline** : Chimie

**Spécialité** : Chimie des Matériaux et Environnement

Présenté et soutenu le : 17/02/2024 par :

**Badr AOUAN**

Le titre de la thèse

**Formulation de géopolymères aluminosilicatés : optimisation, caractérisation et applications**

## JURY

M'hamed TAIBI	PES	Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Président
Taoufiq GUEDIRA	PES	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Rapporteur/Examineur
Nacer KHACHANI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Abdellah EL BOUKILI	PH	Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mouhcine FADIL	PH	Faculté des sciences et techniques, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès	Examineur
Abdelaziz LAGHZIZIL	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Saliha ALEHYEN	PES	Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2023/2024

## Dédicace

**Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité  
et fierté :**

**A mes chers parents, source de tendresse, de noblesse et d'affection.**

**En espérant que mon arrivée à cette étape décisive saura les  
satisfaire.**

**A mon frère et ma sœur, en témoignage de la fraternité, avec mes  
souhais de bonheur, de santé et de succès.**

**Et à tous les membres de ma famille.**

**A tous mes amis, tous mes professeurs.**

**Et à tous ceux qui, directement ou indirectement, ont contribué à la  
réussite de ce projet.**

## Avant-propos

Avant tout, je souhaite exprimer ma plus grande gratitude à Allah tout-puissant, qui m'a béni en me guidant et en me donnant la force de mener à bien ce travail de thèse. Je suis très extrêmement reconnaissant d'avoir reçu la détermination et le courage nécessaires pour accomplir ce travail, malgré les nombreux obstacles et défis rencontrés.

Les travaux de recherche faisant l'objet de cette thèse ont été menés au sein du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, Inorganiques et Organiques (LPCMIO), Centre des Sciences des Matériaux (CSM), Département de Chimie de l'École Normale Supérieure (ENS) de l'Université Mohamed V de Rabat, Maroc, sous la supervision du Professeur **Saliha ALEHYEN**.

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma profonde gratitude et ma dette envers mon directeur de thèse, Madame **Saliha ALEHYEN**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'École Normale Supérieure de Rabat, pour ses conseils et son orientation dès le début de cette recherche et pour les expériences extraordinaires qu'elle m'a fait vivre tout au long de ce travail. Par-dessus tout, elle m'a prodigué des encouragements et un soutien indéfectible de diverses manières qui ont exceptionnellement inspiré et enrichi ma croissance en tant qu'étudiant, chercheur et scientifique.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **M'hamed TAIBI**, Professeur de l'enseignement supérieur et directeur de la structure LPCMIO à l'École Normale Supérieure de Rabat, pour avoir guidé et suivi continuellement mes recherches. Ses conseils, sa motivation et son immense savoir ont été d'une valeur inestimable pour la réussite de ce travail de thèse. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude profonde pour avoir accepté de présider le jury d'examen de cette thèse.

Un grand merci et une appréciation particulière revient au rapporteur, Monsieur **Taoufiq GUEDIRA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour le grand intérêt les efforts considérables qu'il a portés à l'évaluation de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur **Nacer KHACHANI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté d'être rapporteur de ce travail.

J'ai le grand plaisir d'exprimer ma profonde et chaleureuse appréciation à Monsieur **Abdellah EL BOUKILI**, Professeur habilité à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, pour le temps qu'il a consacré à la lecture de cette thèse, ainsi qu'à la valorisation et la rédaction de son rapport.

Je remercie sincèrement Monsieur **Mouhcine FADIL**, Professeur habilité à la Faculté des sciences et techniques de Fès, d'avoir accepté de faire partie des membres du jury et pour ses commentaires productifs, ses orientations et ses suggestions substantielles. J'apprécie grandement le temps et l'aide qu'il m'a accordé tout au long de mes travaux expérimentaux jusqu'à leur achèvement. J'ai beaucoup appris grâce à son expertise dans le domaine d'optimisation par les plans d'expériences. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui.

Mes remerciements sont destinés également à l'examineur de la thèse, Monsieur **Abdelaziz LAGHZIZIL**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie des membres du jury de cette thèse. Je lui suis reconnaissant pour sa collaboration, son temps et son assistance.

Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur **Hamid SAUFI**, Professeur habilité à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, pour ses commentaires productifs, ses conseils substantiels et ses suggestions. J'apprécie grandement le temps et l'aide qu'il m'a accordés tout au long de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Docteur **Marouane EL ALOUANI**, pour l'aide et les conseils précieux qu'il m'a apportés tout au long de la réalisation de ce travail.

Je voudrais également remercier tous mes collègues de la structure de recherche LPCMIO, pour leur soutien et leur aide qui ont fait de cette recherche une expérience agréable. Merci à l'ENS-UM5 et au CNRST pour avoir soutenu mes recherches pendant ces années.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur généreux soutien.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué directement/indirectement, ouvertement/secrettement à la réalisation de ce travail et qui ont rendu mes recherches faciles et fructueuses.

## Résumé

Cette thèse a pour objectif l'optimisation de la formulation de géopolymères performants destinés aux applications dans les domaines de construction et de traitement des eaux en utilisant la méthodologie des plans d'expérience.

La première partie du travail s'est concentrée sur l'application du plan composite centré pour optimiser le développement de géopolymères à base de métakaolin. L'objectif est de formuler des géopolymères dotés d'excellentes performances mécaniques dans un premier axe et d'optimiser la formulation de géopolymères présentant de bonnes propriétés d'adsorption pour l'élimination des colorants organiques des milieux aqueux dans un second axe. Les résultats statistiques et d'optimisation ainsi que les propriétés structurales et morphologiques des géopolymères optimisés (MKGP5 et MKGP6) sont présentés et discutés.

La deuxième partie du travail s'est focalisée sur l'application du plan de mélange pour l'optimisation des propriétés mécaniques des géopolymères ainsi que leur capacité d'adsorption pour l'élimination des colorants organiques cationiques. Les trois variables étudiées étant les proportions du kaolin, du métakaolin et des cendres volantes en tant que précurseurs aluminosilicatés. Des méthodes statistiques et d'optimisation ont été adoptées pour déterminer la combinaison optimale des trois composants afin de développer des géopolymères optimisés présentant les propriétés recherchées. Les caractéristiques structurales et microstructurales des géopolymères optimisés (GPO et GP<sub>O</sub>) ainsi que de leurs précurseurs constitutifs ont été analysées.

**Mots clés :** Géopolymère, plans d'expériences, optimisation, caractérisation, application.

## Abstract

This thesis aims to optimize the formulation of high-performance geopolymers for construction and water treatment applications, using experimental design methodology.

The first part of the work focused on applying the central composite design to optimize the development of metakaolin-based geopolymers. The objective is firstly the formulation of geopolymers with excellent mechanical performance, and secondly the optimization of geopolymers with good adsorption properties to remove organic dyes from aqueous media. Statistical and optimization results as well as structural and morphological properties of the optimized geopolymers (MKGP5 and MKGP6) are reported and discussed.

The second part of the work concentrated on applying the mixture design to optimize the mechanical properties of geopolymers and their adsorption capacity for the removal of cationic organic dyes. The three variables studied were the proportions of kaolin, metakaolin, and fly ash as aluminosilicate precursors. Statistical and optimization methods have been adopted to define the optimum combination of the three components in order to develop optimized geopolymers with the required properties. The structural and microstructural characteristics of the optimized geopolymers (GPO and GP<sub>O</sub>) and their constituent precursors have been analyzed.

**Keywords:** Geopolymer, design of experiments, optimization, characterization, application.

## Production scientifique

*Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont fait l'objet des publications et communications présentées ci-dessous :*

### ARTICLES INTERNATIONALES PUBLIES DANS LE CADRE DE CETTE THESE :

1. **Aouan, B.**, Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Khabbazi, A., Atbir, A., Taibi, M. Compressive Strength Optimization of Metakaolin-Based Geopolymer by Central Composite Design. *Chemical Data Collections*. Vol 23 (2021) 100636.
2. **Aouan, B.**, El Alouani, M., Alehyen, S., Fadil, M., Saufi, H., Laghzizil, A., Taibi, M., Nunzi, J. Application of Central Composite Design for Optimization of the Development of Metakaolin Based Geopolymer as Adsorbent for Water Treatment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol 102 (2022) 2070010.
3. El Alouani, M., **Aouan, B.**, Rachdi, Y., Alehyen, S., El Herradi, El., Saufi, H., Mabrouki, J., Barka, N. Porous geopolymers as innovative adsorbents for the removal of organic and inorganic hazardous substances: a mini-review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol 102 (2022) 2115891.
4. El Alouani, M., Alehyen, S., **Aouan, B.**, Mabrouki, J., Saufi, H. Application of mesoporous fly ash as a low-cost adsorbent for effective removal and immobilization of hazardous pollutants in aqueous environments. *Modeling Earth Systems and Environment*. Vol 9 (2023) 3539–3552.
5. Atbir, A., Taibi, M., **Aouan, B.**, Khabbazi, A., Ansari, O., Cherkaoui, M., Cherradi, T. Physicochemical and thermomechanical performances study for Timahdite sheep wool fibers application in the building's insulation. *Scientific reports*. Vol 13 (2023) 5038.
6. **Aouan, B.**, Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Saufi, H., El Herradi, El., El Makhoukhi, F., Taibi, M. Development and Optimization of Geopolymer Adsorbent for Water Treatment: Application of Mixture Design Approach. *Journal of Environmental Management*. Vol 338 (2023) 117853.
7. **Aouan, B.**, Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Saufi, H., Taibi, M. Characteristics, microstructures, and optimization of the geopolymer paste based on three aluminosilicate materials using a mixture design methodology. *Construction and Building Materials*. Vol 384 (2023) 131475.

**8. Aouan, B.,** Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Saufi, H., Taibi, M. Comparative Study on the Application of Two Geopolymer Adsorbents in the Treatment of Dye-Contaminated Water. *Chemistry Africa*. **Under review**.

### **COMMUNICATIONS DANS LE CADRE DE CETTE THESE :**

**1. Aouan, B.,** Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Taibi, M. Optimization of mechanical strength of hybrid geopolymer products based on kaolin, metakaolin, and fly-ash using mixture design methodology. *The 3<sup>rd</sup> International Congress on Materials & Structural Stability*. November 24-26, 2021. Rabat. Morocco. **(Communication orale)**.

**2. Aouan, B.,** El Alouani, M., Alehyen, S., Fadil, M., Saufi, H., Laghzizil, A., Taibi, M. Synthesis using Ccd Modeling of Metakaolin Based Geopolymer for Efficient Removal of Cationic Dye From Aqueous Solutions. *The Second Edition of the International Congress Valorisation of Natural Resources*. June 30<sup>th</sup> to July 2<sup>nd</sup> 2022. Rabat. Morocco. **(Communication par affiche)**.

**3. Aouan, B.,** Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Taibi, M. Elaboration des pâtes aluminosilicatées de type géopolymères à base de métakaolin à l'aide du plan d'expériences : Caractérisation et application en traitement des eaux. *Journées Doctoriales FSR 2022*. 19-21 Juillet 2022. Rabat, Maroc. **(Communication orale)**.

**4. Aouan, B.,** Alehyen, S., El Alouani, M., Saufi, H., Taibi, M. A Comparative Study on the Efficiency of Three Types of Geopolymeric Adsorbents for Dye-Containing Water Treatment. *The 4<sup>th</sup> International Congress on Materials & Structural Stability*. March 06-10, 2023. Rabat. Morocco. **(Communication par affiche)**.

**5. Aouan, B.,** Alehyen, S., El Alouani, M., Saufi, H., Taibi, M. A Comparative Study of Copper Removal from Aqueous Media by Metakaolin- and Fly ash-based Geopolymers as Adsorbents. *The 4<sup>th</sup> International Congress on Materials & Structural Stability*. March 06-10, 2023. Rabat. Morocco. **(Communication par affiche)**.

**6. Aouan, B.,** Alehyen, S., Fadil, M., El Alouani, M., Taibi, M. Application du plan composite central pour l'optimisation du développement d'un géopolymère à base de metakaolin comme adsorbant en traitement des eaux. *Journées Doctoriales FSR 2023*. 15-20 Mai 2023. Rabat, Maroc. **(Communication orale)**.

## Liste des abréviations et acronymes

Symboles	Définitions
$\alpha_i$	Effet d'un facteur
$\beta_i$	Effet d'un facteur
$\Delta G^\circ$	Variation d'enthalpie libre (J.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H^\circ$	Variation d'enthalpie (J.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S^\circ$	Variation d'entropie (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
A	Absorbance
ANOVA	Analyse de la variance
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BM	Bleu de méthylène
$B_T$	Constante liée à la chaleur d'adsorption
$C_0$	Concentration initiale de soluté (mg/L)
$C_e$	Concentration résiduelle en (mg/L)
$C_t$	Concentration de soluté dans l'effluent au temps t (mg/L)
CM	Carré moyen
$CM_r$	Carré moyen résiduel
$CM_R$	Carré moyen de régression
Coeff	Coefficient
CV	Cristal violet
CVs	Cendres volantes
d	Désirabilité d'une réponse
D	Désirabilité globale
ddl	Nombre de degrés de liberté
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energie Dispersive de rayons X
ES	Erreur standard
Estim	Estimation
F	Test de Fisher
FA	Fly ash
$F_{Ratio(DA/EP)}$	Rapport entre la variabilité due au défaut d'ajustement et celle due à l'erreur pure
$F_{Ratio(R/r)}$	Rapport entre la variabilité due à la régression et celle due aux résidus
FRX	Fluorescence des rayons X
GP	Géopolymère
$GP_0$	Géopolymère optimisé (adsorbent)
GPO	Géopolymère optimisé (ciment)
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
K	Kaolin
$k_1$	Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min <sup>-1</sup> )
$k_2$	Constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
$K_F$	Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption
$K_L$	Constante de Langmuir associée à l'énergie d'adsorption (L.mg <sup>-1</sup> ).
$K_T$	Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg <sup>-1</sup> )
M	Quantité d'adsorbant en gramme (g)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MK	Métakaolin

<b>MKGP</b>	Géopolymère à base de métakaolin
<b>MPa</b>	Méga Pascal
<b>MSR</b>	Méthodologie de surface de réponse
<b>N</b>	Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption
<b>N-A-S-H</b>	Sodium aluminum silicate hydrates
<b>P (%)</b>	Pourcentage d'élimination
<b>PE</b>	Plan d'expériences
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	pH de point de charge nulle
<b>PPC</b>	Plan composite centré
<b>PPO</b>	Pseudo premier ordre
<b>PSO</b>	Pseudo second ordre
<b>PSS</b>	Poly (Sialate-silixo)
<b><i>p-value</i></b>	Probabilité de significativité
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
<b>q<sub>max</sub></b>	Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)
<b>r</b>	Résidu
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits (8.31 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de détermination
<b>RE</b>	Removal efficiency
<b>RLM</b>	Régression linéaire multiple
<b>S/L</b>	Solide/Liquide
<b>SCE</b>	Somme des carrés des écarts
<b>t</b>	Test de student
<b>T</b>	Température absolue de la solution (K)
<b>V</b>	Volume de la solution (L)
<b>X<sub>i</sub></b>	Facteur
<b>Y</b>	Réponse
<b>Y<sub>cal</sub></b>	Réponse calculée
<b>Y<sub>exp</sub></b>	Réponse expérimentale
<b>Ŷ</b>	Réponse estimée par le modèle

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Différentes catégories des géopolymères selon le rapport molaire Si/Al [45].	8
<b>Figure I.2.</b> Coordination des centres de Si caractérisée par la notation $Q^4(mAl)$ selon Engelhardt [48].	9
<b>Figure I.3.</b> Diffractogrammes aux rayons X de produits géopolymériques obtenus par Davidovits ( <b>a</b> et <b>b</b> : (Na,K)-PSS et <b>b</b> et <b>c</b> : K-PSS) [49].	9
<b>Figure I.4.</b> Spectres MAS-NMR $^{27}Al$ (A)-(D), $^{29}Si$ (E)-(H) et $^{23}Na$ (I)-(L) de géopolymères dérivés de métakaolin et de silicate de sodium [53].	10
<b>Figure I.5.</b> ( <b>a</b> ) Schématique de la structure d'un Na-PSS selon Barbosa et al [53] et ( <b>b</b> ) modèle structurel d'un Na-PSS selon Davidovits [49] (Les Si signalés représentent les Si $Q^4(2Al)$ et $Q^4(3Al)$ ).	11
<b>Figure I.6.</b> Schéma simplifié du mécanisme de géopolymérisation selon Duxson et al [61].	13
<b>Figure I.7.</b> Représentation graphique du mécanisme simplifié de géopolymérisation proposé par Provis et Van Deventer [69].	15
<b>Figure I.8.</b> Quelques formes de kaolin disponibles dans la nature [76].	17
<b>Figure I.9.</b> Microstructure du kaolin obtenue par microscopie électronique à balayage [77].	17
<b>Figure I.10.</b> Modèle schématique de la structure cristalline de la kaolinite représentée par des couches d'aluminosilicate 1/1 [79].	18
<b>Figure I.11.</b> Diffractogramme d'un type de métakaolin [89].	20
<b>Figure I.12.</b> Microstructure du métakaolin selon le MEB [90].	20
<b>Figure I.13.</b> Particules typiques de cendres volantes observées au MEB [102].	24
<b>Figure I.14.</b> Applications des produits géopolymériques selon la variation du rapport molaire Si/Al [140].	31
<b>Figure I.15.</b> ( <b>a</b> ) Bâtiment GCI de l'université de Queensland avec 3 étages suspendus en béton géopolymère structurel, ( <b>b</b> ) Une des 33 pièces préfabriquées du plancher en béton géopolymère à base de laitier/cendres volantes [8].	34
<b>Figure I.16.</b> Représentation de l'adsorption du colorant anionique OM par un géopolymère modifié à base de cendres volantes [152].	35
<b>Figure I.17.</b> ( <b>a</b> ) Processus d'adsorption et ( <b>b</b> ) Processus d'absorption [173].	41
<b>Figure I.18.</b> Illustration du mécanisme d'adsorption [175].	42
<b>Figure I.19.</b> Schéma général d'un processus ou système expérimental spécifique [188].	49
<b>Figure I.20.</b> Plan composite centré à deux facteurs [189].	54
<b>Figure I.21.</b> Plan de Box-Behnken à trois facteurs [189].	54
<b>Figure I.22.</b> Représentation des mélanges à trois constituants par un triangle équilatéral [196].	55
<b>Figure I.23.</b> Un plan de mélange simplex centroïde augmenté (Augmented Simplex-centroid designs) incluant des produits purs, des mélanges 50-50, des mélanges équi-proportionnels de trois produits et des mélanges de centres de gravité des simplex unitaires [190].	57
<b>Figure I.24.</b> Dissociation du résidu en deux écarts distincts - Écart expérimental et Écart d'ajustement [190].	62
<b>Figure II.1.</b> Représentation graphique des résistances à la compression des différentes pâtes géopolymériques formulées.	70
<b>Figure II.2.</b> Influence du rapport de masse $Na_2SiO_3/NaOH$ sur la résistance à la compression.	71
<b>Figure II.3.</b> Influence du rapport de masse Solide/Liquide sur la résistance à la compression.	72

<b>Figure II.4.</b> Influence de la concentration de NaOH sur la résistance à la compression.....	74
<b>Figure II.5.</b> Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites ; <b>(a)</b> : la ligne de régression entre les valeurs observées et prédites ; <b>(b)</b> : les intervalles de confiance pour la ligne de régression ; <b>(c)</b> : La moyenne des valeurs observées qui est égale à 11,9 MPa.....	75
<b>Figure II.6.</b> Graphique de désirabilité montrant les conditions précises de fonctionnement des trois facteurs étudiés conduisant à la résistance à la compression optimale (34,81 MPa). .....	77
<b>Figure II.7.</b> Tracé de surface montrant la zone optimale de résistance à la compression obtenue en optimisant les facteurs $X_1$ et $X_3$ (rapport de masse $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ et concentration de NaOH, respectivement) et en fixant le facteur $X_2$ à son niveau le plus bas. ....	78
<b>Figure II.8.</b> Diagrammes DRX du métakaolin, du géopolymère optimal et du géopolymère faible.....	79
<b>Figure II.9.</b> Spectres infrarouges du métakaolin, du géopolymère optimal et du géopolymère faible.....	81
<b>Figure II.10.</b> Images MEB du métakaolin (figures a-5000x et b-12000x), de l'échantillon faible (figures c-5000x et d-12000x) et de l'échantillon optimal (figures e-5000x et f-12000x). .....	83
<b>Figure II.11.</b> Analyse chimique élémentaire du métakaolin <b>(a)</b> , du géopolymère faible <b>(b)</b> et du géopolymère optimal <b>(c)</b> . .....	85
<b>Figure III.1.</b> Valeurs d'efficacité d'élimination observées par rapport aux valeurs prédites.....	94
<b>Figure III.2.</b> Courbe de niveau bidimensionnelle représentant la zone de compromis optimale qui conduit à l'efficacité d'élimination requise (une valeur supérieure à 70 %) : le rapport de masse a été fixé à sa valeur optimale (1,5). .....	96
<b>Figure III.3.</b> Profil de désirabilité illustrant les conditions de fonctionnement précises des trois variables étudiées conduisant à une efficacité d'élimination optimale (supérieure à 70 %). .....	97
<b>Figure III.4.</b> Représentation en 3D des paramètres optimisés conduisant à l'efficacité maximale d'élimination.....	98
<b>Figure III.5. (a)</b> Diagrammes DRX du Kaolin, Métakaolin et géopolymère MKGP5 avec Q : Quartz (JCPDS file No : 01-084-0752) I : Illite (JCPDS file No : 00-026-0911), <b>(b)</b> spectres IR du géopolymère MKGP5 par rapport à la référence MK. (K : kaolin, MK : métakaolin, et MKGP5 : géopolymère optimisé à base de métakaolin). .....	99
<b>Figure III.6.</b> Micrographies MEB/EDX de MKGP5 et du MK.....	102
<b>Figure III.7.</b> Influence du temps de contact sur l'élimination du colorant BM par les adsorbants MK et MKGP5. ....	103
<b>Figure III.8.</b> Effet de la concentration initiale du colorant BM sur son adsorption sur la MK et la MKGP5. Les lignes sont des courbes d'ajustement obtenues à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin. ....	104
<b>Figure III.9.</b> Influence de la dose d'adsorbant. ....	105
<b>Figure III.10.</b> Influence <b>(a)</b> du pH sur l'efficacité d'élimination du colorant BM par les adsorbants MK et MKGP5 ( $C_i(\text{BM})= 40 \text{ mg.L}^{-1}$ , Temps= 2h, température ambiante) et <b>(b)</b> $\text{pH}_{\text{PCN}}$ des adsorbants MK et MKGP5. ....	106
<b>Figure III.11.</b> Mécanisme proposé pour l'adsorption du colorant BM sur le géopolymère MKGP5. ....	107
<b>Figure IV.1.</b> Positions des points expérimentaux pour le plan simplex-centroïde augmenté comprenant trois composants purs, des mélanges moitié/moitié, des mélanges équi-	

proportionnels des trois composants et des mélanges situés aux centres de gravité des simplex unitaires [274].	115
<b>Figure IV.2.</b> Courbes des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.	120
<b>Figure IV.3.</b> Profil du mélange présentant la zone de maximisation des deux réponses en fonction des trois constituants.	122
<b>Figure IV.4.</b> Profil de désirabilité des conditions optimales pour les deux réponses.	123
<b>Figure IV.5.</b> Représentation 3D illustrant la zone de compromis souhaitée dans la région de mélange binaire entre MK et CVs.	124
<b>Figure IV.6.</b> Spectres DRX des précurseurs d'aluminosilicates (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO). Q : Quartz ; Mu : Mullite ; I : Illite ; M : Muscovite ; N : Nacrite.	126
<b>Figure IV.7.</b> Spectres IR-TF des précurseurs d'aluminosilicates (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO).	128
<b>Figure IV.8.</b> Observations MEB/EDX des précurseurs d'aluminosilicates (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO).	133
<b>Figure IV.9.</b> Observations MET des précurseurs d'aluminosilicate (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO).	135
<b>Figure V.1.</b> Positions des points expérimentaux pour le plan de mélange simplex-centroïde augmenté [243].	141
<b>Figure V.2.</b> Valeurs observées en fonction des valeurs prédites. Les lignes rouges représentent la courbe des valeurs observées par rapport aux valeurs prédites pour les deux réponses étudiées. Les lignes bleues horizontales représentent la moyenne des valeurs observées pour les deux réponses étudiées. La zone ombrée représente les intervalles de confiance de la courbe de régression générée par les modèles choisis.	144
<b>Figure V.3.</b> Représentations 2D et 3D de l'iso-réponse des facteurs optimisés conduisant à l'efficacité maximale d'élimination des colorants BM et CV.	147
<b>Figure V.4.</b> Profil de désirabilité affichant les valeurs précises des trois facteurs étudiés pour la maximisation simultanée des deux réponses : efficacité d'élimination du colorant BM et efficacité d'élimination du colorant CV.	149
<b>Figure V.5. (a)</b> Diffractogrammes de rayons X des échantillons, <b>(b)</b> Spectres IR-TF du géopolymère adsorbant GP <sub>0</sub> avec K et MK comme références. (K : kaolin, MK : métakaolin, et GP <sub>0</sub> : géopolymère optimisé). Q : Quartz (JCPDS 01-085-1054) Pr : Pyrophyllite (JCPDS 01-074-1193).	153
<b>Figure V.6.</b> Analyse MEB-EDX de GP <sub>0</sub> avec K et MK comme références.	155
<b>Figure V.7. (a)</b> Isothermes d'adsorption/désorption de N <sub>2</sub> à 77 K, <b>(b)</b> distribution de la taille des pores BJH pour le GP <sub>0</sub> dérivé de K et MK comme source d'aluminosilicate.	156
<b>Figure V.8.</b> Micrographies MET de GP <sub>0</sub> avec K et MK comme références.	158
<b>Figure V.9.</b> Effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination des colorants BM et CV par l'adsorbant GP <sub>0</sub> (C <sub>i</sub> = 50 mg/L, Temps = 2 h, température ambiante).	159
<b>Figure V.10.</b> Effet du temps de contact et Courbes cinétiques de l'adsorption du colorant BM <b>(a)</b> et du colorant CV <b>(b)</b> sur le GP <sub>0</sub> (C <sub>i</sub> = 50 mg/L, dose de GP <sub>0</sub> = 1,5 g/L, température ambiante).	160
<b>Figure V.11.</b> Effet de la concentration initiale du colorant BM <b>(a)</b> et du colorant CV <b>(b)</b> sur leur adsorption sur le GP <sub>0</sub> . Les courbes non linéaires obtenues à partir des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin sont représentées par des lignes.	162

<b>Figure V.12.</b> Relation linéaire de l'équation de van 't Hoff à des températures variables de 293 à 323K pour l'adsorption du colorant BM et du colorant CV (concentration initiale de colorant, 50 mg/L).....	165
<b>Figure V.13. (a)</b> Influence du pH sur le processus d'adsorption des colorants BM et CV, <b>(b)</b> $pH_{PCN}$ de l'adsorbant $GP_O$ .....	166
<b>Figure V.14.</b> Mécanisme proposé pour l'adsorption du colorant MB et du colorant CV sur le géopolymère optimisé ( $GP_O$ ). .....	168

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Composition chimique du métakaolin [87].	19
<b>Tableau I.2.</b> Fourchette normale de composition chimique des cendres volantes de classe F et de classe C [98].	22
<b>Tableau I.3.</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes constituant les colorants [161].	37
<b>Tableau I.4.</b> Principaux groupes de colorants classés selon la structure chimique et la méthode d'application [162].	38
<b>Tableau I.5.</b> Avantages et désavantages de certaines méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usées [167].	39
<b>Tableau I.6.</b> Tableau d'analyse de variance adapté pour la régression multiple : présentation générale.	60
<b>Tableau II.1.</b> Les facteurs étudiés et leurs niveaux réels et codés appliqués dans le plan.	67
<b>Tableau II.2.</b> Matrice expérimentale déterminée par un plan composite centré à trois facteurs.	68
<b>Tableau II.3.</b> Les conditions expérimentales requises pour l'élaboration de dix-sept pâtes géopolymères et les valeurs de réponse correspondantes.	69
<b>Tableau II.4.</b> Analyse de la variance pour le modèle appliqué.	74
<b>Tableau II.5.</b> Effets des coefficients du modèle reliant la réponse aux facteurs.	76
<b>Tableau II.6.</b> Les bandes spectrales IR-TF ( $\text{cm}^{-1}$ ) du métakaolin, d'échantillons de géopolymère optimal et de géopolymère faible.	82
<b>Tableau III.1.</b> Composition détaillée de divers mélanges de MKGP (1-17).	89
<b>Tableau III.2.</b> Les variables expérimentales et leurs niveaux utilisés dans le PCC.	90
<b>Tableau III.3.</b> Matrice du plan d'expérience de divers mélanges MKGP créés par l'approche PCC.	90
<b>Tableau III.4.</b> Tableau d'analyse de la variance pour le modèle ajusté.	94
<b>Tableau III.5.</b> Influence des coefficients du modèle liant la réponse aux variables.	95
<b>Tableau III.6.</b> Composition chimique du kaolin calciné et de l'échantillon MKGP5.	101
<b>Tableau III.7.</b> Paramètres de Freundlich, Langmuir et Temkin pour l'élimination du colorant MB par les adsorbants MK et MKGP5.	104
<b>Tableau III.8.</b> Capacité d'adsorption du colorant MB par différents adsorbants, pour différents paramètres de travail.	108
<b>Tableau III.9.</b> Coût estimé de la synthèse du MKGP5 par rapport au charbon actif commercial.	109
<b>Tableau IV.1.</b> Matrice expérimentale générée.	116
<b>Tableau IV.2.</b> Différents mélanges résultant du plan de mélange sélectionné et les réponses enregistrées pour chaque expérience.	118
<b>Tableau IV.3.</b> Analyse de la variance pour les modèles ajustés.	119
<b>Tableau IV.4.</b> Effets des coefficients du modèle liant les réponses aux facteurs.	121
<b>Tableau IV.5.</b> Principales bandes IR et leurs attributions des matières premières et synthétisées.	129

<b>Tableau V.1.</b> Identification des facteurs relatifs au système de solvabilité. ....	140
<b>Tableau V.2.</b> Conditions expérimentales du plan de mélange avec les valeurs réelles et prédites et les résidus pour chaque expérience. ....	143
<b>Tableau V.3.</b> Tableau ANOVA pour les deux modèles ajustés. ....	144
<b>Tableau V.4.</b> Coefficients estimés des deux modèles supposés et leur niveau de signification. ....	146
<b>Tableau V.5.</b> Valeurs prédites et expérimentales pour le point d'essai réalisé pour les mélanges optimaux trouvés. ....	150
<b>Tableau V.6.</b> Propriétés de surface et de porosité des échantillons K, MK et GP <sub>O</sub> . ....	157
<b>Tableau V.7.</b> Paramètres des modèles isothermes non linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption des colorants BM et CV sur le GP <sub>O</sub> . ....	163
<b>Tableau V.8.</b> Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM et du colorant CV sur le GP <sub>O</sub> à 293-323 K. ....	165
<b>Tableau V.9.</b> Comparaison des capacités maximales d'adsorption de plusieurs adsorbants pour l'élimination des colorants bleu de méthylène et cristal violet. ....	169
<b>Tableau V.10.</b> Estimation du coût de la synthèse de l'adsorbant GP <sub>O</sub> . ....	171

## Table des matières

Dédicace.....	ii
Avant-propos.....	iii
Résumé.....	v
Abstract .....	vi
Production scientifique .....	vii
Liste des abréviations et acronymes .....	ix
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux.....	xv
Table des matières .....	xvii
Introduction générale .....	1
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Description générale des géopolymères.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.1. Terminologie et historique des géopolymères .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2. Chimie de base de la géopolymérisation .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.1. Nomenclature des géopolymères .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.2. Structure des géopolymères .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.2.3. Mécanisme de formation des géopolymères : géopolymérisation.....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.3. Produits de base de synthèse géopolymérique.....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.3.1 Sources d'aluminosilicates .....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.3.1.1. Kaolin.....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.3.1.2. Métakaolin.....</b>	<b>18</b>
<b>I.1.3.1.3. Cendres volantes .....</b>	<b>20</b>
<b>I.1.3.2. Source d'activation alcaline .....</b>	<b>24</b>
<b>I.1.3.3. Effet des facteurs relatifs aux constituants des géopolymères .....</b>	<b>26</b>
<b>I.1.4. Propriétés des géopolymères et leurs applications .....</b>	<b>30</b>
<b>I.1.5. Utilisation comme matériaux de construction.....</b>	<b>32</b>
<b>I.1.6. Utilisation des géopolymères comme adsorbants pour le traitement des eaux ..</b>	<b>33</b>
<b>I.2. Généralités sur le processus d'adsorption des colorants en milieu aqueux .....</b>	<b>35</b>
<b>I.2.1. Généralités sur les colorants .....</b>	<b>36</b>
<b>I.2.1.1. Définition et historique .....</b>	<b>36</b>
<b>I.2.1.2. Classification .....</b>	<b>37</b>
<b>I.2.1.3. Effets sur l'écosystème et les êtres vivants .....</b>	<b>37</b>
<b>I.2.1.4. Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants .....</b>	<b>38</b>

<b>I.2.2. Généralités sur la technique d'adsorption en système batch</b> .....	40
<b>I.2.2.1. Définition de l'adsorption</b> .....	40
<b>I.2.2.2. Mécanisme d'adsorption</b> .....	42
<b>I.2.2.3. Facteurs affectant le mécanisme d'adsorption</b> .....	42
<b>I.2.2.4. Isothermes d'adsorption</b> .....	44
<b>I.2.2.5. Cinétique d'adsorption</b> .....	46
<b>I.2.2.6. Thermodynamique de l'adsorption</b> .....	47
<b>I.3. Généralités sur les plans d'expériences</b> .....	48
<b>I.3.1. Introduction et définition</b> .....	48
<b>I.3.2. Procédure méthodologique d'un plan d'expériences</b> .....	49
<b>I.3.2.1. Définition des objectifs</b> .....	50
<b>I.3.2.2. Définition des variables du processus</b> .....	50
<b>I.3.2.3. Suggestion d'une modélisation</b> .....	50
<b>I.3.2.4. Estimation des coefficients de modélisation</b> .....	50
<b>I.3.2.5. Validation du modèle proposé</b> .....	51
<b>I.3.2.6. Exécution et suivi</b> .....	51
<b>I.3.3. Types de plans d'expériences usuels</b> .....	51
<b>I.3.3.1. Plans de criblage des facteurs</b> .....	51
<b>I.3.3.2. Plans de surface de réponse</b> .....	52
<b>I.3.3.3. Plans de mélanges</b> .....	54
<b>I.3.4. Analyse statistique des données expérimentales</b> .....	58
<b>I.3.4.1. Proposition du modèle</b> .....	58
<b>I.3.4.2. Estimation des coefficients du modèle</b> .....	59
<b>I.3.4.3. Variance dans la régression : Analyse de variance</b> .....	59
<b>I.3.4.4. Coefficient de détermination (<math>R^2</math>)</b> .....	60
<b>I.3.4.5. Tests de signification des coefficients</b> .....	60
<b>I.3.4.6. Manque d'ajustement</b> .....	61
<b>I.3.4.7. Examen des résidus</b> .....	61
<b>I.3.5. Logiciels de plan d'expériences</b> .....	62
<b>I.4. Conclusion</b> .....	62
<b>CHAPITRE II : OPTIMISATION DE LA RESISTANCE A LA COMPRESSION D'UN GEOPOLYMERE A BASE DE METAKAOLIN A L'AIDE D'UN PLAN COMPOSITE CENTRE</b> .....	64
<b>II.1. Introduction</b> .....	65
<b>II.2. Démarche expérimentale</b> .....	65

II.2.1. Matières premières .....	65
II.2.2. Protocole de synthèse.....	65
II.2.2.1. Préparation de solutions alcalines.....	65
II.2.2.2. Synthèse d'échantillons géopolymères .....	66
II.2.3. Définition des variables étudiées.....	66
II.2.3.1. Facteurs .....	66
II.2.3.2. Réponse.....	66
II.2.4. Matrice d'expériences.....	67
II.2.5. Modèle mathématique .....	67
II.2.6. Analyse statistique et outils d'optimisation.....	68
II.2.7. Outils de traitement informatique.....	69
II.3. Résultats et discussion.....	69
II.3.1. Mesures de la résistance à la compression des pâtes géopolymères .....	69
II.3.2. Effet individuel de chaque facteur sur la résistance à la compression.....	70
II.3.2.1. Rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ : Facteur $X_1$ .....	70
II.3.2.2. Rapport massique solide/liquide : Facteur $X_2$ .....	72
II.3.2.3. Concentration d'activateur $[\text{NaOH}]$ : Facteur $X_3$ .....	73
II.3.3. Validation statistique du modèle proposé .....	74
II.3.3.1. Analyse de la variance .....	74
II.3.3.2. Étude de l'effet des facteurs.....	75
II.3.3.3. Fonction de désirabilité.....	76
II.3.3.4. Représentation graphique de la surface en 3D.....	77
II.3.4. Études comparatives des résultats d'optimisation.....	77
II.3.5. Analyse des propriétés structurales et microstructurales .....	78
II.3.5.1. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X .....	79
II.3.5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	80
II.3.5.3. Analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage.....	82
II.3.5.4. Analyse chimique par spectrométrie de dispersion d'énergie.....	84
II.4. Conclusion .....	85
<b>CHAPITRE III : APPLICATION DU PLAN COMPOSITE CENTRE POUR L'OPTIMISATION DU DEVELOPPEMENT D'UN GEOPOLYMERE A BASE DU METAKAOLIN COMME ADSORBANT POUR LE TRAITEMENT DES EAUX .....</b>	<b>87</b>
III.1. Introduction .....	88
III.2. Démarche expérimentale .....	89
III.2.1. Matières premières et protocole de synthèse.....	89

III.2.2. Plan d'expériences et Analyse statistique .....	89
III.2.3. Expériences d'adsorption en mode batch .....	91
III.3. Résultats et discussion .....	93
III.3.1. Validation statistique .....	93
III.3.2. Optimisation des paramètres.....	95
III.3.3. Développement et caractérisation du géopolymère optimisé à base de métakaolin (MKGP5) .....	98
III.3.4. Adsorption du colorant BM par le géopolymère à base de métakaolin (MKGP5).....	102
III.3.4.1. Effet du temps de contact et cinétique d'adsorption .....	102
III.3.4.2. Effet de la concentration initiale et isothermes d'adsorption .....	103
III.3.4.3. Effet de la dose d'adsorbant.....	105
III.3.4.4. $pH_{PCN}$ de l'adsorbant et effet du pH de la solution.....	106
III.3.5. Analyse du coût de revient d'un géopolymère.....	109
III.4. Conclusion.....	110
<b>CHAPITRE IV : CARACTERISTIQUES, MICROSTRUCTURE ET OPTIMISATION DE LA PATE GEOPOLYMERE A BASE DE TROIS PRECURSEURS ALUMINOSILCATES PAR LA METHODOLOGIE DU PLAN DE MELANGE .....</b>	<b>112</b>
IV.1. Introduction .....	113
IV.2. Démarche expérimentale.....	113
IV.2.1. Synthèse des géopolymères .....	113
IV.2.2. Plan d'expériences, analyse statistique et optimisation.....	114
IV.2.2.1. Plan de mélange .....	114
IV.2.2.2. Contrainte essentielle du plan de mélange .....	114
IV.2.2.3. Matrice d'expériences et modèle mathématique.....	115
IV.2.2.4. Analyse statistique .....	116
IV.2.2.5. Outils d'optimisation .....	117
IV.3. Résultats et discussion .....	117
IV.3.1. Formulations du plan de mélange .....	117
IV.3.1.1. Résistance à la compression et densité apparente des formulations géopolymériques .....	117
IV.3.1.2. Validation statistique du modèle postulé.....	118
IV.3.1.3. Effets des composantes et modèles ajustés .....	120
IV.3.1.4. Optimisation des formulations.....	120
IV.3.1.4.1. Profil du mélange .....	121
IV.3.1.4.2. Étude de désirabilité.....	122

<b>IV.3.2. Études comparatives sur l'application du plan de mélange dans l'optimisation</b>	123
<b>IV.3.3. Caractérisation des matériaux</b>	125
<b>IV.3.3.1. Analyse par DRX</b>	125
<b>IV.3.3.2. Analyse par IR-TF</b>	127
<b>IV.3.3.3. Analyse par MEB/EDX</b>	130
<b>IV.3.3.4. Observations par MET</b>	135
<b>IV.4. Conclusion</b>	136
<b>CHAPITRE V : DEVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D'UN ADSORBANT GEOPOLYMERE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX : APPLICATION DE L'APPROCHE DU PLAN DE MELANGE</b>	138
<b>V.1. Introduction</b>	139
<b>V.2. Plan de mélange, analyse statistique et optimisation</b>	140
<b>V.3. Résultats et discussion</b>	142
<b>V.3.1. Plan de mélange simplex centroïde</b>	142
<b>V.3.2. Validation statistique</b>	142
<b>V.3.3. Effets des précurseurs et modèles ajustés</b>	145
<b>V.3.4. Optimisation des facteurs</b>	145
<b>V.3.5. Validation expérimentale des conditions optimales</b>	150
<b>V.3.6. Développement et caractérisation du géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>)</b>	150
<b>V.3.7. Étude d'adsorption des colorants MB et CV par le géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>)</b>	159
<b>V.3.7.1. Effet de la dose de l'adsorbant GP<sub>O</sub></b>	159
<b>V.3.7.2. Effet du temps de contact et cinétiques d'adsorption</b>	160
<b>V.3.7.3. Effet de la concentration initiale et isothermes d'adsorption</b>	161
<b>V.3.7.4. Évaluation de la thermodynamique d'adsorption</b>	164
<b>V.3.7.5. Effet du pH et détermination du pH<sub>PCN</sub> de l'adsorbant GP<sub>O</sub></b>	166
<b>V.3.7.6. Mécanisme d'adsorption suggéré</b>	167
<b>V.3.8. Comparaison de la capacité d'adsorption entre différents adsorbants</b>	169
<b>V.3.9. Coût du géopolymère optimisé comme adsorbant</b>	170
<b>V.4. Conclusion</b>	172
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	175
<b>Références bibliographiques</b>	181
<b>ANNEXES</b>	208
<b>A. Définitions des termes relatifs au plan d'expériences</b>	209
<b>A.1. Concept d'expériences</b>	209

A.2. Concept des variables indépendantes (facteurs) et ses niveaux .....	210
A.3. Concept de variable dépendante (réponse) .....	210
A.4. Concept d'espace expérimental .....	210
A.5. Concept du domaine d'un facteur .....	211
A.6. Concept du domaine d'étude (domaine expérimental) .....	212
A.7. Concept de l'interaction .....	212
A.8. Concept de contrainte .....	213
A.9. Concept de degrés de liberté (ddl) d'un modèle .....	213
A.10. Concept de résidus .....	214
A.11. Concept du Critère d'orthogonalité .....	214
A.12. Concept de la fonction désirabilité .....	215
<b>B. Matériaux de base .....</b>	<b>216</b>
B.1. Poudres d'aluminosilicates .....	216
B.1.1. Kaolin .....	216
B.1.2. Métakaolin .....	216
B.1.3. Cendres volantes .....	216
B.2. Solution d'activation alcaline .....	217
<b>C. Les méthodes analytiques utilisées .....</b>	<b>218</b>
C.1. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX) .....	218
C.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) .....	219
C.3. Identification des groupements fonctionnels chimiques par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR) .....	220
B.4. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) .....	221
C.5. Analyse morphologique par microscopie électronique à transmission (MET)..	222
C.6. Analyse de la texture par la méthode BET .....	223
C.7. Mesure de la résistance mécanique (test de compression) .....	224
C.8. Mesure de la densité apparente par poussée d'Archimède .....	225
<b>D. Démarche expérimentale adoptée pour l'adsorption des colorants .....</b>	<b>226</b>
D.1. Colorants utilisés et leurs propriétés physico-chimiques .....	226
D.2. Dispositif expérimental utilisé .....	227
D.3. Outils d'analyse .....	228

## Introduction générale

La croissance démographique massive a entraîné une demande accrue en matériaux de construction, notamment le ciment, essentiel dans la quasi-totalité des activités relevant du génie civil, telles que la construction des maisons, des bâtiments, des routes, des aéroports, des ponts, des passages souterrains, etc [1,2]. Cependant, le secteur de la fabrication du ciment contribue à environ 8 % des émissions totales de dioxyde de carbone [3]. En effet, la production d'une tonne de ciment entraîne l'émission de 0,55 tonne de CO<sub>2</sub>, principale cause du réchauffement climatique [4]. Dans le but de réduire l'impact négatif du secteur de la construction et de promouvoir des pratiques plus durables, raisonnable et respectueuse de l'environnement, plusieurs recherches et études ont été financées pour encourager le développement d'alternatives efficaces et écologiques au ciment portland [5,6]. En conséquence, l'idée d'élaborer des polymères inorganiques d'aluminosilicates, également connus sous le nom de géopolymères, a émergé comme une solution à la fois durable et attrayante [7].

Les géopolymères représentent une famille de matériaux inorganiques de nature semi-cristalline à amorphe dotés de propriétés physicochimiques intéressantes. Leur synthèse repose sur une réaction exothermique appelée géopolymérisation, qui consiste à combiner des précurseurs riches en aluminosilicates tels que le métakaolin, les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, etc., avec des solutions fortement alcalines, souvent des mélanges d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium, à température ambiante ou modérée ( $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ) [8,9].

Les excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques des géopolymères et leur processus de production propre, en font des produits alternatifs prometteurs dans les applications de construction, visant à remplacer le ciment portland ordinaire [10]. Outre leurs caractéristiques physiques, ces systèmes présentent une grande flexibilité, une réduction considérable des émissions de CO<sub>2</sub> et une faible consommation d'énergie durant leur fabrication, ainsi qu'une basse perméabilité et un faible retrait, etc [11].

Par ailleurs, les géopolymères présentent l'avantage d'être utilisés dans le traitement des eaux usées en tant qu'adsorbants prometteurs pour l'élimination de divers polluants organiques et inorganiques tels que les tensioactifs, les métaux lourds, les colorants et autres [12]. Ils ont montré une grande efficacité pour l'élimination des colorants organiques cationiques contenus dans les milieux aqueux grâce à leurs bonnes propriétés de surface et à leur porosité qui peut être améliorée par modification de la surface [13]. L'élimination des polluants organiques

présents dans les différents milieux aquatiques revêt une grande importance pour l'environnement. Plusieurs méthodes sont utilisées pour les éliminer, parmi lesquelles la photodégradation et l'adsorption, occupent une place importante en raison de leur facilité d'application et de leur efficacité [14–17].

Le mécanisme de géopolymérisation et, par conséquent, les propriétés des géopolymères susmentionnés, y compris les propriétés physicochimiques, mécaniques et adsorptions, sont influencées par plusieurs facteurs majeurs qui dépendent principalement du type et des propriétés des matériaux de base utilisés (précurseurs d'aluminosilicate et solution activatrice alcaline), des conditions de synthèse et d'autres paramètres [18,19]. Ainsi, un grand nombre de facteurs et de variables, qu'il soient internes ou externes, influencent la formulation de la pâte géopolymère [20,21]. Parmi les facteurs internes de synthèse, on peut citer le type et la concentration de l'activateur alcalin, le type de précurseur et la taille de ses particules, ainsi que les rapports de mélange entre eux, en plus de certains rapports massiques entre les matières premières (solide/liquide,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , etc) [20].

Les facteurs externes comprennent le temps d'agitation, la température et le temps du traitement, le temps de durcissement et autres [22]. Cependant, il reste difficile de traiter ces variables dans un seul travail, ce qui accroît l'intérêt des chercheurs récemment engagés dans l'étude de ces composés, car ces derniers sont plus nombreux à tendre vers l'application des techniques statistiques pour optimiser le développement des géopolymères et leurs propriétés physiques et chimiques [23–25]. L'amélioration de ces facteurs peut accroître la qualité du géopolymère et en faire un géopolymère de haute performance dans les applications de construction et de traitement des eaux usées [21,26].

Le plan d'expérience figure parmi les techniques importantes utilisées à des fins d'optimisation. Il s'agit d'une technique utilisée pour appliquer au processus étudié des modifications significatives aux facteurs maîtrisable, afin de déterminer les paramètres réels influant sur les performances du processus et pour identifier la meilleure combinaison de ceux-ci sur la base des valeurs de sortie résultantes. En plus, des procédures de conception ont été mises en œuvre pour prendre en considération les effets des facteurs sur le phénomène étudié et pour réduire le nombre d'expériences, tout en prenant en compte des effets du plus grand nombre possible de facteurs [27].

Malgré l'abondance des recherches consacrées à l'optimisation du développement de géopolymères à hautes performances à l'aide de différentes méthodologies de plans d'expériences [28–33], la littérature présente quelques lacunes concernant l'utilisation de certains types de plans d'expérience. L'application des plans de la méthodologie de la surface de réponse ou des plans de mélange pour optimiser la formulation des géopolymères reste peu abordée dans la littérature. Notamment, les plans d'expériences relatifs à l'étude de l'effet simultané de plusieurs variables (facteurs) appartenant à la même catégorie et de leurs interactions sur les paramètres examinés (réponses) restent peu abordés.

Dans le contexte des problèmes susmentionnés, l'objectif de cette thèse est d'appliquer deux types distincts de méthodologies de plan d'expérience en vue d'optimiser la formulation de géopolymères dotés d'excellentes propriétés physiques, chimiques, mécaniques et d'adsorption. Le premier plan d'expérience utilisé est un plan composite centré appartenant relevant de la méthode de la surface de réponse. Le second plan est un plan simplex centroïde augmenté qui s'inscrit dans la catégorie des plans de mélange.

Ce travail a été réalisé en utilisant des outils de méthodologie de recherche expérimentale, notamment des techniques de modélisation statistique, telles que la régression linéaire multiple (RLM), ainsi que les outils d'optimisation comme la fonction de désirabilité, les tracés des contours en 2D ou en 3D, etc. En parallèle, une variété de méthodes d'analyses physico-chimiques a également été mise en œuvre pour obtenir une compréhension approfondie et claire de la nature structurale et morphologique. Ces analyses visent à expliquer le comportement des géopolymères optimisés par rapport aux précurseurs aluminosilicatés de référence.

Le présent travail de recherche a été structuré en cinq chapitres, comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique détaillée des systèmes géopolymériques. En outre, ce chapitre fournit des informations générales sur les colorants et aborde tous les aspects liés au processus d'adsorption en milieu aqueux. Enfin, une récapitulation théorique des méthodes des plans d'expérience et des outils statistiques employés est également présentée.
- Le deuxième chapitre porte sur l'application du plan composite centré pour optimiser la résistance à la compression des géopolymères à base de métakaolin. Cette étude analyse

les effets simultanés de trois facteurs internes de synthèse, à savoir la concentration de NaOH, le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  et le rapport massique solide/liquide.

- Le troisième chapitre aborde l'optimisation de la formulation d'un géopolymère à base de métakaolin pour l'élimination du bleu de méthylène, un colorant utilisé comme modèle de colorant cationique. L'approche repose sur l'application du même plan d'expériences que précédemment. Différents paramètres tels que les rapports de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  et solide/liquide ainsi que la concentration de NaOH ont été pris en considération dans le but de modifier la surface du métakaolin. L'objectif est d'obtenir un géopolymère efficace présentant une bonne efficacité d'adsorption pour éliminer complètement les contaminants.
- Le quatrième chapitre aborde l'application d'un plan de mélange de type centroïde simplex augmenté des trois composants (kaolin, métakaolin, cendres volantes) dans le but de modéliser et d'optimiser la synthèse de la pâte géopolymère. Ainsi, l'objectif de cette étude est de développer un géopolymère présentant des performances mécaniques élevées, en mélangeant judicieusement les constituants du mélange ternaire (kaolin-métakaolin - cendres volantes) dans le domaine d'étude
- Le cinquième et dernier chapitre est également axé sur l'étude de l'application d'un plan de mélange centroïde simplex augmenté pour optimiser le développement d'un géopolymère en tant qu'adsorbant efficace en incorporant du kaolin (K), du métakaolin (MK) et des cendres volantes de (CVs) comme sources d'aluminosilicates. Cette approche vise à améliorer les propriétés physiques et chimiques des géopolymères en vue d'une élimination efficace et simultanée des colorants bleu de méthylène et cristal violet des solutions aqueuses.

Le présent manuscrit comporte des conclusions spécifiques pour chaque chapitre, ainsi qu'une conclusion générale, qui synthétise les principaux résultats obtenus et propose des perspectives futures pour la poursuite du travail.

Une annexe est donnée à la fin du manuscrit et définit les termes relatifs au plan d'expériences. Elle décrit également les matériaux de base utilisés ainsi que la description des techniques d'analyse sollicitées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés.

# **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans ce chapitre, des généralités seront données sur les matériaux géopolymériques, y compris leur évolution historique, leur chimie de base, leurs composants, leurs propriétés, ainsi que leurs utilisations. En outre, nous aborderons également le processus d'adsorption des colorants en milieux aqueux, en présentant des généralités sur les mécanismes d'adsorption, les facteurs influençant l'efficacité d'adsorption, ainsi que les méthodes courantes d'évaluation de l'adsorption des colorants en solution. Enfin, nous présenterons des informations générales sur les plans d'expériences, tels que leurs types, leurs applications, la méthode d'analyse des données expérimentales, les processus de modélisation et d'optimisation, ainsi que les logiciels utilisés à cette fin.

## **I.1. Description générale des géopolymères**

### **I.1.1. Terminologie et historique des géopolymères**

Les géopolymères sont une nouvelle génération de polymères inorganiques à base d'aluminosilicates activés par les alcalis [34]. L'histoire de ces matériaux remonte aux années 40, lorsque le professeur A.O. Purdon a réussi à activer le laitier de haut fourneau avec une solution d'hydroxyde de sodium, créant ainsi le premier liant activé par les alcalis [35]. Cette découverte a été suivie, dans les années 50, par la synthèse de minéraux aluminosilicatés alcalins en Ukraine et la construction de grands immeubles en Russie [36]. Le professeur V. Glukhovsky a ensuite proposé un nouveau concept de ces composés inorganiques, en décrivant le processus géologique des systèmes cimentaires et la formation de zéolithes à partir de roches volcaniques ou sédimentaires à basses température et pression. En combinant ces matériaux zéolitiques avec des solutions alcalines fortes, un liant appelé "ciment alcalin activé" a été créé avec des valeurs de pH élevées [37]. En 1978, le scientifique français J. Davidovits a introduit le terme "géopolymère" pour décrire un liant aluminosilicaté activé en milieu alcalin, capable de se former à basse température dans un délai très court. La nature inorganique (Géo) et la similitude structurale avec les polymères organiques (-polymères) expliquent l'origine de ce terme, qui est aujourd'hui couramment utilisé pour décrire ces matériaux innovants [38].

### **I.1.2. Chimie de base de la géopolymérisation**

#### **I.1.2.1. Nomenclature des géopolymères**

Davidovits a été le premier chercheur à introduire le terme "géopolymère" à la fin des années 70 pour décrire des aluminosilicates activés par voie alcaline [39]. Toutefois, il a été confronté à un défi majeur pour trouver une nomenclature appropriée et précise capable de décrire exactement

la structure de ces matériaux. Cette difficulté découlait du manque de littérature publiée à l'époque sur la nature de la structure des matériaux aluminosilicates, qui n'a commencé à émerger qu'à partir du milieu des années 80 [40]. C'est sur cette base que repose l'idée de la nomenclature chimique.

Après avoir constaté que les géopolymères étaient amorphes aux rayons X, Davidovits a émis l'hypothèse qu'ils pouvaient avoir une structure similaire à celle des polymères organiques. En conséquence, il a développé une terminologie qui décrit le réseau tridimensionnel des géopolymères comme une chaîne reliant les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{MAIO}_4$  par les atomes d'oxygène, formant ainsi des unités structurales de base. Le cation alcalin monovalent, que ce soit  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , est représenté par le symbole M dans cette nomenclature [41].

La nomenclature proposée par Davidovits trouve son origine dans deux observations. Tout d'abord, les géopolymères présentent une structure amorphe telle que révélée par la DRX. De plus, l'analyse par RMN a permis d'identifier la présence de silicium et d'aluminium de coordinance IV dans ces matériaux [41].

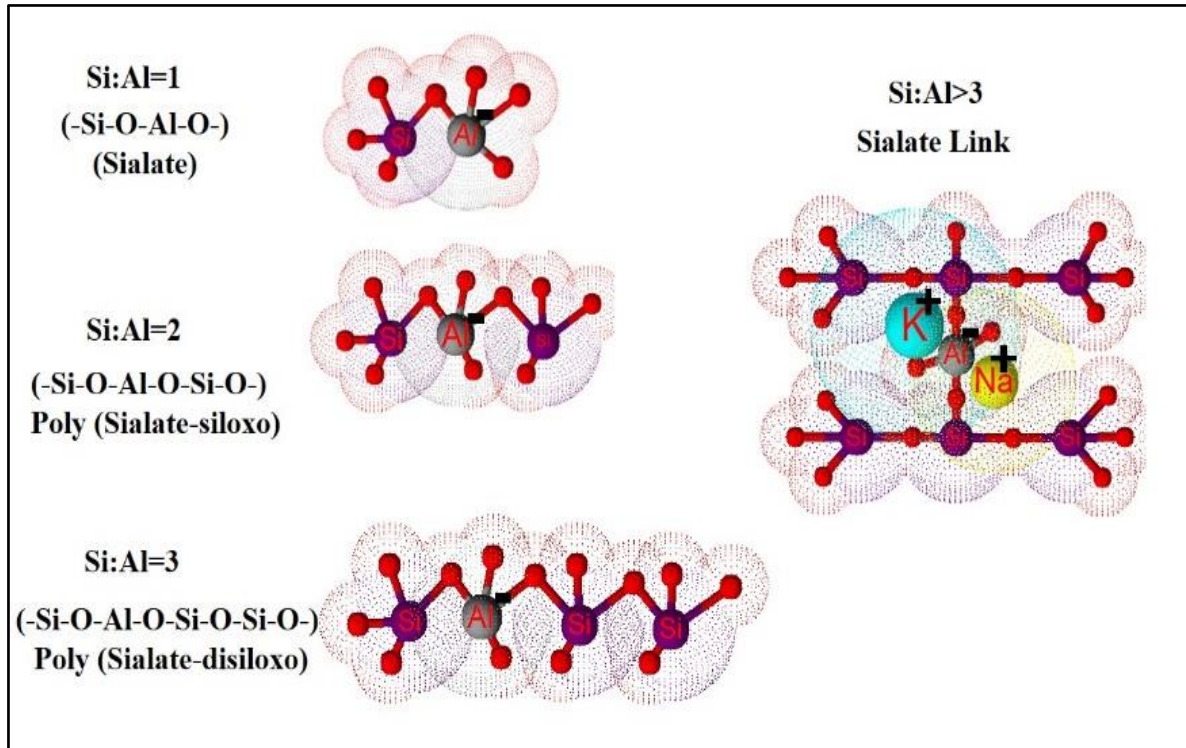
La nomenclature des géopolymères utilise trois unités oligomériques linéaires de base appelées "polysialates". Le terme "sialate" est une contraction de silicium-oxo-aluminate et sert à décrire la liaison entre le silicium et l'aluminium qui est effectuée via un pontage oxygène [42]. Les poly(sialates) ont une formule chimique  $M_p\{(\text{SiO}_2)_z\text{AlO}_2\}_p \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , avec :

- M représente le cation alcalin ou alcalino-terreux comme le potassium, le sodium ou le calcium ;
- p correspond au degré de polycondensation ;
- z signifie le rapport molaire Si/Al et équivaut à 1, 2 ou 3 ;
- w correspond à la teneur en eau du matériau.

Le fait de varier ces paramètres permet de créer des géopolymères aux propriétés structurales diversifiées [43].

Les oligomères de poly(sialate) se présentent sous forme de chaînes ou de cycles et portent des charges négatives, résultant du remplacement des cations  $\text{Si}^{4+}$  par des cations  $\text{Al}^{3+}$  en coordination IV avec les anions oxygène. Pour compenser cet excès de charges négatives, des ions positifs sont présents dans les cavités du système tridimensionnel d'aluminosilicate [44].

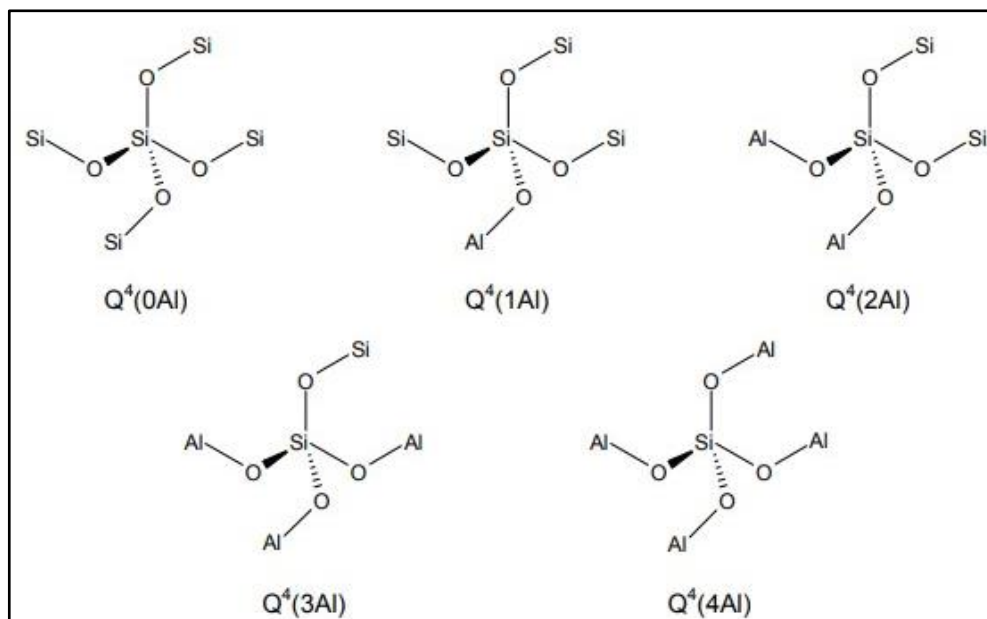
Ces oligomères, qui sont la base de la structure géopolymérique, varient avec le rapport molaire Si/Al. Ainsi, on peut différencier plusieurs catégories de géopolymères, représentées sur la Figure I.1 et dénommées :



**Figure I.1.** Différentes catégories des géopolymères selon le rapport molaire Si/Al [45].

Après la nomenclature chimique proposée par Davidovits pour caractériser la structure des géopolymères, une autre notation est apparue, quelques années plus tard, pour décrire le squelette de ces matériaux de manière différente. Cette nouvelle notation a été introduite au début des années 80 par Engelhardt afin de caractériser de manière explicite les systèmes aluminosilicates tels que les verres, les gels, les zéolites et les minéraux. Cette notation a été développée à partir de plusieurs travaux expérimentaux et de modélisation et elle s'est avérée utile [46]. Ce système de notation prend la forme de  $Q^n(mAl)$ , avec  $0 \leq n \leq m \leq 4$ , où "n" exprime le nombre de coordination de l'élément silicium central avec Si ou Al comme voisins secondaires, et "m" représente le nombre d'aluminium voisins. Cette notation est également simplifiée sous la forme de  $Q_m$ , où "m" représente le nombre d'atomes de silicium adjacents en acceptant la tétravalence du silicium [47].

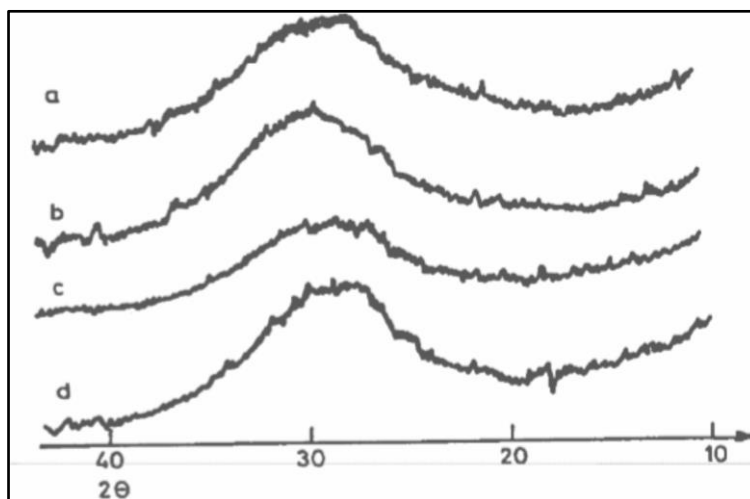
La Figure I.2 fournit une illustration de cette notation pour n égal à 4, comme une coordination couramment observée pour le silicium dans la matrice géopolymérique.



**Figure I.2.** Coordination des centres de Si caractérisée par la notation  $Q^4(mAl)$  selon Engelhardt [48].

### I.1.2.2. Structure des géopolymères

Les matériaux géopolymériques sont souvent décrits comme ayant une structure amorphe aux rayons X. Lors des recherches sur les poudres géopolymériques analysées par rayons X, un halo diffus situé entre  $27$  et  $29^\circ 2\theta_{max}$ , a été observé, comme illustré dans la Figure I.3.



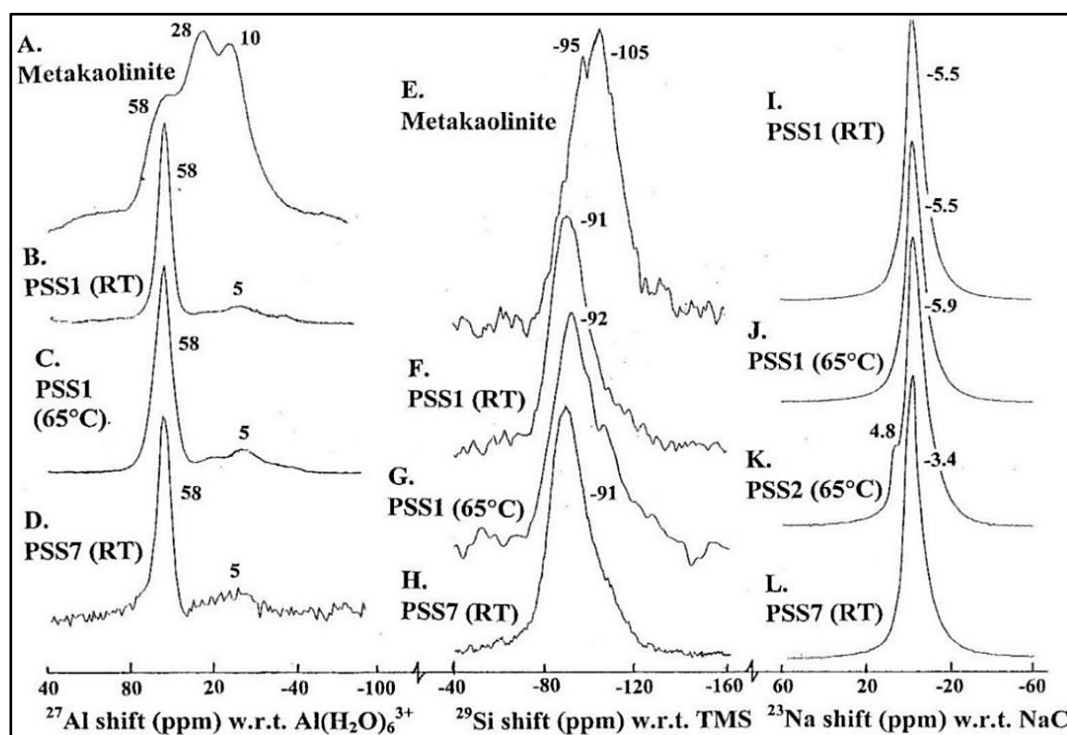
**Figure I.3.** Diffractogrammes aux rayons X de produits géopolymériques obtenus par Davidovits (**a** et **b** : (Na,K)-PSS et **b** et **c** : K-PSS) [49].

Cependant, plusieurs chercheurs [49–51], ont observé la présence de quelques phases semi-cristallines non dominantes, notamment lorsque certaines particules d'aluminosilicate ne sont pas significativement solubles dans les milieux alcalins. Davidovits [49], a également comparé

les intensités  $2\theta$  max des géopolymères avec celles des pics diffractés par des cristaux d'aluminosilicates naturels et de synthèse. Les résultats indiquent que les géopolymères correspondent aux formes amorphes des cristaux d'aluminosilicates majeurs. Cependant, la structure des systèmes amorphes sont complexes à identifier avec la méthode de diffraction des rayons X.

Selon Davidovits [49], la structure macromoléculaire des géopolymères est similaire à celle des zéolites. Cette affirmation repose sur les similitudes observées entre les mécanismes et les cinétiques impliqués dans la synthèse de zéolites et de géopolymères à base de kaolin par voie hydrothermale. Des analyses thermiques menées par Barbosa et Mackenzie sur des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin [52], ont montré une perte d'eau à environ 200 °C, entraînant une légère rétraction de la matrice géopolymère. Par la suite, la structure reste stabilisée entre 250 °C et 800 °C. Cependant, une rétraction irréversible se produit lorsque le gel commence à cristalliser [52,53].

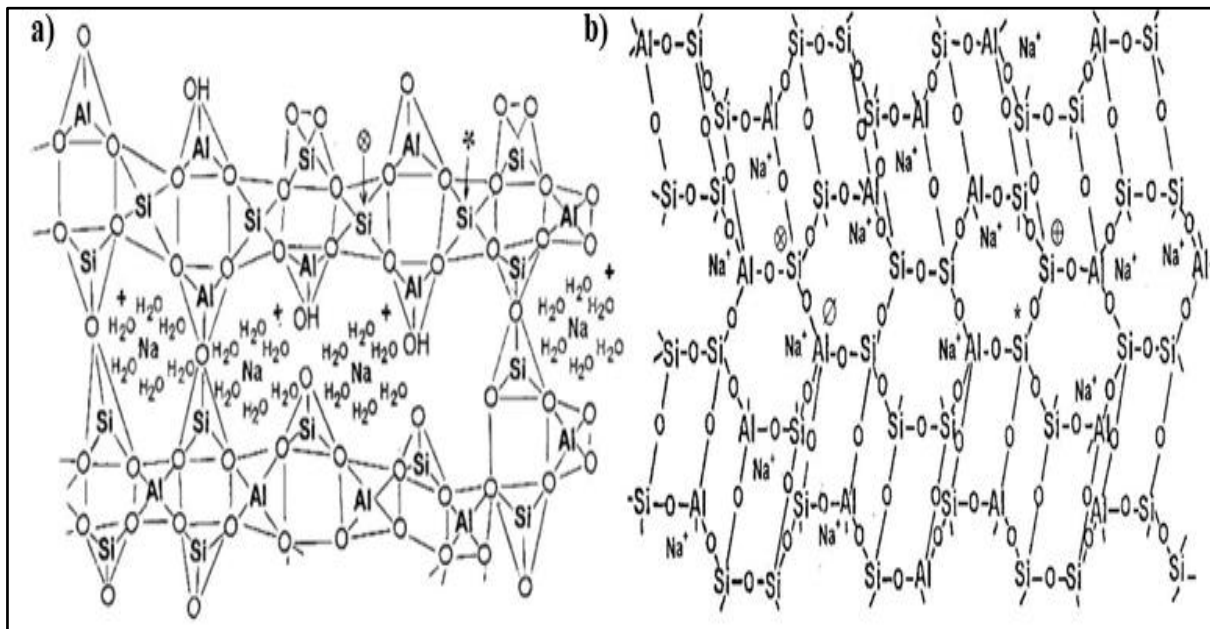
Selon une étude fondée sur l'analyse par résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN-MAS), Barbosa et al [53], ont proposé un nouveau modèle décrivant la structure moléculaire des gels géopolymériques. Les spectres RMN-MAS rapportés dans le travail de Barbosa sont présentés sur la Figure I.4 [53].



**Figure I.4.** Spectres MAS-NMR  $^{27}\text{Al}$  (A)-(D),  $^{29}\text{Si}$  (E)-(H) et  $^{23}\text{Na}$  (I)-(L) de géopolymères dérivés de métakaolin et de silicate de sodium [53].

Les chercheurs recourant à cette méthode pour caractériser la structure des géopolymères et mettre en évidence la coordination des groupes silicates et aluminates. Les spectres  $^{29}\text{Si}$  laissent apparaître un pic à -91 ppm, caractéristique de la formation du silicium (Si) tétraédrique. Les spectres  $^{27}\text{Al}$  montrent un pic à 58 ppm, propre à la formation de l'aluminium (Al) de coordination IV. Finalement, les spectres  $^{23}\text{Na}$  révèlent plusieurs pics entre -3 et -5 ppm, spécifique du sodium (Na) hydraté.

Les données collectées ont permis de proposer un modèle décrivant la structure à courte distance des géopolymères, comme illustré dans la Figure I.5 (a). Cette structure est constituée d'une distribution aléatoire de tétraèdres de silicium et d'aluminium, formant des espaces creux assez grands pour accueillir des cations alcalins. Ce mode d'arrangement produit des éléments de silicium de type  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  et  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ , avec une prédominance de la seconde forme. Cependant, le modèle initial de Barbosa et al [53], considérait que l'ion  $\text{Na}^+$  n'était présent qu'en forme hydratée. Par la suite, Rowles et al [54], ont proposé un modèle plus élaboré, basé sur la RMN de l'aluminium, du silicium et du sodium. Ce modèle, présenté sur la Figure I.5 (b), montre que le sodium se trouve à la fois sous une forme hydratée dans les espaces creux des géopolymères, et sous une forme moins hydratée agissant comme régulateur de charge. Cette forme peut jouer un rôle de formateur ou de modificateur du système polymérique.



**Figure I.5.** (a) Schématique de la structure d'un Na-PSS selon Barbosa et al [53] et (b) modèle structurel d'un Na-PSS selon Davidovits [49] (Les Si signalés représentent les Si  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  et  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ ).

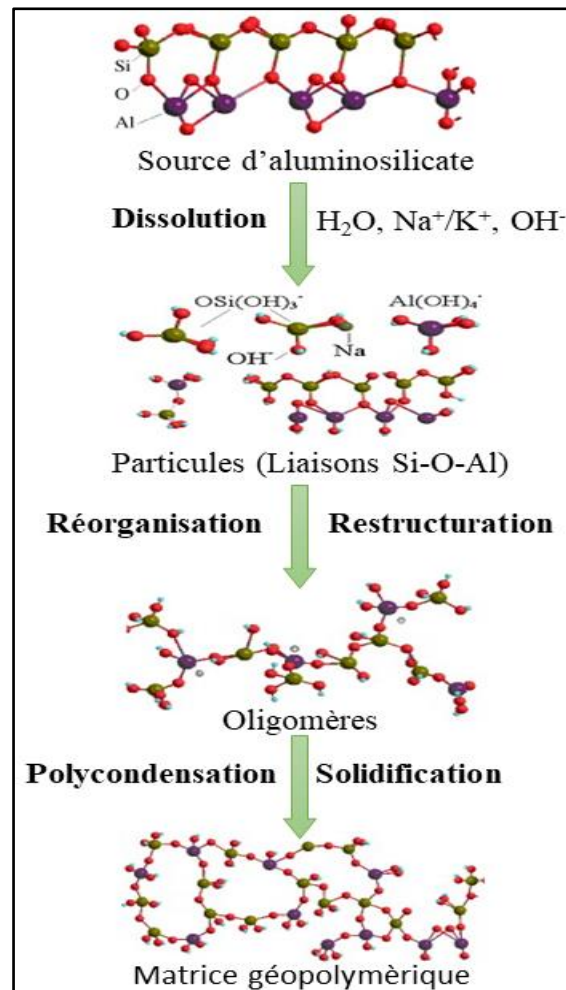
### **I.1.2.3. Mécanisme de formation des géopolymères : géopolymérisation**

Le mécanisme de synthèse des géopolymères demeure complexe en raison de la réaction rapide de géopolymérisation. Selon la description de Castillo et al [55], cette réaction comprend la dissolution des aluminosilicates, suivie d'une restructuration et d'une polymérisation sous forme de gel, conduisant à la formation d'un solide. Cependant, ces trois phases peuvent se chevaucher et se produire simultanément, rendant difficile l'isolation et l'examen de chaque étape individuellement. Plusieurs paramètres tels que la nature du précurseur, le cation alcalin utilisé, le taux de silice, le pH et le volume d'eau employé, contrôlent la cinétique de chaque étape de géopolymérisation. Dans les années 50, Glukhovsky [56,57] a développé le premier modèle général de mécanisme d'activation alcaline des précurseurs riches en silice/alumine réactives. Selon ce modèle, la réaction de géopolymérisation est divisée en trois phases distinctes. La première phase est la destruction/coagulation, suivie de la coagulation/densification dans la deuxième phase et enfin la phase de densification/cristallisation. Récemment, un groupe de scientifiques a réexaminé les théories de Glukhovsky pour les étendre en proposant une description détaillée des différentes étapes de la géopolymérisation en s'appuyant sur les connaissances acquises sur la chimie des zéolithes [49,58–60].

La compréhension du processus de géopolymérisation a commencé avec Davidovits [49], qui a étudié l'activation alcaline en détail. Il a réussi à développer et breveter un liant produit à partir de l'activation alcaline du métakaolin. Duxon et al [58], Provis et al [61], et Van Deventer et Xu [60] ont également contribué à la compréhension du mécanisme de formation des géopolymères. Après avoir examiné la formation des géopolymères à partir de différents précurseurs, ils ont tous conclu que le mécanisme de géopolymérisation comprend trois étapes majeures : la dissolution, la réorganisation et la polycondensation. Chacune de ces étapes sera détaillée ci-dessous.

Duxson et son équipe ont développé [58,61], un modèle simplifié pour décrire la géopolymérisation. Les principales phases de ce mécanisme sont présentées de manière concise dans la Figure I.6, offrant ainsi une vue d'ensemble du processus de géopolymérisation et facilitant sa compréhension.

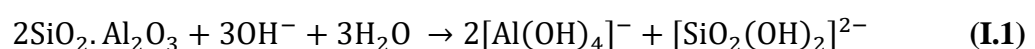
Bien que les auteurs aient choisi de présenter ce mécanisme de manière linéaire pour le rendre plus compréhensible, il est important de noter que ces opérations sont étroitement liées et se produisent simultanément.



**Figure I.6.** Schéma simplifié du mécanisme de géopolymérisation selon Duxson et al [61].

La description détaillée de ces trois phases se présente comme suit :

- La première étape de la géopolymérisation commence par la dissolution des précurseurs solides par hydrolyse alcaline. Les ions hydroxydes dépolymérisent les espèces aluminosilicatées du précurseur, ce qui permet leur libération dans la solution [60]. Une fois libérées, les particules d'aluminosilicate hydratées sont soumises à une attaque chimique par les ions présents dans la solution d'activation alcaline hautement concentrée. Cette réaction chimique entraîne la rupture des liaisons minérales Si-O-Si et Si-O-Al, en consommant des molécules d'eau pour former des monomères réactifs de silice  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  et d'alumine  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , qui sont libérés dans le milieu réactionnel selon l'équation suivante [62]:

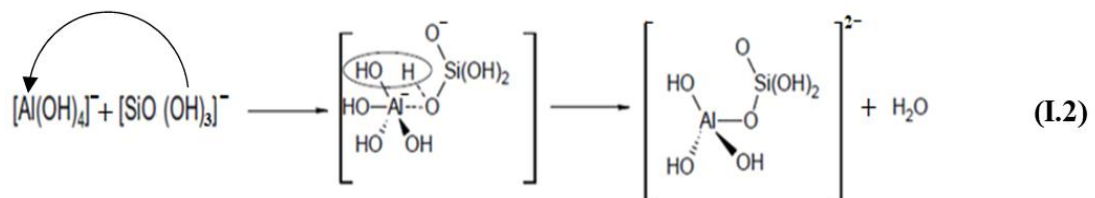


La capacité de libération des monomères dépend du rapport Si/Al et de l'amorphisme du précurseur. Les silicates amorphes sont plus solubles que les silicates cristallins [63].

Une fois formés, les monomères se condensent pour produire un précipité zéolitique composite. Les espèces  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  présentent une réactivité particulièrement élevée, puisque ces monomères possèdent une charge partielle plus importante, quatre groupes hydroxyliques et une taille plus large. Par conséquent, en cas de présence initiale de silicates en solution, les monomères d'alumine réagissent "instantanément" avec ces espèces  $(\text{SiO}(\text{OH})_3)^-$  [51]. Ainsi, la substitution des cations  $\text{Si}^{4+}$  par les cations  $\text{Al}^{3+}$  (liés à l'hydroxyde) confère une charge négative au milieu réactionnel. La compensation de ce déséquilibre électronique est assurée par des cations alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

- La seconde étape concerne la restructuration ou la création de monomères qui peut survenir directement ou simultanément avec la dissolution. Pendant cette phase, une réaction de condensation se produit entre les espèces dissoutes d'aluminates et de silicates. Avant la cristallisation, ces espèces étaient mobiles et thermodynamiquement stables dans la solution [64,65]. Cette réaction nucléophile alternative engendre la formation d'unités monomères qui interagissent ensuite entre elles pour former des oligomères [51]. Ces derniers sont constitués de différentes unités structurales telles que des dimères, des trimères et des tétramères, et contiennent moins de dix connexions polymériques covalentes. Ces oligomères créent des noyaux de base qui forment des aluminosilicates gélatineux amorphes qui se solidifient ultérieurement [8,66].

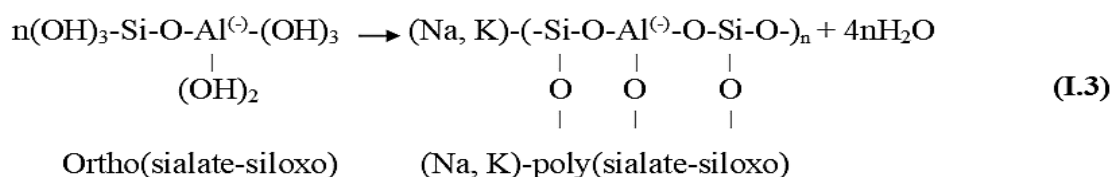
Lors de cette étape, une réaction chimique se produit entre les monomères  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  et  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ , qui est résumée par l'équation I.2 ci-dessous. On observe que les espèces réactives sont attirées par le groupement hydroxylique, ce qui favorise leur liaison par le partage d'un atome d'oxygène. Cette liaison libère alors une molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et conduit à la formation de complexes aluminosilicates. Ces complexes se coagulent ensuite pour former des structures gélatineuses amorphes solides, qui constituent le matériau géopolymère final [67].



- La troisième et dernière étape du processus est la polycondensation/solidification, qui se déclenche dès que la concentration initiale des précurseurs dépasse celle de la solution saturée. À ce stade, les noyaux formés commencent à croître en taille. Cette phase de

géopolymérisation provoque la libération d'une grande quantité d'eau, qui a été consommée lors de l'hydrolyse, par évaporation. L'eau restante dans la structure ne s'évapore qu'à des températures supérieures à 100 °C [51,68].

Au cours de la réaction de polycondensation, les oligomères d'aluminosilicates forment un réseau gélatineux tridimensionnel solide, qui est typique des géopolymères. Ce réseau se réorganise et se réarrange après la gélification, et sa connectivité croît grâce à la polymérisation. L'équation représentant cette réaction est la suivante [58] :



Le mécanisme de géopolymérisation a été représenté de manière schématique par Van Deventer et Provis (Figure 1.7) [69], en adoptant la théorie de base proposée antérieurement par Faimon [70].

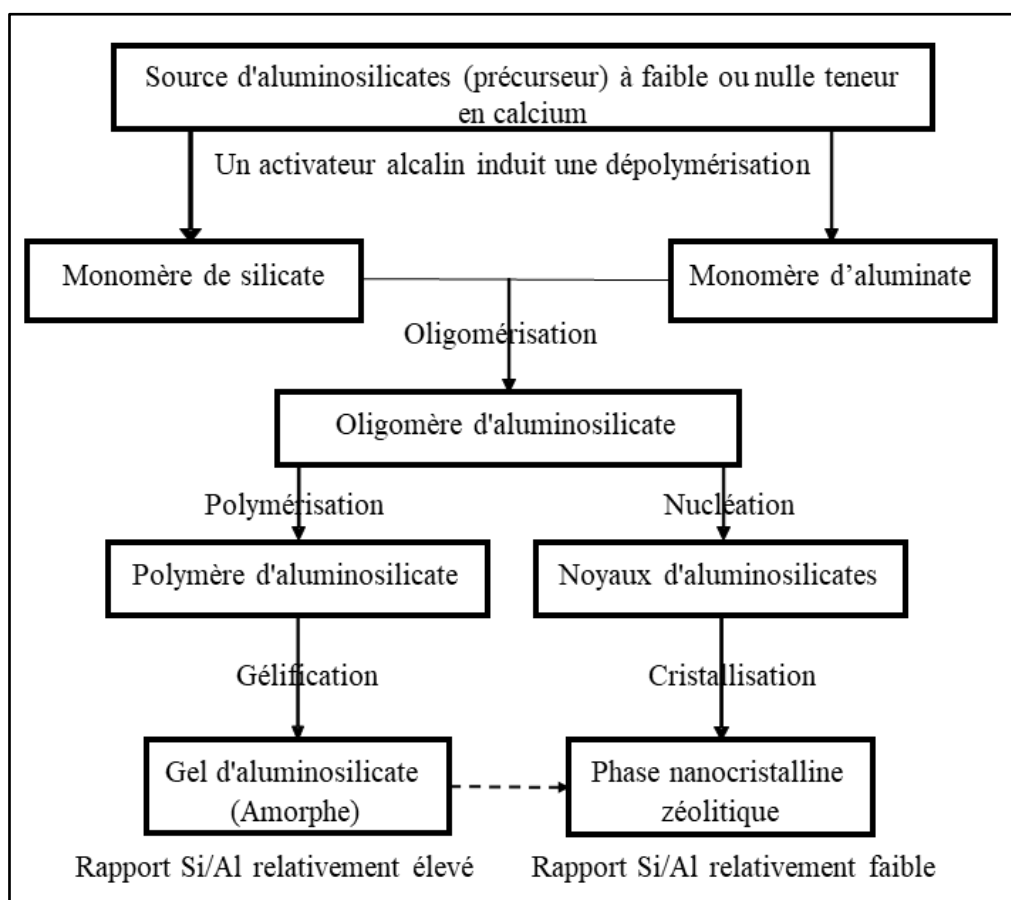


Figure I.7. Représentation graphique du mécanisme simplifié de géopolymérisation proposé par Provis et Van Deventer [69].

La Figure 1.7 montre que les "produits de la réaction" contiennent des nano-cristallites de zéolithes dans leur phase gélifiée amorphe, et la flèche pointillée illustre la transformation du gel en zéolithe au fil du temps [71,72]. Selon ce modèle, le métakaolin se dissout complètement dans les monomères d'aluminates et de silicates, puis se recompose en oligomères d'aluminosilicates.

### **I.1.3. Produits de base de synthèse géopolymérique**

Les deux principaux matériaux de base utilisés dans la synthèse des matériaux géopolymériques sont les sources aluminosilicatées et les activateurs alcalins. Les matériaux sources d'aluminosilicates réactifs sont également désignés sous les termes de matières premières, précurseurs ou produits de départ. Les activateurs alcalins peuvent se présenter soit sous forme de solutions, soit sous forme de poudres.

#### **I.1.3.1 Sources d'aluminosilicates**

Les précurseurs aluminosilicates employés dans la préparation des géopolymères sont des matériaux contenant principalement du silicium (Si) et de l'aluminium (Al) sous un état amorphe [73]. Les précurseurs des géopolymères peuvent être obtenus à partir d'une large gamme de sources aluminosilicatées, qui sont généralement soit des sous-produits industriels comme les cendres volantes et les scories, soit d'origine géologique (minéraux naturels) comme les argiles brutes (kaolinite) ou calcinées (métakaolinite) et les zéolithes naturelles [74]. La sélection des matériaux de base pour la production de géopolymères dépend de nombreux facteurs tels que la disponibilité, le coût, le domaine d'application et la demande spécifique des utilisateurs finaux.

Le kaolin, le métakaolin et les cendres volantes sont parmi les précurseurs d'aluminosilicates les plus couramment utilisés dans la synthèse des géopolymères. La description détaillée de ces précurseurs en tant que sources des aluminosilicates pour le processus de synthèse géopolymérique est présentée ci-dessous.

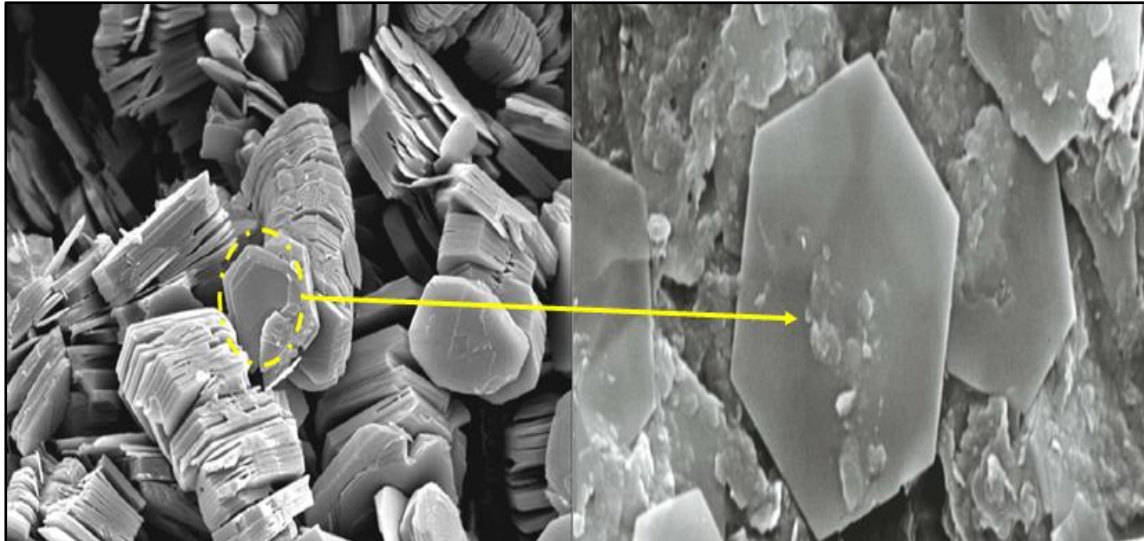
##### **I.1.3.1.1. Kaolin**

Le kaolin est un matériau argileux contenant 10 à 95 % du minéral kaolinite. Il est couramment désigné sous le nom d'argile de Chine, dérivée du mot chinois "Kau-Ling", faisant référence à une colline proche de Jau-chau Fu en Chine, où le kaolin a été initialement extrait. Le kaolin est caractérisé en tant qu'argile tendre, pouvant présenter une couleur blanche ou grisâtre, parfois légèrement colorée (Figure 1.8) [75].



**Figure I.8.** Quelques formes de kaolin disponibles dans la nature [76].

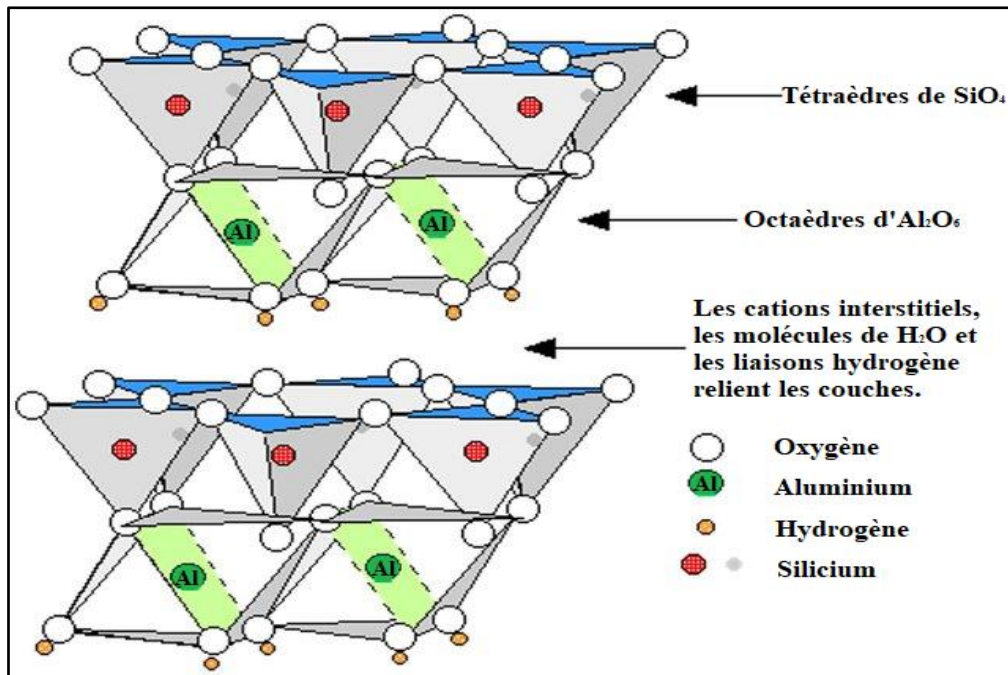
D'après la microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure 1.9, la structure du kaolin est constituée de feuillets cristallins tricliniques souples. Ces feuillets sont formés de cristaux pseudo-hexagonaux fins avec un diamètre allant de 0,2 à 12  $\mu\text{m}$ . Cette structure a une densité comprise entre 2,1 et 2,6  $\text{g}/\text{cm}^3$  [75].



**Figure I.9.** Microstructure du kaolin obtenue par microscopie électronique à balayage [77].

La kaolinite, un silicate d'aluminium hydraté de formule approximative  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , est le principal constituant minéral du kaolin. Ce minéral composite se présente sous la forme d'un phyllosilicate di-octaédrique (TO), constitué d'un empilement régulier de feuillets. Chaque feuillet est formé d'une couche tétraédrique de silice (T) qui alterne avec une couche octaédrique d'aluminium (O), notée T/O ou 1/1 [78].

La Figure 1.10 présente un modèle de structure chimique de la kaolinite, qui est un aluminosilicate de type 1:1. Chaque couche de la kaolinite est formée d'un feuillet à coordination tétraédrique de  $\text{SiO}_4$  attaché à un feuillet à coordination octaédrique de  $\text{AlO}_6$  [79].



**Figure I.10.** Modèle schématique de la structure cristalline de la kaolinite représentée par des couches d'aluminosilicate 1/1 [79].

Le kaolin, en plus de sa composition minérale majeure, peut contenir des traces de quartz, de mica, de feldspath, d'illite, de montmorillonite, d'ilménite, d'anatase, d'hématite, de bauxite, de zircon, de rutile, de disthène, de sillimanite, de graphite, d'attapulgite et d'halloysite, dont la présence varie en fonction du mode de formation du kaolin [80].

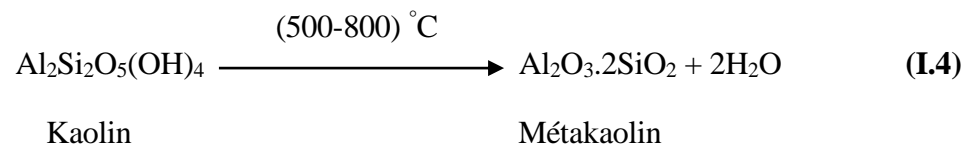
Le kaolin est utilisé dans diverses industries telles que la peinture, le papier, les revêtements, la céramique, la porcelaine et le caoutchouc. Il peut également être intégré à la fabrication de la fibre de verre et de la laine minérale, et peut être utilisé comme catalyseur lors du processus de raffinage du pétrole et du gaz. Dans cette étude, le kaolin a été utilisé comme matière première pour la synthèse du métakaolin destiné à la formulation de géopolymères [81].

### I.1.3.1.2. Métakaolin

- *Définition et formation du métakaolin*

Le métakaolin est un matériau aluminosilicate anhydre obtenu par décomposition thermique contrôlée du kaolin [75]. Ce processus de déshydroxylation de la kaolinite brise les liaisons Al-O-H, libérant ainsi les groupes hydroxyles (-OH) et l'hydrogène, qui se combinent ensuite pour

former des molécules d'eau. De plus, les liaisons hydrogène entre les couches sont également brisées en raison du transfert de groupes hydroxyles vers l'environnement, ce qui entraîne l'amorphisation du matériau [82]. La calcination, qui se produit à des températures comprises entre 500 et 800°C pendant 2 à 10 heures, entraîne non seulement l'élimination de l'eau de la kaolinite, mais augmente également sa réactivité aux activateurs alcalins [83,84]. Cette réaction chimique peut être décrite comme suit [85] :



- *Composition chimique et minéralogique*

Le métakaolin se compose principalement de silice (SiO<sub>2</sub>) et d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qui représentent jusqu'à 90% de sa masse. Ces deux éléments en font un matériau de premier choix pour la synthèse de géopolymères. Les 10% restants comprennent d'autres éléments tels que les oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de titane (TiO<sub>2</sub>), de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), de sodium (Na<sub>2</sub>O), de calcium (CaO) et de magnésium (MgO), dans différentes proportions [86].

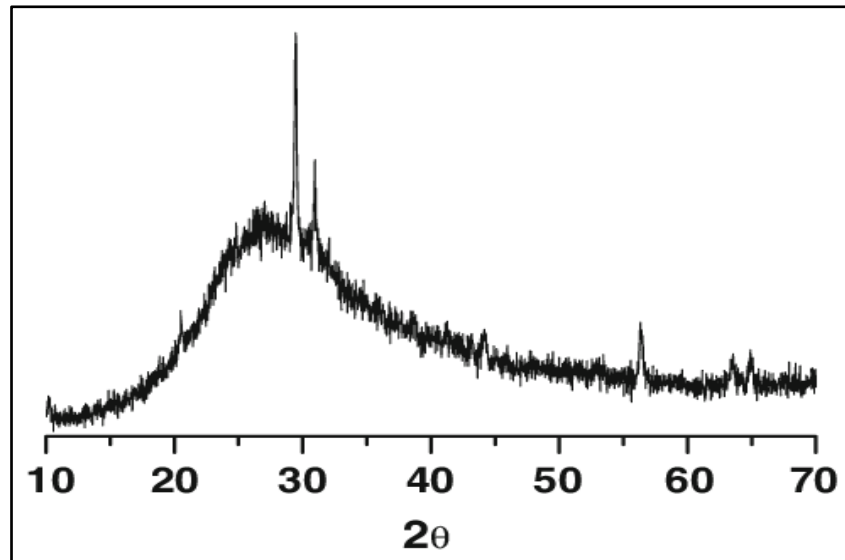
Typiquement, le métakaolin possède une composition chimique qui se situe dans la gamme rapportée dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1.** Composition chimique du métakaolin [87].

Les oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Minimum (%)	43	22	0,6	0	0	0	0	0	0
Maximum (%)	66	38	4,3	3,0	0,2	0,2	0,4	0,05	0,5

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer la composition minérale du métakaolin. D'après le diffractogramme de la Figure I.11, la phase principale du métakaolin est amorphe et se caractérise par un large halo centré à environ 27° (2θ).

Les phases cristallines présentes comprennent le quartz, l'illite, la muscovite, la kaolinite et d'autres phases non prédominantes. Cette propriété fait du métakaolin une source plus appropriée pour la géopolymérisation, permettant ainsi d'élaborer des géopolymères présentant de bonnes performances mécaniques [88].



**Figure I.11.** Diffractogramme d'un type de métakaolin [89].

- *Aspect morphologique*

La nature morphologique du métakaolin est généralement similaire à celle du kaolin d'origine, bien qu'il présente quelques différences causées par la calcination. Lors de la transformation en métakaolin, les feuillets de kaolinite se déploient, libérant l'eau emprisonnée entre les feuillets. Ceci est clairement visible sur la micrographie MEB du métakaolin illustrée sur la Figure 1.12 [88].



**Figure I.12.** Microstructure du métakaolin selon le MEB [90].

### I.1.3.1.3. Cendres volantes

- *Définition et classification des cendres volantes*

Les cendres volantes sont un sous-produit de la combustion du charbon dans les centrales électriques à charbon. Elles sont constituées de résidus fins et légers qui ne peuvent pas tomber

au sol et restent en suspension dans l'air. Environ 85 à 95 % du poids total des cendres produites par la combustion du charbon sont des cendres volantes, le reste étant des cendres résiduelles. Les cendres volantes sont considérées comme des déchets de l'industrie de la combustion du charbon, collectées sur place et stockées dans la centrale électrique. Elles peuvent être soit vendues pour être réutilisées, soit éliminées comme déchets industriels [91].

Le processus de production de cendres volantes commence par la pulvérisation du charbon dans des broyeurs. Le charbon est ensuite mélangé avec de l'air et introduit dans la zone de combustion de la chaudière, où il brûle à des températures élevées, atteignant jusqu'à 1500°C. Les minéraux inorganiques non-combustibles, tels que le quartz, la calcite, le gypse, la pyrite, le feldspath et les minéraux argileux, fondent et se regroupent en petites gouttelettes fondues. Ces gouttelettes sont emportées hors de la chambre de combustion par les gaz d'échappement ou de combustion. En quittant la zone de combustion, les gouttelettes se refroidissent rapidement pour former des particules sphériques vitreuses, appelées cendres volantes. Ces particules sont collectées dans les gaz d'échappement par des filtres mécaniques et électrostatiques [92].

Les cendres volantes peuvent être classées selon plusieurs critères en raison de leurs nombreuses caractéristiques. Elles sont divisées en cendres volantes siliceuses et en cendres volantes calcaires comme classification générale. La première catégorie de cendres volantes siliceuses se compose principalement de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) réactifs et possèdent également des propriétés pouzzolaniques. D'autre part, les cendres volantes calcaires sont composées d'oxyde de calcium réactif ( $\text{CaO}$ ), de dioxyde de silicium réactif ( $\text{SiO}_2$ ) et d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et présentent des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques [93].

La classification des cendres volantes a fait l'objet de plusieurs approches décrites dans la littérature scientifique. L'une de ces approches, souvent citée, est la norme américaine ASTM C618-12 [94]. Celle-ci divise les cendres volantes en deux catégories selon le type de charbon à partir duquel elles ont été produites :

- **Cendres volantes de classe F** : comprenant les cendres provenant de la combustion de charbons de rang supérieur (charbons bitumineux ou anthracites). Les cendres appartenant à cette catégorie ont des propriétés pouzzolaniques. La classe F est principalement constituée de cendres volantes siliceuses [95].
- **Les cendres volantes de classe C** : sont normalement produites par la combustion de charbons de bas rang (lignite ou charbons sous-bitumineux) et ont des propriétés

cimentaires (auto-durcissement lors de la réaction avec l'eau) et contiennent généralement une quantité significative d'oxyde de calcium (CaO) ou de chaux. Elles sont également appelées cendres volantes calcaires [95].

- *Composition chimique des cendres volantes*

La composition chimique des cendres volantes change suivant la nature du charbon utilisé. Toutefois, les principaux composants sont la silice (SiO<sub>2</sub>), l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la chaux (CaO), l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le charbon non brûlé. La composition chimique selon la classification ci-dessus est la suivante :

- **Cendres volantes de type F** : sont des cendres volantes à faible teneur en calcium contenant moins de 10 % en poids de CaO, avec les oxydes SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme principaux constituants. C'est le type de cendres le plus communément réutilisé, notamment comme matière première pour la synthèse de géopolymères.
- **Les cendres volantes de type C** : sont des cendres à haute teneur en calcium ayant une teneur en CaO comprise entre 10 et 30 % en poids. Elles peuvent être considérées comme un matériau cimentaire lorsque la teneur en CaO est supérieure à 20 % en poids [96].

De manière générale :

- Les cendres contenant un pourcentage en poids de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 70% et ayant un faible pourcentage de CaO sont classées comme cendres volantes de type F.
- Les cendres contenant un pourcentage en poids compris entre 50% ≤ SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 70% et ayant une teneur importante en CaO sont classées comme cendres volantes de type C [97].

Le Tableau I.2 compare la gamme normale des constituants chimiques des cendres volantes de classe F avec ceux des cendres volantes de classe C.

**Tableau I.2.** Fourchette normale de composition chimique des cendres volantes de classe F et de classe C [98].

	Composition Chimique (%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alcalin	SO <sub>3</sub>	LOI
<b>CVs classe F</b>	45-65	20-45	3-12	3-10	1-3	<1,5	1-5	0,1-12
<b>CVs classe C</b>	48-68	18-34	2-8	15-39	3-6	<2	1-5	0,1-12

- *Composition minéralogique des cendres volantes*

La composition minéralogique des cendres volantes dépend de divers facteurs géologiques liés à la formation et au dépôt du charbon ainsi que des conditions de combustion. L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) peut être utilisée pour déterminer cette composition. Selon leur origine, les cendres volantes contiennent principalement de 50 à 90% de composés vitreux amorphes, en grande partie aluminosilicieux, avec une proportion moindre cristallisés. La nature amorphe est souvent identifiée par la présence d'un large halo qui s'étend entre 20 et 45° (2 $\theta$ ) dans le diffractogramme des cendres volantes. Les phases minérales cristallines les plus fréquentes dans les cendres volantes sont le quartz (SiO<sub>2</sub>), la mullite, la kaolinite Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, l'illite (K, H<sub>3</sub>O(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>[(OH)<sub>2</sub>,(H<sub>2</sub>O)]), et la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) [66]. Les minéraux moins prédominants dans les charbons imbrûlés sont la calcite (CaCO<sub>3</sub>), la pyrite (FeS<sub>2</sub>) et l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le quartz et la mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) sont les principaux constituants cristallins des cendres à faible teneur en calcium, tandis que les cendres volantes à forte teneur en calcium sont constituées de quartz, d'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A ou Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), d'aluminoferrite tétracalcique (C<sub>4</sub>AF ou Ca<sub>4</sub>AlnFe<sub>2-n</sub>O<sub>7</sub>), et d'autres composés similaires [99].

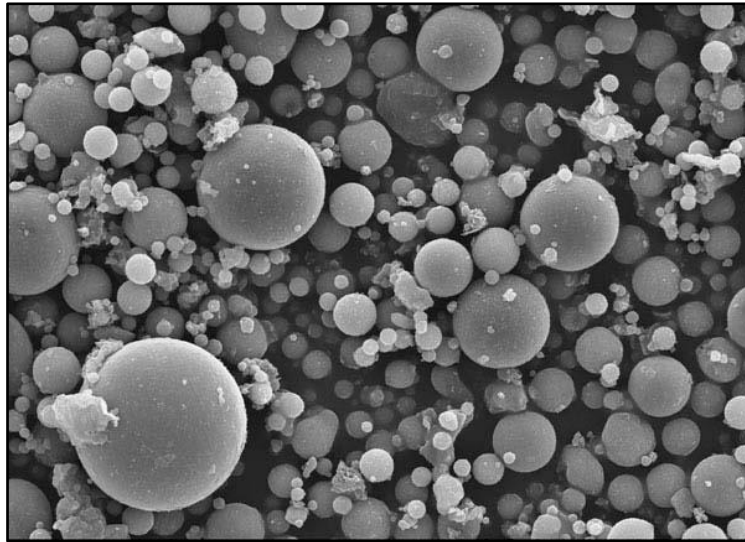
- *Les propriétés physiques et morphologiques*

Les cendres volantes se présentent sous la forme d'une poudre grise finement divisée qui ressemble à du ciment. Sa surface spécifique varie de 200 m<sup>2</sup>/kg à 500 m<sup>2</sup>/kg, et sa densité relative typique (gravité spécifique) se situe entre 1,9 et 2,8 [100]. Les cendres volantes sont caractérisées en deux catégories en termes de finesse :

- Pour la catégorie N : le résidu retenu sur un tamis de 45  $\mu$ m ne doit pas dépasser 40 % en masse.
- Pour la catégorie S : le résidu retenu ne doit pas dépasser 12 % en masse.

La taille des particules des cendres volantes varie de moins d'un micromètre ( $\mu$ m) à plus de 100  $\mu$ m, avec une taille de particule typique mesurant moins de 20  $\mu$ m. Environ 10 % à 30 % des particules en masse sont supérieures à 45  $\mu$ m [100].

L'analyse microscopique des cendres volantes, comme celle présentée dans la Figure I.13, révèle qu'elles sont constituées principalement de particules de verre sphériques de différentes tailles et formes. La majorité de ces particules sont des sphères solides, mais certaines sont creuses et appelées céosphères. De plus, les cendres volantes peuvent contenir des plérophères, constituées par de nombreuses petites sphères agglomérées dans une grande sphère [101].



**Figure I.13.** Particules typiques de cendres volantes observées au MEB [102].

### I.1.3.2. Source d'activation alcaline

Le ciment géopolymère est principalement constitué de minéraux d'aluminosilicates, qui contiennent principalement du  $\text{SiO}_2$  (dioxyde de silicium) et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxyde d'aluminium). Ces éléments se dissolvent dans une solution alcaline forte, provenant des métaux alcalins et alcalino-terreux situés dans les deux premières colonnes (groupe I et II) du tableau périodique [103].

Les métaux alcalins (groupe I), tels que le potassium et le sodium, sont plus réactifs et sont donc plus souvent utilisés que les métaux alcalino-terreux en tant qu'activateurs alcalins pour produire le ciment géopolymère. Il existe de nombreux activateurs alcalins qui ont été utilisés dans la synthèse de géopolymères, tels que l'hydroxyde de potassium/sodium ( $\text{KOH}/\text{NaOH}$ ), le silicate de potassium/sodium ( $\text{K}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou des combinaisons de différentes solutions alcalines [104,105]. Cependant, les activateurs alcalins les plus couramment utilisés dans la synthèse de géopolymères sont ceux mentionnés ci-dessous :

- **Solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ )** : La solution de  $\text{NaOH}$  est normalement utilisée pour produire du ciment géopolymère en raison de sa grande disponibilité et de son coût moindre par rapport à d'autres solutions alcalines [106]. Son rôle principal est de fournir un environnement alcalin d'ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) qui dissout les minéraux aluminosilicates. Il a été rapporté que, le géopolymère à base de cendres volantes synthétisé en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium comme activateur alcalin

atteint une résistance mécanique plus élevée que ceux obtenus en utilisant une solution de silicate de sodium ou une combinaison de solutions d'hydroxyde de sodium et de potassium comme solution activatrice alcaline [107].

- **Solution de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )** : La solution de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou « water glass » est couramment utilisée dans la synthèse de géopolymères en tant qu'activateur alcalin et source supplémentaire de silice (Si). Elle est moins chère que la solution de silicate de potassium ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) lorsqu'elle est produite en grande quantité [108]. Comme pour d'autres activateurs alcalins, la résistance des géopolymères augmente avec une augmentation de la concentration. Néanmoins l'utilisation de la solution de silicate de sodium seule ne permet pas d'atteindre le même niveau de résistance que les solutions de NaOH ou KOH. Cela peut être dû au fait que l'utilisation de la solution  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  conduit à un taux de dissolution plus faible que l'utilisation de la solution NaOH [109].
- **Solution d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium (NaOH et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )** : La combinaison de la solution d'hydroxyde de sodium et de la solution de silicate de sodium est l'un des activateurs alcalins les plus largement utilisés dans la synthèse de géopolymères. Il est connu que l'hydroxyde soluble dissout les minéraux aluminosilicates à partir des sources d'origine, tandis que le silicate soluble améliore la polycondensation du ciment géopolymère et contrôle également la quantité de silicate dans les mélanges en tant que liant. La proportion optimale de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et de NaOH est donc un facteur important dans la synthèse de géopolymères. Les géopolymères à base de cendres volantes ont montré des performances plus importantes lorsqu'ils étaient formulés en utilisant un mélange de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et de NaOH comme activateur alcalin par rapport à ceux formulés soit avec une solution de NaOH, soit avec une solution de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [110,111]. Les métaux alcalins des groupes I et II du tableau périodique peuvent être utilisés sous forme d'hydroxyde comme activateurs alcalins. Cependant, le sodium (Na) et le potassium (K) restent les plus utilisés en raison de leurs fortes propriétés alcalines et de leur disponibilité à l'échelle mondiale. Toutefois, la solution d'hydroxyde de sodium est plus largement utilisée que la solution d'hydroxyde de potassium pour plusieurs raisons, la plus importante étant son prix inférieur [106].

Le processus de géopolymérisation est largement influencé par les cations alcalins, qui ont un effet considérable sur le durcissement et la résistance du matériau. Les activateurs alcalins les plus couramment utilisés pour les géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin sont l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Ces solutions ont pour

rôle de dissoudre les minéraux aluminosilicates, de fournir des sources supplémentaires de sodium et de silicium et de favoriser la formation des géopolymères. L'apport de chaleur pendant la période de durcissement stimule la polycondensation et améliore la solidification du matériau [112].

### **I.1.3.3. Effet des facteurs relatifs aux constituants des géopolymères**

Les propriétés et la microstructure des géopolymères sont affectées par plusieurs facteurs liés aux matériaux de synthèse, tels que la taille des particules, la composition chimique, la quantité de phases réactives, le type d'alcali et de silicates minéraux, la concentration d'alcali, la teneur initiale en solide ou en liquide, la proportion de matières premières, et la teneur en eau. Certains de ces facteurs sont discutés plus en détail ci-dessous.

- **Effet de la concentration d'alcali** : Les alcalis NaOH et KOH sont couramment utilisés pour synthétiser les géopolymères, et leur concentration a un impact significatif sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux obtenus. En effet, il s'agit d'un des facteurs les plus importants pour la production de géopolymères [113]. L'augmentation de la concentration spécifique des activateurs alcalins pourrait potentiellement induire une augmentation de la résistance à la compression des géopolymères produits [114,115]. Une concentration plus élevée entraîne la formation de paires d'ions plus fortes, ce qui permet une polycondensation plus complète et rapide des interfaces des particules [116,117]. L'augmentation du degré de réaction améliore la vitesse de dissolution des matériaux d'aluminosilicate, ce qui est bénéfique pour la géopolymérisation [118,119]. La concentration idéale pour la synthèse de géopolymères peut varier selon plusieurs facteurs, tels que la composition du matériau de base ou les conditions de durcissement. Toutefois, une concentration trop faible pourrait entraîner une faible dissolution des précurseurs [120], tandis qu'une concentration trop élevée pourrait former une structure coagulée et empêcher la polycondensation. Les concentrations couramment utilisées pour la solution de NaOH se situent entre 10 et 15 molaires (M), et 30 à 50% p/p pour la solution  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [111,121].
- **Effet du rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  (SS/HS)** : L'un des paramètres les plus importants dans la synthèse de géopolymères avec différentes propriétés est le rapport massique optimal entre le silicate de sodium et l'hydroxyde de sodium dans une solution alcaline. Ce facteur détermine directement la vitesse et le degré de réaction de la

géopolymérisation [122]. Le NaOH agit comme un solubilisant des aluminosilicates tandis que le  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  joue le rôle de liant dans le processus de géopolymérisation. Il est important de noter que les proportions en solutions de silicate de sodium (SS) et d'hydroxyde de sodium (HS) sont généralement liées au pourcentage en masse de la solution alcaline dans le rapport Activateur-Alcalin/Solide (AA/S), tout en prenant en compte la teneur en eau et le niveau du pH [123]. Les géopolymères ont été étudiés en utilisant différents ratios de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , comme indiqué par des études antérieures [124–126]. Le rapport entre les réactifs alcalins peut également être décrit par le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Davidovits a suggéré l'utilisation d'un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 1,85 pour le réactif alcalin afin d'obtenir un géopolymère résistant et durable [8]. Généralement, l'augmentation du rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  conduit à une augmentation de la résistance mécanique des géopolymères. Cependant, à certains rapports élevés, la maniabilité d'une telle pâte géopolymère peut devenir limitée avec une baisse substantielle de sa résistance [75]. Il est donc nécessaire d'optimiser le choix du rapport des réactifs alcalins pour obtenir la bonne formulation pour la synthèse des géopolymères. Néanmoins, pour des raisons économiques, il faut noter que les pastilles de NaOH sont moins chères que les solutions liquides de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou les pastilles solides de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Par conséquent, dans la synthèse des géopolymères, il est recommandé d'utiliser un rapport de réactifs alcalins plus faible qui maintient les bonnes propriétés des géopolymères, y compris les résistances mécaniques des produits [75].

- **Effet du rapport massique solide/liquide (S/L) :** Ce rapport est similaire au rapport eau/ciment utilisé dans la production de pâtes, mortiers et bétons à base de ciment portland. Dans la formation des géopolymères, l'aluminosilicate représente la partie solide, tandis que le réactif alcalin représente la partie liquide. Le rapport S/L détermine la quantité de mélange solide-liquide nécessaire pour obtenir une homogénéité optimale, ce qui peut influencer le processus de synthèse du géopolymère et les propriétés du produit final [75]. Un rapport S/L plus élevé diminue la résistance à la compression. Le choix du rapport approprié dépend de la nature du matériau source de l'aluminosilicate. En général, l'augmentation de la teneur en eau (y compris l'eau dans l'hydroxyde alcalin et le silicate alcalin ainsi que l'eau ajoutée) sans augmenter la quantité du solide (c'est-à-dire la masse de l'aluminosilicate et des solides dans les solutions d'activateur) ne favorise pas le durcissement du géopolymère [127]. Il est donc essentiel de trouver le

rapport solide/liquide optimal pour obtenir des géopolymères avec de bonnes performances.

- **Effet des rapports molaires de Si, Al, Na ou K et H<sub>2</sub>O** : les teneurs en Si, Al, Na ou K et H<sub>2</sub>O sont importantes dans un système géopolymère car elles affectent les propriétés des géopolymères produits. La teneur en Si est donnée par les aluminosilicates et la solution Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, tandis que la teneur en Al est fournie uniquement par les aluminosilicates. Quant à Na ou K, ils sont apportés par les solutions de NaOH ou KOH et les solutions de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ou K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. La teneur en H<sub>2</sub>O provient des solutions Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ou K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et NaOH ou KOH, ainsi que de l'eau libre ajoutée lors du processus de mélange. Les teneurs en Si, Al et Na ou K contenues dans un géopolymère contrôlent la transformation de la phase cristalline en phase amorphe [75]. La variation des paramètres de mélange lors de la synthèse d'un géopolymère (concentration en alcalins, rapport Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/ NaOH, et rapport S/L) engendre des rapports molaires différents d'atomes ou d'oxydes dans les systèmes géopolymères, tels que SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>. Parmi eux, les rapports les plus importants sont SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na/Al, car ils ont une forte influence sur les réactions de dissolution, d'hydrolyse et de condensation des géopolymères. Selon Davidovits [8], pour obtenir un produit géopolymère très résistant et durable, la composition recommandée doit avoir les ratios suivants : SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.50-4.50), Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.80-1.20), H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (15-17.50), et Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> (0.20-0.28). Il a conclu que les rapports idéaux de Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont d'environ 1,00 et 4,00, respectivement. La plupart des études précédentes ont signalé une résistance à la compression plus élevée des géopolymères formulés en utilisant un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 3,0 et 5,0 et un rapport Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 0,5 et 1,3. D'après les résultats de ces études, l'augmentation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au-delà de cette fourchette a donné lieu à des produits de faible résistance. Duxson et al. ont observé une augmentation de 400% de la résistance à la compression des géopolymères en augmentant le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du mélange de 2,3 à 3,8 avant de diminuer à nouveau au plus grand rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudié de 4,3 [61]. En comparaison, Davidovits a suggéré des rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 3,5 et 4,5 (avec une valeur préférable de 4,0) et un rapport Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compris entre 0,8 et 1,2 pour développer des géopolymères [128]. La teneur en silice a un effet significatif sur la résistance mécanique des géopolymères tandis que la teneur en alumine contrôle la prise des géopolymères [75,108,113].

En résumé, les teneurs en Si, Al, et Na ou K des géopolymères, affectent significativement leurs propriétés finales. Même si la plupart des chercheurs ont fait varier la composition initiale de leur mélange de géopolymères, l'ampleur de la réaction déterminera les propriétés finales. La plupart des travaux de recherche soutiennent que la synthèse des géopolymères est limitée à une certaine gamme de teneur en Si, Al, et Na ou K.

- **Effet de la combinaison de précurseurs d'aluminosilicate** : Les géopolymères peuvent être fabriqués à partir d'une grande variété de précurseurs d'aluminosilicates, comme mentionné précédemment. Le type de ces matériaux ainsi que leurs proportions relatives dans le mélange ont un impact significatif sur les propriétés du produit géopolymérique final [129]. De plus, la composition de ces pâtes est influencée par plusieurs facteurs qui caractérisent les précurseurs, tels que la taille et la morphologie des particules constitutives. Ces facteurs contribuent à affecter la viscosité du mélange lorsqu'il est à l'état frais [130]. Il est possible d'optimiser les propriétés des géopolymères en mélangeant différents types d'aluminosilicates, ce qui permet de maximiser les caractéristiques individuelles de chaque matériau en exploitant les interactions entre eux. Ce processus peut considérablement améliorer la résistance à la compression, la ténacité et la stabilité des géopolymères [131]. D'autres facteurs, tels que la microstructure et la structure des matériaux de départ, peuvent également influencer le processus de synthèse. Le mélange des matières premières dans les géopolymères permet d'obtenir des propriétés finales supérieures [132].

Plusieurs recherches ont été menées sur les géopolymères à base de métakaolin en utilisant des mélanges binaires de métakaolin avec un autre précurseur. Par exemple, une étude de Zhu et al [133], sur des pâtes géopolymères basées sur différents mélanges binaires de métakaolin (MK) et de laitier de haut fourneau (LHF) a montré que le niveau optimal de remplacement du MK par le LHF était de 30 %. À ce niveau, les propriétés mécaniques ont connu une amélioration significative comparées à la pâte géopolymérique à base de MK, lorsqu'elle est soumise au même temps de durcissement. Dans un autre travail effectué par Zulkifly et al [134], sur des géopolymères à base d'un mélange binaire 1:1 de métakaolin et cendres volantes, un géopolymère à mélange Cendres volantes-Métakaolin optimisé a montré une résistance à la compression optimale de 54,7 MPa, obtenu après un durcissement de 28 jours en utilisant une solution de NaOH de 10 M, un rapport S /L de 1,2 et un rapport  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,6.

En ce qui concerne la formulation de géopolymères à partir d'un mélange ternaire de précurseurs d'aluminosilicates, Koshy et al [135], ont étudié l'utilisation d'un mélange de gangue de charbon (CG), de cendres volantes (CVs) et d'argile rouge (AR) comme source d'aluminosilicates dans la synthèse de géopolymères. À des températures de durcissement plus basses (80 °C), les géopolymères basés sur des mélanges ternaires de CG, CVs et AR (4:4:2) ont montré une résistance à la compression meilleure de 5,7 MPa par rapport aux mélanges binaires de CG et AR. Les caractéristiques texturales ont révélé que la réduction des pores et de la surface spécifique ne se traduit pas nécessairement par des valeurs de résistance à la compression plus élevées.

Dans de nombreux cas, les proportions sont contradictoires, notamment en ce qui concerne la détermination de la proportion optimale du mélange [136].

#### **I.1.4. Propriétés des géopolymères et leurs applications**

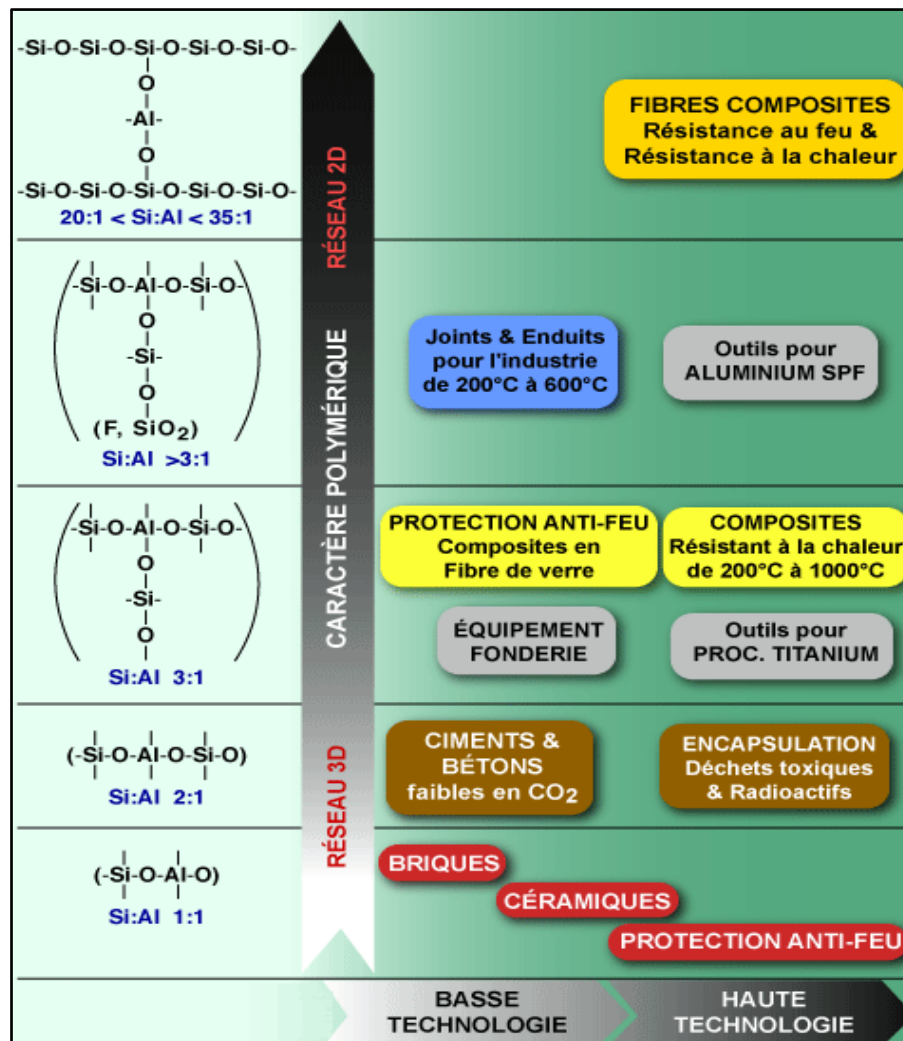
Les recherches sur les géopolymères ont mis en évidence de nombreuses propriétés remarquables, tant physiques que chimiques, mécaniques et thermiques, notamment une faible densité, une résistance mécanique élevée, une bonne résistance chimique, une grande résistance à la chaleur, ainsi qu'une capacité d'adsorption et de fixation élevée des polluants organiques et inorganiques [137–139].

La plupart des chercheurs ont conclu que les domaines d'application des produits géopolymères dépendent essentiellement du rapport atomique Si/Al dans la structure du poly(sialate) géopolymérique. Les différents domaines d'utilisation des produits géopolymères en fonction des différents rapports Si/Al sont résumés dans la Figure I.14 [140].

Les secteurs ayant connu l'application des géopolymères dans divers pays depuis 1972 sont les suivants [141] :

- Panneau de bois résistant au feu ;
- Fusibles électriques en céramique ;
- Ciment pour construction ;
- Isolation thermique dans les bâtiments ;
- Isolation des fours ;
- Filtres pour l'élimination des polluants des eaux usées ;
- Adsorption des colorants et des métaux lourds ;
- Elimination des polluants des lixiviats de décharge ;

- Stabilisation/solidification des colorants et des métaux lourds ;
- Revêtement isolant thermique ;
- Matériaux de construction légers ;
- Systèmes de refroidissement ;
- Administration de médicaments ;
- Matériaux anti-microbiens.



**Figure I.14.** Applications des produits géopolymériques selon la variation du rapport molaire Si/Al [140].

Deux applications des géopolymères ont été retenues pour être évaluées dans le cadre de cette thèse : leur utilisation comme ciments alternatifs dans le domaine de la construction et comme adsorbants dans le traitement des eaux. Un aperçu bibliographique sera présenté ci-dessous pour chacune de ces utilisations.

### I.1.5. Utilisation comme matériaux de construction

Les géopolymères présentent un grand potentiel d'application dans le domaine de la construction grâce à leurs propriétés mécaniques exceptionnelles et leur durabilité. Ils se caractérisent notamment par une grande résistance à la compression, à la corrosion, ainsi qu'une grande stabilité chimique et une résistance aux températures élevées et aux acides. Le ciment est le matériau le plus utilisé dans l'industrie de la construction, après l'eau. Bien qu'il soit peu coûteux et performant, la production du ciment émet des gaz à effet de serre tels que le CO<sub>2</sub>, ce qui a un impact néfaste sur l'environnement [142]. Les géopolymères sont une alternative écologique qui peut avantageusement remplacer le ciment. Deux exemples commerciaux réussis d'utilisation des géopolymères comme matériaux de construction sont les liants GEOPOLYMITE et les ciments mélangés PYRAMENT [8,143]. Les produits GEOPOLYMITE® ont été employés en tant que matériaux d'isolation thermique dans le bâtiment, pour l'isolation des fours, ainsi que dans l'outillage et la fonderie. D'autre part, les ciments mélangés PYRAMENT® sont utilisés dans la production de béton préfabriqué et précontraint [8,143].

Les géopolymères ont également été utilisés avec succès dans la production de briques en céramique de haute qualité. Ces céramiques géopolymériques sont résistantes au feu et aux températures élevées. Dans une étude menée par Ahmed et al., des briques géopolymères isolantes à base de scories de ferrosilicium et de déchets d'alumine activées par différentes concentrations d'hydroxyde de sodium avec du silicate de sodium ont été élaborées, et ont été durcies à température ambiante pendant des durées différentes. Les auteurs ont remarqué que les échantillons de briques géopolymères légères présentaient de bonnes propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques comparées aux briques conventionnelles [144].

Les géopolymères ont plusieurs avantages en dehors de leurs propriétés d'isolation thermique.

Les géopolymères ont également la capacité d'isolation phonique du bruit dans les constructions et les bâtiments, comme l'ont confirmé plusieurs études, dont celle menée par Wang et ses collaborateurs [145]. En outre, les géopolymères sont des matériaux cimentaires légers, ce qui les rend faciles à transporter et ils semblent être plus durables sur le plan environnemental en raison de leur capacité de production faible et écologique, comme le montre l'étude menée par Neupane [146].

Des recherches menées par Aguirre-Guerrero et ses collègues ont montré que ces matériaux peuvent également être utilisés comme revêtements pour protéger les structures contre les environnements agressifs. Les mortiers géopolymériques sont une méthode de revêtement efficace dans ce contexte [147]. Une étude réalisée par Zhang et al. a mis en évidence les propriétés anti-ultraviolets et anti-vieillessement des géopolymères. En effet, ces matériaux offrent divers avantages, notamment une bonne rétention d'eau, une application facile par pulvérisation, une grande durabilité, une résistance à la saleté, une haute réflectivité et une isolation thermique remarquable [148]. Il convient également de noter que ces matériaux peuvent être utilisés comme peinture compacte.

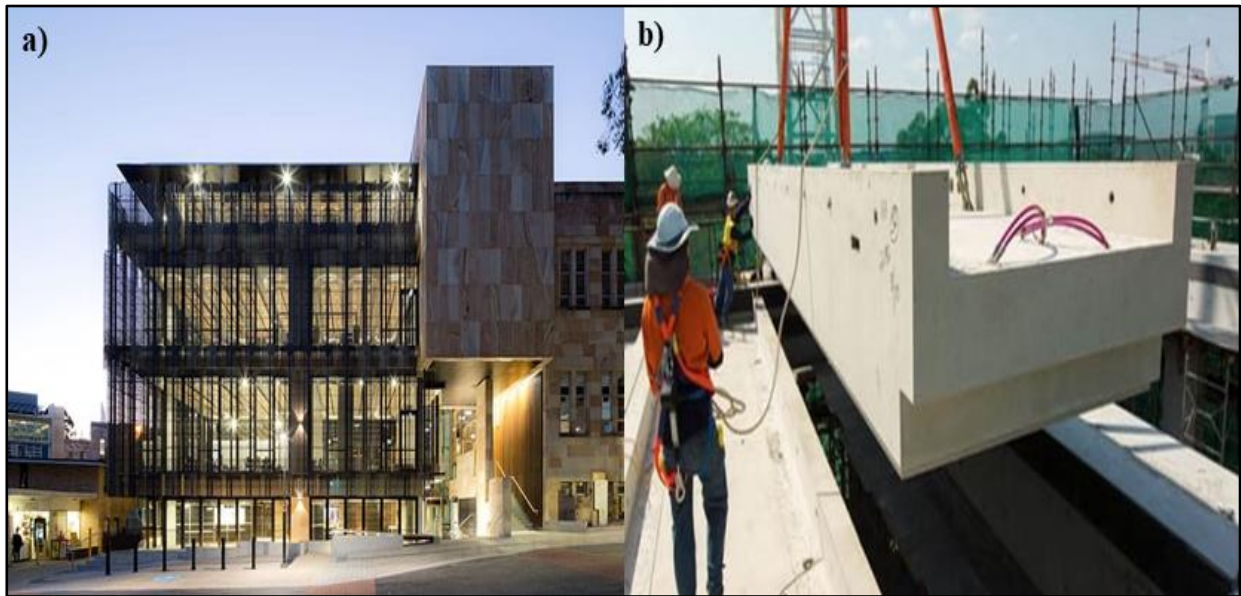
En octobre 2013, le bâtiment du Global Change Institute (GCI) de l'Université de Queensland, conçu par HASSELL en collaboration avec Bligh Tanner et Wagners, est devenu le premier bâtiment au monde à utiliser avec succès du béton géopolymère à des fins structurales (voir Figure I.15 a). Auparavant, il avait seulement été utilisé pour des sentiers pédestres, en tant que cas d'essai, par les autorités locales [8]. Le bâtiment de 4 étages, destiné à un usage public général, est constitué de trois planchers suspendus en béton géopolymère. Cette structure est composée de 33 panneaux préfabriqués (voir Figure I.15 b). Les panneaux sont réalisés en béton géopolymère à base de laitier et de cendres volantes, commercialisé sous le nom d'Earth Friendly Concrete (EFC) par Wagners [8].

### **I.1.6. Utilisation des géopolymères comme adsorbants pour le traitement des eaux**

Les géopolymères ont récemment trouvé des applications dans le traitement des eaux polluées par différents composés organiques ou inorganiques. Cette utilisation est justifiée par leurs caractéristiques distinctives, telles qu'une surface spécifique élevée, une distribution granulométrique optimale et une grande capacité d'adsorption des polluants sur leurs surfaces internes ou externes. Ces propriétés d'adsorption sont principalement dues à la structure distincte du géopolymère, qui contient une variété de composés chimiques, y compris des oxydes issus du précurseur et des groupes hydroxyles provenant de la solution alcaline, et autres [12].

Les colorants font partie des polluants organiques qui se répandent largement dans les milieux aquatiques, en raison du nombre croissant d'industries qui les rejettent sous forme de déchets liquides. Ils représentent un réel danger pour les organismes vivants et pour l'environnement en

général. De nombreuses techniques physico-chimiques ont été appliquées au traitement des milieux aqueux contaminés par des composés organiques ou inorganiques, telles que la coagulation ou la floculation, l'échange d'ions, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la précipitation chimique, les techniques électrochimiques et l'adsorption.

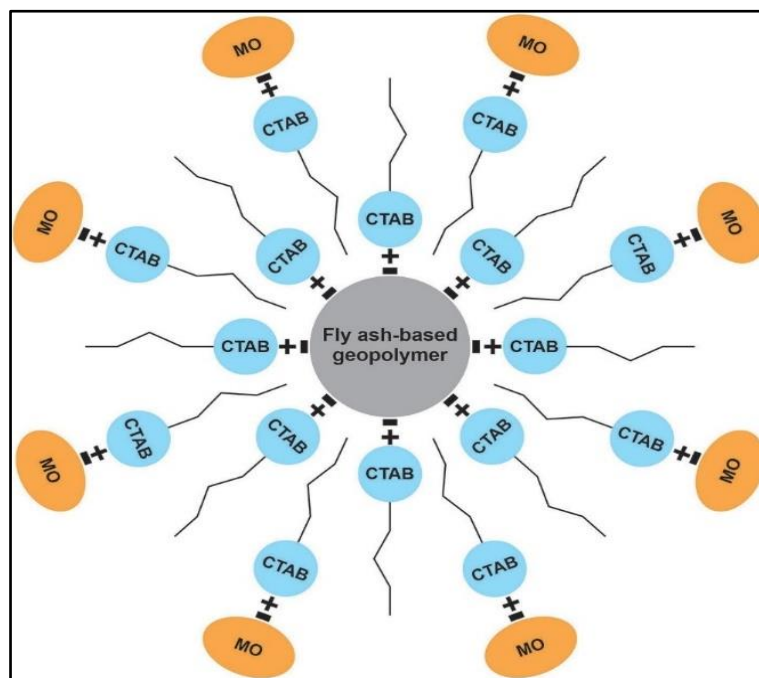


**Figure I.15.** (a) Bâtiment GCI de l'université de Queensland avec 3 étages suspendus en béton géopolymère structural, (b) Une des 33 pièces préfabriquées du plancher en béton géopolymère à base de laitier/cendres volantes [8].

L'adsorption reste la méthode la plus courante pour l'élimination des contaminants présents dans les eaux usées en raison de sa facilité d'application [12]. Il existe de nombreux types d'adsorbants utilisés dans le processus d'adsorption. Parmi eux, on trouve les géopolymères qui sont utilisés récemment pour l'élimination des colorants synthétiques en raison de leur coût abordable et de leurs nombreux avantages. Plusieurs études ont été menées sur l'application de différents géopolymères formulés à partir de divers précurseurs et paramètres de synthèse pour l'élimination des colorants synthétiques des solutions aqueuses. Par exemple, El Alouani et al [149,150], ont mené deux études sur l'utilisation de géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin pour traiter des milieux aqueux pollués par un colorant organique, les deux géopolymères ont montré une grande efficacité pour éliminer le colorant cationique bleu de méthylène. D'autre part, Irfan Khan et ses collaborateurs ont étudié l'efficacité d'un géopolymère à base de métakaolin activé par de l'acide phosphorique en tant qu'adsorbant pour traiter les milieux aqueux contaminés par un colorant organique cationique [151]. Dans une autre étude menée par Barbosa et son équipe, l'élimination du colorant violet de méthyle 10b a

été réalisée en utilisant un géopolymère mésoporeux formulé à partir du métakaolin et des cendres de balle de riz comme sources de silice et d'alumine, et de l'huile de soja comme agent de structuration de la méso-structure [13].

L'utilisation de géopolymères à base de kaolin, métakaolin ou cendres volantes pour le traitement de solutions aqueuses contaminées par des colorants organiques anioniques a fait l'objet de plusieurs études scientifiques. Par exemple, Purbasari et al. ont examiné l'adsorption du colorant anionique orange de méthylène OM en milieu aqueux par un géopolymère à base de cendres volantes modifié par le CTAB. Les résultats de cette étude ont montré que le géopolymère modifié avait une capacité d'adsorption de 19,23 mg/g du colorant OM [152]. La Figure I.16 illustre l'adsorption du colorant anionique OM sur la surface modifiée du géopolymère à base de cendres volantes [152]. Dans le même contexte, le travail d'El-Asasery et de ses collaborateurs a démontré l'efficacité d'un géopolymère à base de métakaolin et d'hydroxyde de calcium dans le traitement d'une solution aqueuse contenant le colorant anionique jaune réactif 145 [153].



**Figure I.16.** Représentation de l'adsorption du colorant anionique OM par un géopolymère modifié à base de cendres volantes [152].

## I.2. Généralités sur le processus d'adsorption des colorants en milieu aqueux

Dans cette partie, des revues de la littérature portant sur les colorants synthétiques et les techniques de traitement des eaux usées sont exposées. Les colorants sont classés en fonction de

leur structure chimique ainsi que des méthodes d'application et d'utilisation. Les procédés de traitement des eaux usées les plus répandus sont décrits avec une emphase particulière sur les procédés d'adsorption en mode batch pour le traitement des eaux usées contenant des colorants. Enfin, les facteurs affectant le processus d'adsorption des colorants sont discutés, ainsi que les bases théoriques de la cinétique, et la thermodynamique et des isothermes d'adsorption.

### **I.2.1. Généralités sur les colorants**

Les colorants et les substances colorées sont considérés comme l'un des principaux polluants de l'environnement, communément appelés "polluants visibles". On estime qu'il existe environ  $10^5$  types différents de colorants et de pigments commerciaux, avec une production mondiale dépassant les  $8 \times 10^8$  kg chaque année. Près de 12 % des colorants synthétiques sont perdus au cours des processus de fabrication et de traitement, tandis que 20 % de ces produits chimiques se retrouvent dans les eaux usées industrielles [154]. Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans divers secteurs, tels que l'industrie textile, l'impression papier, l'alimentation, l'industrie pharmaceutique, le cuir, les cosmétiques et bien d'autres. Environ 10 000 types de colorants différents sont utilisés dans l'industrie textile [155]. Les colorants azoïques, ayant des structures complexes d'origine synthétique, représentent environ 70 % des colorants utilisés dans l'industrie. L'industrie textile rejette environ 22 % de la quantité totale d'eaux usées industrielles produites dans notre pays [156]. Les résidus de colorants sont généralement rejetés dans l'environnement aquatique, avec ou sans traitement, causant une grave pollution de l'eau en raison de leur toxicité [157]. Le bleu de méthylène (BM) et le violet de cristal (CV) sont des colorants couramment présents dans les effluents industriels. Ces colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques, leur traitement nécessite une intervention immédiate par l'application de méthodes de purification efficaces, économiques et pratiques [158].

#### **I.2.1.1. Définition et historique**

Les colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, sont utilisés pour colorer les produits et les marchandises, afin de les rendre visuellement attrayants. L'utilisation de colorants naturels remonte à des périodes anciennes, remontant jusqu'à environ 2600 avant J.-C., lorsque les civilisations chinoises anciennes ont commencé à extraire des colorants à partir de ressources naturelles, notamment des plantes et des animaux [159]. En 1856, Perkins a marqué un tournant en inventant le premier colorant synthétique, ce qui a progressivement restreint l'usage des colorants naturels [160].

Au fil des années, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de créer de nouveaux colorants destinés à différents produits et matériaux. Les colorants contiennent deux composants principaux, qui sont les chromophores, et les auxochromes qui provoquent ou intensifient la couleur des chromophores en modifiant l'énergie globale du système électronique [161]. Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont présentés dans le Tableau I.3.

**Tableau I.3.** Principaux groupements chromophores et auxochromes constituant les colorants [161].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N)	Amine primaire (Amino-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ))
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons (NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H)

### I.2.1.2. Classification

Les colorants peuvent être classés selon deux méthodes. La première méthode, utilisée par les chimistes praticiens des colorants, se base sur la structure chimique du colorant, en considérant notamment la structure chromophore de la molécule du colorant. Les colorants azoïques, anthraquinoniques, etc, font partie de cette classification. La seconde méthode, adoptée par l'indice de coloration, classe les colorants en fonction de leurs modalités d'application sur le substrat. Le Tableau I.4 regroupe les différents colorants synthétiques selon ces deux types de classification [162].

### I.2.1.3. Effets sur l'écosystème et les êtres vivants

L'industrie textile est considérée comme l'une des activités industrielles les plus polluantes pour l'environnement, avec divers composés de colorants qui sont rejetés en grandes quantités sous forme de déchets liquides via les eaux usées. Les colorants libérés lors des processus textiles constituent un problème majeur pour le traitement des eaux usées [163]. Au cours du processus de coloration, la perte de colorant dans les eaux usées peut varier de 2% pour les colorants basiques à 50% pour les colorants réactifs, ce qui entraîne une grave contamination des eaux superficielles et souterraines. Les colorants sont les principaux contaminants des eaux usées,

sachant qu'une très faible dose de colorant dans l'eau (<1 ppm) est très perceptible, affectant ainsi la valeur esthétique, la clarté et la solubilité gazeuse dans l'eau. De plus, la réduction de la quantité de lumière pénétrant dans l'eau entraîne une diminution de l'activité photosynthétique, générant ainsi une insuffisance d'oxygène et perturbant ainsi les cycles biologiques des biotes aquatiques [164].

**Tableau I.4.** Principaux groupes de colorants classés selon la structure chimique et la méthode d'application [162].

Classification selon la structure chimique et/ou le chromophore	Classification selon la méthode d'application
Colorants azoïques	Colorants acides
Colorants anthraquinoniques	Colorants basiques
Colorants triphénylméthaniques	Colorants directs
Colorants phtalocyaniques	Colorants réactifs
Colorants indigoïdes	Colorants dispersés
Colorants soufrés	Colorants de cuve
	Colorants mordants
	Colorants soufrés

Les colorants présentent un risque environnemental majeur en raison de leur toxicité pour l'écosystème. Les organismes peuvent subir des effets aigus ou chroniques selon la durée d'exposition et la concentration du colorant. Les effluents de colorants ont été liés à une réduction de la croissance, à un stress métabolique et même à la mortalité des poissons. Les plantes peuvent également être affectées négativement en termes de croissance et de productivité. Cette contamination limite l'utilisation humaine de l'eau pour des activités telles que la pêche, les loisirs, l'irrigation et même la consommation [165].

Pour protéger durablement l'environnement, il est crucial de traiter les eaux usées contenant des résidus de colorants avant de les rejeter dans le milieu récepteur.

#### **I.2.1.4. Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants**

La pollution causée par les produits chimiques organiques, notamment les colorants, est l'un des problèmes environnementaux les plus graves auxquels notre planète est confrontée. Les sources de pollution de l'eau par les colorants et les pigments sont multiples, allant du tannage du cuir à l'industrie textile, en passant par le papier, le caoutchouc et la technologie alimentaire.

Les colorants contiennent une variété de composés organiques complexes et de substances toxiques, tels que les amines aromatiques ( $C_6H_5-NH_2$ ), soupçonnées d'avoir des effets cancérigènes, le phényle ( $C_6H_5-CH_2$ ) et le naphthyle ( $NO_2-OH$ ), avec un comportement environnemental inconnu. La structure chimique complexe des pigments synthétiques constituant les colorants rend leur décomposition difficile, ce qui les rend résistants aux méthodes biologiques de traitement des eaux usées [166].

Il existe différentes méthodes étudiées par des chercheurs pour éliminer les colorants dans les eaux usées, incluant des approches chimiques, physico-chimiques et biologiques telles que l'adsorption, la précipitation chimique, l'oxydation électrochimique, l'oxydation chimique, ainsi que les processus biologiques aérobie et anaérobie [167].

Le Tableau I.5 résume les diverses méthodes d'élimination des colorants polluants présents dans les eaux usées. Chaque méthode de traitement des eaux usées polluées par des colorants a ses avantages et ses inconvénients, comme le montre le Tableau I.5.

**Tableau I.5.** Avantages et désavantages de certaines méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usées [167].

Méthodes d'élimination des colorants		Avantages	Désavantages
Procédés physiques	Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible coût.</li> <li>- Aucune régénération nécessaire.</li> <li>- Les matériaux adsorbés de colorants peuvent être utilisés comme substrats dans la fermentation à l'état solide.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Certains adsorbants ont une faible surface spécifique.</li> <li>- Réactions secondaires possibles.</li> <li>- Perte d'adsorbants.</li> <li>- Les performances dépendent des caractéristiques des eaux usées.</li> </ul>
	Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Élimine tous les types de colorants.</li> <li>- Qualité élevée des effluents.</li> <li>- Facile à mettre à l'échelle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coûts d'investissement élevés.</li> <li>- Encrassement de la membrane.</li> <li>- L'effluent doit être traité.</li> </ul>
	Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Élimine les petites particules colloïdales.</li> <li>- Aucune utilisation de coagulants.</li> <li>- Faible production de boues</li> <li>- Faible coût.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas efficace pour tous les colorants.</li> </ul>
	Coagulation et précipitation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Efficace pour tous les colorants.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé.</li> <li>- Production élevée de</li> </ul>

			boues.
Procédés chimiques	Oxydation chimique avancée	- Produits finis non dangereux.	- Coût élevé.
	Oxydation électrochimique	- Aucune production de boues. - Les composés de décomposition ne sont pas dangereux. - Aucun produit chimique n'est utilisé.	- Coût élevé.
	Photo-oxydation	- Aucune production de boues.	- Libère les amines aromatiques.
	Ozonation	- Aucune production de boues. - Aucune altération du volume.	- Coût élevé. - Courte demi-vie.
	Membrane liquide supportée	- Perte minimale d'agents d'extraction. - Facile à opérer. - Faible consommation d'énergie. - Facile à mettre à l'échelle. - Faible coût.	- Une émulsification peut se produire.
	Extraction liquide-liquide	- Faible coût. - Faible consommation d'énergie. - Variété de solvants disponibles. - Facile à mettre à l'échelle.	- Une émulsification peut se produire. - Les effluents doivent être traités.
Procédés biologiques	- Respectueux de l'environnement. - Acceptation par le public. - Économiquement attractif.	- Processus lent. - Nécessite des nutriments adéquats. - Plage de température de fonctionnement étroite.	

Néanmoins, l'adsorption demeure une méthode de séparation physique très répandue en raison de ses nombreux avantages, notamment son coût modéré et sa facilité d'utilisation. Cette technique peut être mise en œuvre dans un système continu tel qu'une ("colonne") ou un dans un système fermé discontinu, également appelé ("batch"), lequel a été adopté dans le cadre cette thèse.

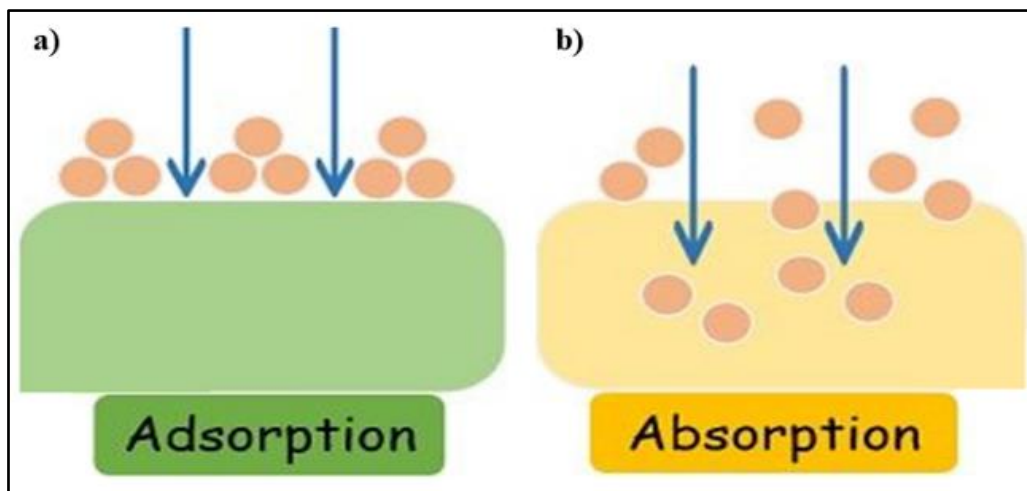
## I.2.2. Généralités sur la technique d'adsorption en système batch

### I.2.2.1. Définition de l'adsorption

Le terme "adsorption" a été introduit pour la première fois par Heinrich Kayser en 1881. C'est un processus qui élimine une substance (atomes, ions ou molécules), appelée "adsorbat", d'une

phase gazeuse, liquide ou solide dissoute en la faisant adhérer à la surface d'un matériau solide, appelé "adsorbant" [168]. De nombreuses études ont été menées sur les procédés d'adsorption, considérés comme des processus importants de séparation [169–172].

À la différence des processus d'absorption, l'adsorption est un processus de surface, comme illustré sur la Figure I.17 (a), où les atomes, les ions ou les molécules d'une substance adhèrent à la surface de l'adsorbant. L'absorption, quant à elle, est un processus qui implique l'ensemble du volume de la substance absorbante dans le corps du matériau solide, comme montré dans la Figure I.17 (b) [173].



**Figure I.17.** (a) Processus d'adsorption et (b) Processus d'absorption [173].

L'efficacité d'élimination lors d'un processus d'adsorption dépend de la sélectivité et de l'affinité. Selon le type de liaison formée entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'adsorption peut être classée en deux catégories :

- **Adsorption physique** (physisorption) : se produit lorsque l'adsorbat adhère à la surface de l'adsorbant grâce à des interactions de Van der Waals, qui sont des interactions intermoléculaires faibles. Ce type d'adsorption est rapide et réversible, car il implique la formation de liaisons faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui peuvent facilement se former et se rompre [174].
- **Adsorption chimique** (chimisorption) : se produit lorsque des molécules d'adsorbat interagissent chimiquement avec la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption est généralement lent et irréversible, car il implique la formation de liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant, et peut modifier les caractéristiques chimiques de la surface et de l'adsorbat [174].

### I.2.2.2. Mécanisme d'adsorption

Lors de l'adsorption, plusieurs étapes se produisent jusqu'à la fin du processus, comme illustré dans la Figure I.18 qui présente le mécanisme d'adsorption [175].

Le mécanisme d'adsorption comprend quatre étapes, tel qu'illustré dans la figure ci-dessus, à savoir [175] :

- **1ère étape** : Le transfert des molécules de polluant/soluté de la solution vers la couche limite de l'adsorbant.
- **2ème étape** : La diffusion de la couche limite vers la surface externe de l'adsorbant.
- **3ème étape** : Le transport de la surface externe vers les sites actifs des pores.
- **4ème étape** : L'adsorption du soluté sur la phase solide.

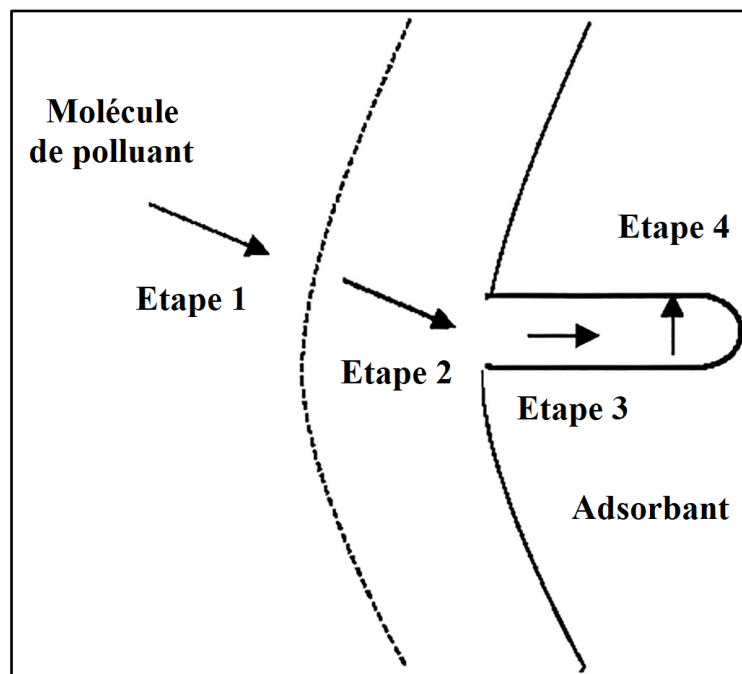


Figure I.18. Illustration du mécanisme d'adsorption [175].

### I.2.2.3. Facteurs affectant le mécanisme d'adsorption

Plusieurs facteurs physico-chimiques peuvent influencer la quantité adsorbée d'un adsorbant sur un adsorbant. Parmi ces facteurs, on trouve la surface spécifique de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant, la température, le pH, ainsi que le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant, entre autres. Les facteurs qui peuvent avoir un impact sur l'adsorption des colorants sont explicités ci-dessous :

- **Concentration initiale d'adsorbat** : La concentration initiale d'un polluant, comme un colorant, est un paramètre crucial dans le processus d'adsorption. En effet, une quantité fixe de matériau adsorbant ne peut éliminer qu'une quantité limitée de polluant. Par conséquent, à mesure que la concentration initiale du colorant augmente, l'efficacité d'élimination diminue généralement. Cela s'explique par le fait que, à faible concentration, des sites actifs sont disponibles sur la surface de l'adsorbant pour adsorber les molécules du colorant. En revanche, lorsque la concentration initiale de colorant est élevée, ces sites actifs ne suffisent pas à éliminer toutes les molécules du colorant présentes. Toutefois, il convient de noter que la quantité réelle du colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant augmente effectivement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Cette augmentation est due à la force motrice accrue du transfert de masse à une concentration initiale élevée du colorant [176].
- **Dose de l'adsorbant** : La dose de l'adsorbant est un autre paramètre important dans le processus d'adsorption car elle détermine la capacité de l'adsorbant à éliminer un polluant pour une quantité donnée d'adsorbant dans n'importe quelle condition de fonctionnement. L'effet de la quantité d'adsorbant sur le processus d'adsorption peut être évalué en préparant une solution adsorbant-adsorbat avec différentes quantités d'adsorbants ajoutées à une concentration initiale fixe de colorant et à un pH initial fixe de la solution, puis en agitant la solution jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. En augmentant la dose d'adsorbant, le pourcentage d'élimination du colorant augmente également. Au début, cette augmentation est rapide, mais elle ralentit au fur et à mesure que la masse augmente. Ce phénomène s'explique par le fait que, lorsque la quantité d'adsorbant est élevée, il se produit une adsorption superficielle très rapide sur la surface de l'adsorbant induisant une concentration de soluté plus faible dans la solution par rapport à des doses d'adsorbant est plus faibles. Ainsi, en augmentant la dose d'adsorbant, la quantité de colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant est réduite [177].
- **pH initial** : Le pH initial est un facteur essentiel dans le processus d'adsorption, en particulier pour les colorants. En effet, le pH d'une solution aqueuse contrôle la magnitude des charges électrostatiques portées par les molécules de colorant ionisées. Ainsi, dans une solution à pH faible, le pourcentage d'élimination diminue pour les colorants cationiques et augmente pour les colorants anioniques. À l'inverse, un pH

élevé entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination pour les colorants cationiques et une diminution pour les colorants anioniques [176]. L'adsorption réduite à pH acide pour les colorants cationiques est due à la présence d'ions  $H^+$  en compétition avec les cations du polluant pour les sites d'adsorption. En revanche, à un pH plus élevé, les groupes fonctionnels acides à la surface de l'adsorbant peuvent être ionisés, ce qui améliore l'adsorption des cations chargés positivement par attraction électrostatique. En ce qui concerne les colorants anioniques, un pH plus faible entraîne une meilleure adsorption, car la surface de l'adsorbant chargée positivement peut adsorber les colorants anioniques chargés négativement [178].

- **Température** : Normalement, l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'adsorption en raison de l'augmentation de l'énergie des molécules adsorbées, les rendant plus susceptibles de se désorber de la surface de l'adsorbant. Cependant, dans certains cas, une baisse de la capacité d'adsorption peut être observée à des températures élevées, en raison de la désorption des molécules du colorant [179].
- **Temps de contact** : L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants peut être étudié en préparant une solution contenant à la fois l'adsorbant et l'adsorbat, avec une dose fixe d'adsorbant et une concentration initiale constante du colorant. Cette solution est ensuite agitée pendant différents intervalles de temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, caractérisé par un taux d'élimination constant. En général, le taux d'élimination du colorant augmente avec le temps de contact jusqu'à un certain point. Une augmentation supplémentaire du temps de contact n'augmente pas l'adsorption en raison du dépôt des colorants sur les sites d'adsorption disponibles sur le matériau adsorbant. À ce stade, la quantité de colorant désorbée de l'adsorbant est dans un état d'équilibre dynamique avec la quantité de colorant adsorbée sur l'adsorbant. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est appelé temps d'équilibre, et la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre reflète la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant dans ces conditions de fonctionnement [180].

#### **1.2.2.4. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont essentielles pour comprendre comment l'adsorbant interagit avec l'adsorbat et pour évaluer la capacité d'adsorption. Elles jouent un rôle clé dans la compréhension des mécanismes d'adsorption. Les isothermes sont généralement utilisées pour

décrire l'adsorption. Elles représentent la quantité d'adsorbant sur l'adsorbant en fonction de sa pression pour un gaz ou de sa concentration pour un liquide, à une température constante [181].

La quantité adsorbée est souvent normalisée par la masse d'adsorbant afin de permettre la comparaison de différents matériaux. Cette quantité est calculée à l'aide de la relation suivante [182] :

$$q_a = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{I.5})$$

Où,  $q_a$  : la quantité de l'adsorbant adsorbée par gramme de l'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;  $C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $C_e$  : la concentration de l'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  $m$  : la masse de l'adsorbant en gramme (g) ;  $V$  : le volume de la solution de l'adsorbant (L).

Il existe trois modèles d'isothermes d'adsorption communément utilisés pour décrire ce phénomène, à savoir l'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

#### a) Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir repose sur l'hypothèse que les molécules d'adsorbant se disposent en monocouche à la surface de l'adsorbant. Selon ce modèle, les molécules adsorbées sont indépendantes les unes des autres et ne présentent pas d'interactions mutuelles. L'adsorption se produit sur des sites homogènes situés à la surface de l'adsorbant. La saturation se produit lorsque toutes les molécules d'adsorbant sont liées à un site d'adsorption et qu'aucun autre site n'est disponible pour une adsorption supplémentaire [183].

L'isotherme de Langmuir est largement utilisée pour décrire la réaction d'adsorption entre  $q_e$  et  $C_e$  et peut être représentée par l'équation non linéaire I.6 ci-dessous :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.6})$$

Où,  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) sont les constantes de Langmuir liées à la capacité maximale de l'adsorbant et à l'énergie d'adsorption respectivement. Ce modèle est l'isotherme d'adsorption le plus largement appliqué et permet de modéliser une variété de données expérimentales.

#### b) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Langmuir ne prend en compte que l'adsorption homogène, contrairement à l'isotherme de Freundlich qui est applicable aux réactions d'adsorption hétérogènes et qui

implique la formation de multicouches [183]. Cette dernière peut être représentée par l'équation non linéaire I.7, comme indiquée ci-dessous :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.7})$$

Où  $k_f$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.  $K$  est une mesure de la quantité d'adsorption et  $n$  indique le degré de non-linéarité.

### c) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé [184]. Le modèle de Temkin est plus particulièrement utilisé pour la détermination de la variation d'énergie d'adsorption adsorbant-adsorbé.

Le modèle associé est représenté par l'équation non linéaire I.8 qui s'écrit comme suit :

$$q_e = B_T (\ln K_T C_e) \quad (\text{I.8})$$

Où  $B_T = \frac{RT}{b}$ ,  $B_T$  est la constante de Temkin liée à la chaleur de sorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;  $K_T$  est la constante isothermique de Temkin ( $\text{L.g}^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue (K).

### 1.2.2.5. Cinétique d'adsorption

Les processus d'adsorption sont définis par leur comportement cinétique et d'équilibre. La vitesse de fixation de l'adsorbé et la cinétique du processus dépendent du transport de l'adsorbé à l'interface solide-solution (adsorbant) ainsi que de la vitesse de l'interaction physico-chimique à la surface de l'adsorbant [185].

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante car elle fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption. En outre, la cinétique d'adsorption peut influencer ou même contrôler la conception d'un système d'adsorption pour le traitement des eaux [185].

Plusieurs modèles mathématiques ont été étudiés pour décrire la cinétique des processus d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés sont l'équation de pseudo-premier ordre et l'équation de pseudo-second ordre. Ces modèles sont d'une grande importance pour modéliser

les processus d'adsorption et sont considérés comme des outils essentiels pour étudier la cinétique des réactions chimiques en solution [185].

**a) Modèle cinétique de pseudo premier ordre**

L'équation de Lagergren, une équation non linéaire de type pseudo-premier ordre, peut être utilisée pour déterminer la constante de vitesse d'adsorption de l'adsorbant présent dans l'effluent sur l'adsorbant [184]. Cette équation (I.9) se présente sous la forme suivante [182]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{I.9})$$

Où  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) est la quantité de colorant adsorbé au temps  $t$  (min) et  $K_1$  est la constante de vitesse de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

**b) Modèle cinétique de pseudo second ordre**

Le modèle pseudo-second ordre suggère que l'adsorption dépend à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbant, et implique un processus de chimisorption. Cette réaction chimique peut être le facteur limitant de la vitesse d'adsorption, car elle nécessite des forces de valence via le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant [184].

La cinétique de pseudo second ordre peut être exprimée sous une forme non linéaire (Equation I.10) via une loi de second ordre intercalée suivante [182]:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{I.10})$$

Où  $K_2$  est la constante de vitesse de pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

### **I.2.2.6. Thermodynamique de l'adsorption**

Afin de vérifier les mécanismes d'adsorption possibles, la thermodynamique d'adsorption a été étudiée à différentes températures en utilisant l'équilibre thermodynamique. Les données thermodynamiques expérimentales obtenues à l'équilibre sont analysées en utilisant plusieurs paramètres, tels que le coefficient de distribution ( $K_d$ ), l'énergie libre de Gibbs et l'équation thermodynamique de Van't Hoff [182,184]. Ces paramètres sont représentés respectivement par les équations I.11, I.12 et I.13 suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.11})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{I.12})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.13})$$

Où  $K_d$  est la constante thermodynamique de distribution ;  $\Delta G^\circ$  : énergie libre de Gibb standard ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  $\Delta H^\circ$  : variation d'enthalpie standard ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $\Delta S^\circ$  : variation d'entropie standard ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  : température absolue (K) et  $R$  : constante molaire des gaz ( $8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  supérieures à  $40\text{ kJ/mol}$  indiquent une chimisorption qui implique une forte coordination électrostatique des molécules adsorbées par les sites actifs. D'autre part, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  permettent de déterminer la favorabilité et la spontanéité de l'adsorption. Le paramètre  $\Delta S^\circ$  donne des informations sur le niveau de désordre de la surface adsorbante lors des interactions adsorbant-adsorbat. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont obtenues en traçant un graphique à partir de l'équation I.13 ( $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ ) [186].

### I.3. Généralités sur les plans d'expériences

#### I.3.1. Introduction et définition

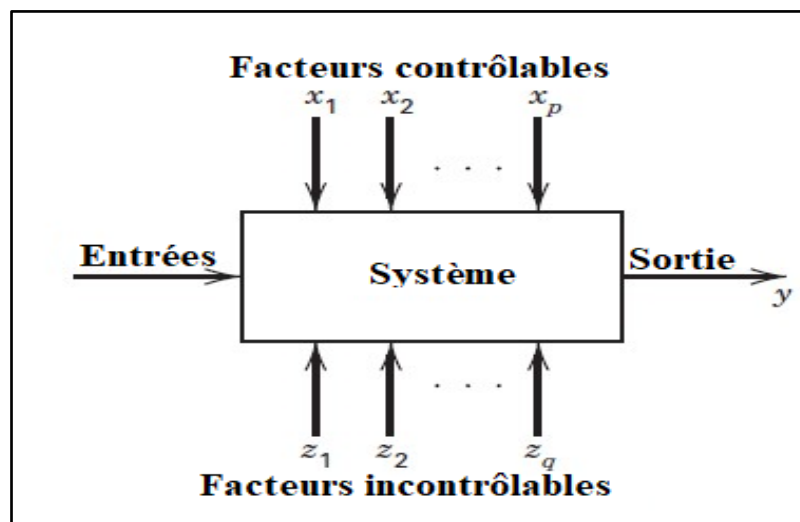
La méthode des plans d'expériences est devenue une pratique courante pour optimiser les méthodes analytiques ces dernières années. Les avantages de cette approche sont nombreux, notamment la possibilité de réduire considérablement le nombre d'expériences nécessaires, ce qui permet d'économiser des matériaux et de gagner du temps en laboratoire [187]. Cette méthode s'avère particulièrement efficace dans divers domaines de la science et de l'ingénierie. De nombreuses études ont été menées pour confirmer son efficacité, notamment dans les sciences physiques et chimiques, et les résultats obtenus ont été publiés dans la littérature scientifique [187].

Le plan d'expériences (PE) est une technique puissante pour améliorer la qualité d'un produit ou d'un processus. Elle permet également de réduire la variabilité des mesures de performance autour du niveau ciblé de manière efficace et efficiente. Cette approche permet d'explorer, de comprendre et d'établir la relation de cause à effet entre les paramètres du système et leurs mesures de performance de manière efficace et efficiente [188].

L'exécution d'une expérience consiste à modifier délibérément les paramètres qui sont connus ou supposés avoir un effet sur la performance d'un processus étudié. Cette modification permet d'obtenir, d'étendre ou de vérifier les connaissances relatives à la performance des dits paramètres. Le plan d'expérience (PE) a été développé dans les années 20 par Sir R. A. Fisher à la station agricole de Rothamsted en Angleterre. Cette méthode a représenté un changement

majeur par rapport à la méthode scientifique précédente, qui consistait à faire varier un seul paramètre à la fois. Le PE permet l'examen simultané de plusieurs paramètres pour évaluer leurs effets d'interaction de manière rentable [188].

Le plan d'expérience (PE) a connu une évolution remarquable en termes de conception et d'analyse des données, permettant son application à tous les types de systèmes de type boîte noire, tels qu'illustré dans la Figure I.19. L'objectif principal du PE est d'optimiser les éléments de sortie (réponses) en ajustant les éléments d'entrée (facteurs). Les facteurs d'entrée sont appelés "facteurs contrôlables" dans la bibliographie, mais il est possible qu'il y ait des facteurs qui ne peuvent pas être contrôlés, appelés "facteurs de bruit" [188].



**Figure I.19.** Schéma général d'un processus ou système expérimental spécifique [188].

La section suivante offre une vue d'ensemble de la définition des termes liés au PE. Ensuite, elle présente les principaux types de PE et explique la méthodologie d'analyse statistique et d'optimisation des données expérimentales utilisée. Enfin, les programmes adoptés à cette fin sont mentionnés.

### **I.3.2. Procédure méthodologique d'un plan d'expériences**

Il est important de suivre une planification expérimentale précise pour tout système expérimental, qui peut prendre la forme d'un plan ou d'un protocole expérimental. Cette approche garantit l'obtention de résultats fiables et de qualité. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de suivre les différentes étapes de la procédure méthodologique d'un plan d'expérience, qui seront détaillées ci-dessous [189].

### **I.3.2.1. Définition des objectifs**

La planification d'une expérience commence par une réflexion approfondie sur ses objectifs. Ces derniers sont mieux déterminés par une discussion en équipe et doivent être mis par écrit, y compris les "non-dits". La hiérarchisation des objectifs permet de décider de la direction à prendre pour la sélection des facteurs, des réponses et du plan particulier [190].

### **I.3.2.2. Définition des variables du processus**

Les variables d'un processus comprennent à la fois les entrées et les sorties, c'est-à-dire les facteurs et les réponses. Pour la sélection de ces variables qui contrôlent le déroulement de l'expérience, il faut répondre aux conditions suivantes :

- Inclure tous les facteurs importants en sélectionnant les fonctionnalités et les interactions à examiner, sur la base d'un jugement technique ;
- Définir les facteurs qui sont susceptibles d'affecter la réponse ;
- Vérifier les paramètres des facteurs pour éviter les combinaisons peu pratiques ou impossibles ;
- Recenser les interactions pouvant être examinées et séparer les paramètres importants des paramètres de bruit ;
- Définir le domaine d'étude correspondant à chaque facteur et inclure toutes les réponses pertinentes ;
- Éviter d'utiliser uniquement les réponses qui combinent deux ou plusieurs mesures du processus [190].

### **I.3.2.3. Suggestion d'une modélisation**

Le choix du modèle adéquat dépend de sa pertinence par rapport à la situation étudiée. Ce modèle doit remplir les critères suivants :

- Représenter correctement la réponse expérimentale analysée dans le domaine expérimental concerné.
- Avoir l'aptitude d'estimer une qualité acceptable de la valeur de réponse analysée [190].

### **I.3.2.4. Estimation des coefficients de modélisation**

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être estimée avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt [190].

### **I.3.2.5. Validation du modèle proposé**

La validation d'un modèle peut donner lieu à deux situations :

- Le cas où le modèle proposé est validé, de sorte qu'il décrit correctement le processus étudié dans le domaine expérimental et remplit les objectifs. Il est validé et peut être utilisé pour prédire la réponse à n'importe quel point du domaine expérimental ;
- Le cas où le modèle proposé n'a pas été validé, il est inutilisable et il est nécessaire de rechercher un autre modèle mieux adapté [190].

### **I.3.2.6. Exécution et suivi**

La dernière étape du processus comprend l'exécution et le suivi, et implique :

- La capacité à déterminer la valeur de la réponse en tout point du domaine expérimental;
- La capacité à prévoir les résultats de la composition optimale du processus ou du produit en utilisant le modèle établi [190].

## **I.3.3. Types de plans d'expériences usuels**

Selon l'objectif visé par l'expérimentateur, les différents plans d'expérience peuvent être classés en trois catégories principales :

- Les plans de criblage (ou screening) ;
- Les plans de surface de réponse ;
- Les plans de mélanges.

### **I.3.3.1. Plans de criblage des facteurs**

Les plans de criblage permettent de déterminer, parmi un ensemble initial de facteurs, les éléments influents sur la réponse étudiée. Ce type de plan permet d'étudier de nombreux facteurs en utilisant peu d'expériences. Les polynômes d'ordre 1 sont les modèles mathématiques principaux utilisés dans ces plans.

Tous les facteurs fournis par l'expérimentateur ne sont pas forcément influents sur la réponse. Cependant, grâce au criblage des facteurs, il est possible de distinguer, parmi une série de facteurs potentiellement influents, ceux qui sont véritablement pertinents pour le domaine d'étude défini [191,192].

Parmi les plans d'expériences couramment utilisés pour le criblage des facteurs, on peut citer :

- Les plans factoriels complets ;
- Les plans factoriels fractionnaires ;
- Les plans de Plackett-Burman ;
- Les plans de Taguchi.

En somme, ces plans de criblage constituent une méthode efficace pour identifier les facteurs pertinents et minimiser les ressources nécessaires à la réalisation des expériences.

### **I.3.3.2. Plans de surface de réponse**

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) est un moyen efficace pour réaliser des opérations d'optimisation. Elle consiste à quantifier les variations de la fonction de réponse en fonction des facteurs qui ont une forte influence.

Afin d'optimiser une réponse ou de trouver un compromis entre plusieurs réponses, il est nécessaire d'ajuster les facteurs à l'intérieur du domaine expérimental pour répondre de manière optimale aux besoins exprimés concernant la réponse. Les plans de surfaces de réponse de second ordre permettent d'établir des modèles mathématiques du deuxième ordre appliqués à des variables continues.

La MSR doit être considérée comme un ensemble d'outils qui facilite la compréhension et l'exploitation des facteurs qui ont une influence sur la fonction de réponse étudiée. Elle permet une utilisation plus simple et plus large [193–195].

Cette méthodologie vise à atteindre les objectifs suivants :

- Définir les modalités optimales de fonctionnement d'un processus ou d'un système expérimental.
- Déterminer une zone de l'espace factoriel où les performances de fonctionnement, ou réponses, sont conformes.
- Créer un modèle et analyser un système dont la réponse est affectée par plusieurs variables. Cette analyse permet d'établir une relation mathématique, ou équation de la surface de réponse, entre la variable dépendante, ou réponse, et les variables indépendantes, ou facteurs, qui sont généralement inconnus.

### a) Plans composites centrés

Les plans composites sont particulièrement adaptés à la méthodologie des surfaces de réponse et permettent une analyse méthodique efficace. Ces plans permettent l'étude de modèles quadratiques dans la plupart des situations non linéaires.

L'étude par plans composites commence avec un plan factoriel complet ou fractionnaire, et est complétée par des points situés au centre pour tester la validité du modèle (termes de premier ordre et d'interaction). Si les tests de validation sont concluants (c'est-à-dire si la réponse observée au point central du domaine correspond statistiquement à celle calculée à ce point), l'étude est généralement terminée. En revanche, si les tests sont négatifs, des tests supplémentaires sont effectués pour définir un modèle du deuxième ordre.

Les tests supplémentaires consistent en des points expérimentaux situés aux pôles des coordonnées et en de nouveaux points centraux. Les points situés aux pôles des coordonnées sont appelés "points étoiles" [196].

Les plans composites centrés se composent de trois sections distinctes (voir Figure I.20), ce qui facilite une approche par étapes :

- La première section est le plan factoriel. Ce plan est constitué d'un plan fractionnaire ou factoriel complet avec deux niveaux par facteur. Les points d'expérimentation sont situés aux sommets du domaine d'étude (points A, B, C et D).
- La deuxième section est le plan en étoile. Les points de ce plan se trouvent sur les axes et sont généralement tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude (points F, G, H et I).
- La troisième section est constituée des points au centre du domaine d'étude. Il est recommandé d'avoir des points d'expérimentation situés au centre du domaine d'étude (pour les plans factoriels et en étoile) notés 0 et répétés plusieurs fois ( $n_0$ ), afin d'estimer la variance de répétabilité (le point E) [189].

### b) Plans de Box-Behnken

En 1960, Box et Behnken [197] ont développé des plans pour créer des modèles du second degré. Ces plans ont l'avantage d'utiliser des facteurs à trois niveaux (-1, 0, +1) et d'être facilement mis en œuvre. Ils sont également séquentiels, ce qui permet de commencer l'étude avec un sous-ensemble de facteurs et d'ajouter de nouveaux facteurs par la suite sans perdre les résultats des essais précédents.

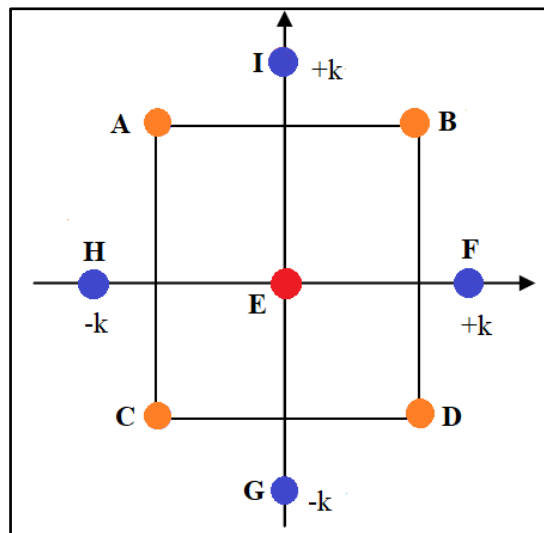


Figure I.20. Plan composite centré à deux facteurs [189].

Le plan de Box-Behnken utilise un cube pour trois facteurs et un hypercube à quatre dimensions pour quatre facteurs (Figure I.21). Les points d'expérimentation sont placés au milieu des arêtes, des faces ou des cubes plutôt qu'aux sommets, créant ainsi une répartition égale des points expérimentaux autour du centre de l'espace d'étude. L'espace d'étude peut être représenté par une sphère ou une hypersphère. Des points supplémentaires sont ajoutés au centre de l'espace d'étude [196].

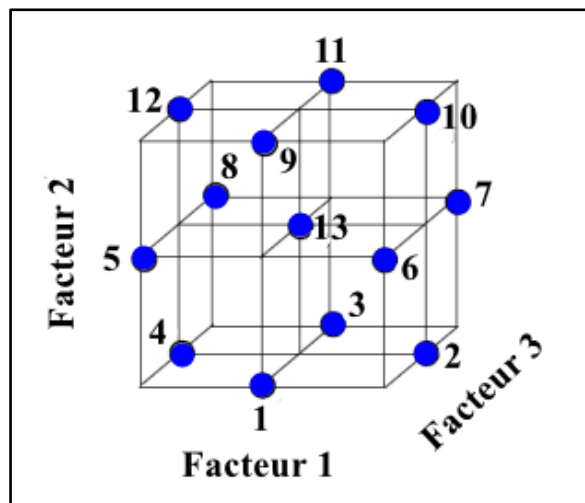


Figure I.21. Plan de Box-Behnken à trois facteurs [189].

### I.3.3.3. Plans de mélanges

#### a) Généralités

Un mélange est le résultat de la combinaison de deux ou plusieurs constituants différents, selon des proportions spécifiques. Les proportions des constituants (facteurs) sont les principaux déterminants de la réponse souhaitée du mélange. Pour étudier les mélanges, il est important de

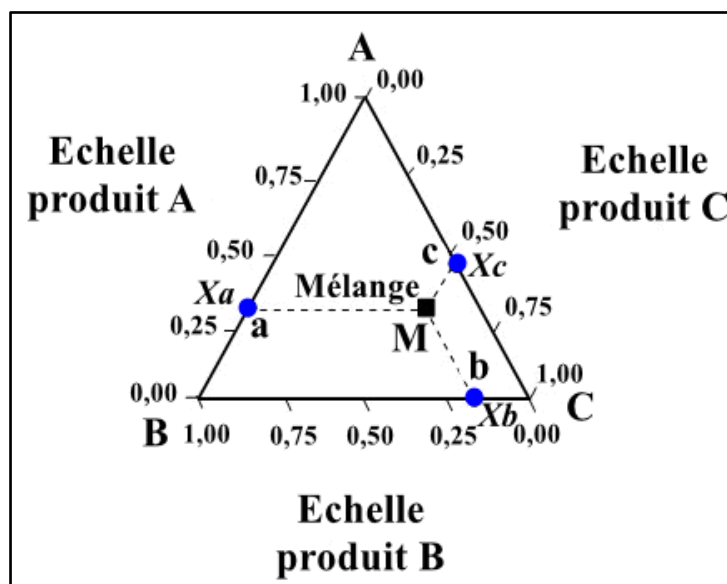
considérer les proportions volumiques ( $X_i$ ) de chaque constituant (i) dans la formulation, car ces facteurs ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, la somme des facteurs est toujours égale à l'unité, ce qui est traduit par l'expression mathématique suivante :

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad (\text{I.14})$$

Cette relation est appelée la contrainte fondamentale des mélanges, qui limite le domaine expérimental. Les plans de mélanges ont des représentations géométriques différentes des plans d'expériences classiques, ce qui modifie également les modèles mathématiques correspondants [196].

### b) Représentation des mélanges à trois constituants (diagramme ternaire)

Il est possible de représenter les mélanges ternaires à l'aide d'un triangle équilatéral. Cette représentation graphique permet de visualiser les proportions des trois constituants qui le composent. Les sommets du triangle équilatéral représentent les produits purs, tandis que les côtés du triangle représentent les mélanges binaires. Par exemple, le côté gauche du triangle AB (voir Figure I.22) représente les différentes compositions possibles de mélanges entre les produits A et B, excluant le produit C. Ainsi, le côté AB est gradué pour le produit A, avec le point 1 situé à A et le point 0 situé à B, représentant l'échelle du produit A. Le côté BC est gradué pour le produit B, avec le point 1 situé à B et le point 0 situé à C, représentant l'échelle du produit B. Enfin, le côté CA est gradué pour le produit C, avec le point 1 situé à C et le point 0 situé à A, représentant l'échelle du produit C [196].



**Figure I.22.** Représentation des mélanges à trois constituants par un triangle équilatéral [196].

Dans un triangle équilatéral, un mélange ternaire peut être représenté par un point (M) à l'intérieur du triangle. Les proportions de chaque constituant dans le mélange sont indiquées sur les côtés du triangle. Pour déterminer la proportion de produit A dans le mélange, il suffit de projeter le point M sur l'échelle de A (côté AB) parallèlement à l'échelle de B (côté BC). Pour connaître la proportion de produit B dans le mélange, il faut projeter le point M sur l'échelle de B (côté BC) parallèlement à l'échelle de C (côté AC). Enfin, pour connaître la proportion de produit C dans le mélange, il faut projeter le point M sur l'échelle de C (côté AC) parallèlement à l'échelle de A (côté AB) [196].

Dans un mélange, la proportion de chaque constituant est représentée par une variable spécifique :  $M_b$ ,  $M_c$  et  $M_a$ , qui correspondent respectivement aux teneurs en A, B et C. Pour respecter la propriété géométrique d'un triangle équilatéral, la somme des teneurs en A, B et C doit être égale à 1, ce qui est exprimé par l'équation suivante :

$$M_a + M_b + M_c = A_c + B_a + C_b = AB = AC = BC = 1 \quad (\text{I.15})$$

Cette équation garantit que les proportions des constituants respectent cette contrainte fondamentale des mélanges [196].

### c) Types de plans de mélanges ternaires

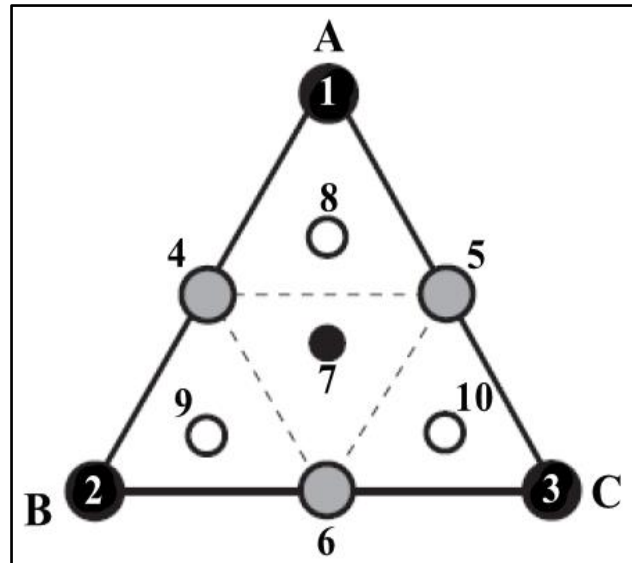
Les plans de mélanges sont utilisés pour déterminer la meilleure composition d'un mélange de produits. Les plans classiques supposent que les produits purs ont les propriétés désirées et ne sont soumis à aucune contrainte. Il existe différents types de plans de mélanges classés selon la position des points représentant les compositions. Parmi eux :

- Les plans de mélanges en réseaux ont été définis par Scheffé (1958-1965) [198];
- Les plans de mélanges centrés [196] ;
- Les plans de mélanges centrés augmentés [196].

Les plans de mélanges centrés augmentés sont une extension des plans de mélanges centrés. Ils consistent à ajouter les centres de gravité des simplex unitaires. Par exemple, pour un plan de mélanges centré pour trois composants, il y aurait quatre simplex unitaires comme illustré dans la Figure I.23.

Ces plans sont également appelés "Augmented Simplex-centroid designs" dans la littérature anglo-saxonne. Dans ce type de plan, le centre de gravité d'un des simplex unitaires est déjà représenté par un point (numéro 7 en noir). Pour compléter le plan de mélanges centrés

augmentés, il est nécessaire d'ajouter trois points supplémentaires (numéros 8, 9 et 10 en blanc) au centre des trois autres simplex unitaires restants [190].



**Figure I.23.** Un plan de mélange simplex centroïde augmenté (Augmented Simplex-centroid designs) incluant des produits purs, des mélanges 50-50, des mélanges équi-proportionnels de trois produits et des mélanges de centres de gravité des simplex unitaires [190].

#### d) Modélisation mathématique utilisée

Différents modèles mathématiques peuvent être utilisés pour représenter les variations d'une réponse en fonction de la composition d'un mélange, tels que les modèles linéaires, quadratiques et spéciaux cubiques. Le réseau Scheffé (k,n) propose une méthode pour élaborer un modèle polynomial de degré n avec k constituants en choisissant les teneurs en  $X_i$  du mélange selon une série spécifique  $(0, 1/n, 2/n, \dots, n/n)$ . Cette approche permet d'obtenir autant de mélanges différents que de coefficients à déterminer dans le modèle polynomial. Pour un mélange de trois constituants, il est possible d'utiliser trois types de modèles différents :

- Le modèle linéaire est représenté par l'expression mathématique :

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad (\text{I.16})$$

- Le modèle de degré 2, appelé modèle quadratique, est défini par l'équation :

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (\text{I.17})$$

- Le modèle spécial cubique est de degré 3 et peut être exprimé de manière générale selon l'équation :

$$Y = b_mX_m + b_{ij}X_iX_j + b_{ijh}X_iX_jX_h (i < j < h) \quad (\text{I.18})$$

La valeur de  $m$  est autorisée à changer de façon libre et est comprise entre 1 et  $k$ .

Pour  $k = 3$ , comme dans notre cas, on peut appliquer l'équation (I.19) :

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{I.19})$$

Pour établir les valeurs des sept facteurs, il est nécessaire dans de ce cas de réaliser sept mélanges, chacun pris aux sommets, aux points médians des arrêtes, ainsi qu'au barycentre du domaine expérimental [196].

### I.3.4. Analyse statistique des données expérimentales

Dans le cadre de l'étude statistique appliquée aux plans d'expériences, nous effectuons une analyse de régression linéaire multiple (RLM) afin d'expliquer une variable aléatoire quantitative  $Y$  en fonction de  $p$  variables explicatives  $X_1, X_2, \dots, X_p$ .

#### I.3.4.1. Proposition du modèle

En présence d'un échantillon de  $n$  observations de la variable  $\{Y_i\}_i^n$ , soumise à l'influence de  $p$  variables indépendantes  $X_1, X_2, \dots, X_p$ , le modèle de RLM s'écrit selon l'équation suivante :

$$Y = \alpha_0 + \alpha_iX_i + \alpha_{ij}X_iX_j + \alpha_{ii}X_i^2 + \varepsilon_i \quad (\text{I.20})$$

Où  $\alpha_i$  représente le terme de l'effet principal,  $\alpha_{ij}$  le terme de l'effet d'interaction,  $\alpha_{ii}$  le terme quadratique et  $\varepsilon_i$  le terme d'erreur qui doit respecter un ensemble d'hypothèses pour être utilisé dans une analyse statistique valide. Ces hypothèses incluent  $E[\varepsilon_i] = 0$ ,  $V[\varepsilon_i] = \sigma^2$  et  $Cov[\varepsilon_i, \varepsilon_j] = 0$  si  $i \neq j$ .

L'expression mathématique (I.20) peut également être représentée sous forme matricielle, comme suit :

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad (\text{I.21})$$

Il y a donc l'égalité :

$$Y = X\alpha + \varepsilon \quad (\text{I.22})$$

La matrice  $X$ , qui est une matrice déterministe, est fréquemment désignée sous le nom de matrice de design.

### I.3.4.2. Estimation des coefficients du modèle

Pour estimer les paramètres du modèle, on utilise souvent la méthode des moindres carrés. Son but est de trouver les coefficients qui permettent de résoudre au mieux le système d'équations du modèle, en minimisant la somme des carrés des écarts entre les données observées et les valeurs prédites. Cette méthode peut être représentée sous forme matricielle par l'équation :

$$\|\varepsilon^2\| = \|y - X \cdot \hat{\alpha}\|^2 \quad (\text{I.23})$$

Soit au minimum

$$\text{Notamment :} \quad \frac{\partial \varepsilon^t \varepsilon}{\partial \hat{\alpha}} = 0 \quad (\text{I.24})$$

Il est possible d'exprimer la fonction que l'on cherche à minimiser sur  $\alpha$  en utilisant l'équation de la forme suivante :

$$\|y - X \cdot \hat{\alpha}\|^2 = (y - X\hat{\alpha})^t (y - X\hat{\alpha}) = y^t y - 2\alpha^t X^t y + \alpha^t X^t X \hat{\alpha} \quad (\text{I.25})$$

En dérivant matriciellement la dernière équation, on peut obtenir les "équations normales" dont la solution correspond à un minimum, comme exprimé dans l'équation (Eq. 26) :

$$(X^t X) \cdot \hat{\alpha} = X^t \cdot y \quad (\text{I.26})$$

Sous l'hypothèse supplémentaire que la matrice  $X^t X$  est inversible, l'équation ci-dessous permet de déterminer l'estimation des paramètres  $\alpha$ .

$$\hat{\alpha} = (X^t X)^{-1} \cdot (X^t y) \quad (\text{I.27})$$

### I.3.4.3. Variance dans la régression : Analyse de variance

L'analyse de variance est un outil qui permet de déterminer le niveau de significativité d'un coefficient ou d'un ensemble de coefficients dans un modèle de régression. Pour y parvenir, on compare la variation d'un facteur ou d'un ensemble de facteurs dans le modèle avec la variance résiduelle. Si un facteur n'est pas inclus dans le modèle, son effet sera inclus dans la variance résiduelle. Le test de Fisher permet de tester l'hypothèse globale  $H_0 : \beta_1 = \dots = \beta_p = 0$  pour un risque  $\alpha$  de 5%. Cette analyse de variance implique la décomposition de la dispersion totale ( $SCE_T$ ) en deux parties distinctes : la dispersion expliquée par le modèle de régression ( $SCE_{Reg}$ ) et la dispersion résiduelle ( $SCE_{Res}$ ).

$$\|Y - \bar{Y}\|_2^2 = \|\hat{Y} - \bar{Y}\|_2^2 + \|Y - \hat{Y}\|_2^2$$

$$SCE_T = SCE_{Reg} + SCE_{Res} \quad (I.28)$$

Il est fréquent d'utiliser un tableau, tel que le Tableau I.6, pour présenter les résultats de l'analyse de variance de la régression.

**Tableau I.6.** Tableau d'analyse de variance adapté pour la régression multiple : présentation générale.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	Rapport F
Régression	$SCE_{Reg}$	P	$CM_{Reg}$	$CM_{Reg}/CM_{Res}$
Résidus	$SCE_{Res}$	n-1-p	$CM_{Res}$	
Total	n-1			

Pour tester une hypothèse sous  $H_0$ , on peut utiliser une statistique  $F = CM_{Reg}/CM_{Res}$ , qui suit une distribution de Fisher avec p et n-p-1 degrés de liberté.

#### I.3.4.4. Coefficient de détermination ( $R^2$ )

Le coefficient de détermination  $R^2$  permet de mesurer la qualité de l'ajustement d'un modèle et l'adéquation de ce dernier aux données. Il représente la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle. La relation (I.29) donne la formule de calcul de ce coefficient.

$$R^2 = \frac{SCE_{Reg}}{SCE_T} \quad (I.29)$$

Le rapport  $R^2$ , compris entre 0 et 1 selon la formule, est un indicateur de la qualité de l'ajustement d'un modèle et de son pouvoir prédictif. Une valeur proche de 1 témoigne d'un modèle performant en matière de prédiction.

#### I.3.4.5. Tests de signification des coefficients

La loi de Student peut être utilisée pour décrire la distribution de l'estimateur de chaque coefficient  $\alpha_j$ .

$$\frac{\hat{\alpha}_j - \alpha_j}{\hat{\sigma}_{\hat{\alpha}_j}} \sim t_{n-p-1} \quad (I.30)$$

Où  $\hat{\sigma}_{\hat{\alpha}_j}$  correspond l'estimation de l'écart-type de l'estimateur. Cette statistique permet de mener des tests individuels sur la nullité des différents paramètres du modèle de régression linéaire multiple et de construire des intervalles de confiance sur ces paramètres. Ces derniers sont très utiles pour l'interprétation du modèle. Pour évaluer la significativité d'un coefficient, il

est courant de comparer sa valeur à celle de son écart type en calculant leur rapport comme indiqué dans l'équation suivante :

$$t = \frac{|\hat{\alpha}_j|}{\hat{\sigma}_{\hat{\alpha}_j}} \quad (\text{I.31})$$

Le rapport de la statistique t-student permet d'estimer la probabilité que le coefficient soit sans importance ou peu significatif, également appelée p-value, qui varie de 0 à 1. Si la p-value est proche de 0, cela signifie que le coefficient est important car il n'est pas nul. En revanche, si la p-value est proche de 1, le coefficient est proche de 0 et considéré comme négligeable.

### I.3.4.6. Manque d'ajustement

Lorsqu'une expérience est répétée, la variation due aux résidus peut être décomposée en deux types de variabilité distincts : la variation due au manque d'ajustement et la variation due à l'erreur aléatoire. Cette technique est souvent utilisée pour améliorer l'analyse de la variance et mieux interpréter les résultats obtenus.

En observant la Figure I.24, il est possible de distinguer deux catégories d'écart dans le modèle:

- Le premier écart est l'erreur expérimentale, notée  $\sigma_y$ , correspond à la différence entre une mesure  $y_{ij}$  et la moyenne des mesures  $\bar{y}_j$  effectuées lors d'une expérience.

$$\sigma_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_j \quad (\text{I.32})$$

- Le deuxième écart correspond à la différence entre la mesure prédite et la moyenne des mesures, et permet d'évaluer la qualité de l'ajustement. Ce paramètre est noté  $\Delta_i$  dans l'équation (I.33).

$$\Delta_i = \bar{y}_j - \hat{y}_j \quad (\text{I.33})$$

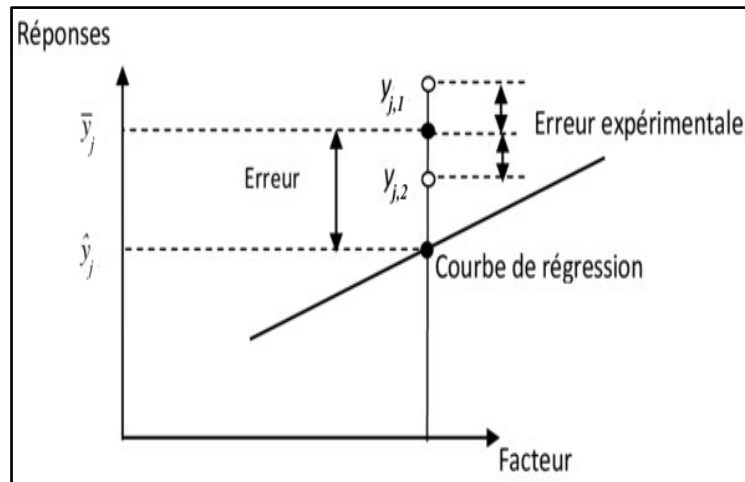
Si le rapport  $F = CM_{DA}/CM_{EP}$  tend vers l'infini et que l'hypothèse  $H_0$  ( $\Delta_i = 0$ ) est rejetée avec un risque de 5%, cela indique un manque d'ajustement du modèle.

### I.3.4.7. Examen des résidus

Les résidus peuvent être représentés graphiquement pour évaluer si l'ensemble de données contient encore des informations pertinentes. En examinant la répartition des résidus, on peut visualiser s'ils sont distribués aléatoirement ou non, ce qui permet d'apprécier la qualité du modèle et de déterminer s'il faut effectuer des ajustements supplémentaires.

A titre d'exemple, il peut arriver que l'on doive tester :

- La normalité des résidus afin de détecter les valeurs anormales ;
- L'homogénéité des variances si des répétitions ont lieu au niveau expérimental [190].



**Figure I.24.** Dissociation du résidu en deux écarts distincts - Écart expérimental et Écart d'ajustement [190].

### I.3.5. Logiciels de plan d'expériences

Les logiciels de planification d'expériences sont largement utilisés pour estimer les modèles mathématiques et effectuer des calculs statistiques pour évaluer leur qualité. Ces outils permettent de calculer les réponses pour toutes les variables, d'effectuer des analyses de variance, de tracer des graphiques de contours, de construire des surfaces de réponse et d'identifier les zones d'intérêt. Ces fonctionnalités offrent une grande variété d'analyses pour examiner les données sous différents angles, permettant d'extraire rapidement toutes les informations pertinentes contenues dans les résultats d'un plan d'expérience.

Les logiciels Design Expert version 12 et SAS JMP® version 16 ont été utilisés dans notre étude parmi les principaux logiciels de planification d'expériences. Comme d'autres logiciels similaires, il offre une bibliothèque de plans d'expériences classiques. En outre, ce logiciel permet également de construire des plans d'expériences personnalisés et spécifiques aux besoins de l'utilisateur.

## I.4. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a fourni un aperçu bibliographique complet qui comprend une description générale sur les géopolymères, des généralités sur le processus d'adsorption des

colorants en milieux aqueux, et enfin des généralités sur les plans d'expérience. La première section a abordé les géopolymères en examinant leur terminologie, leur historique, leur chimie, les matériaux utilisés dans leur synthèse, ainsi que leurs propriétés et applications. La deuxième section, a porté sur l'adsorption des colorants en milieu aqueux, fournissant des généralités sur les colorants et une description détaillée de la technique d'adsorption en système batch. Enfin, la troisième et dernière section a traité des généralités sur la méthodologie des plans d'expériences, soulignant l'importance de définir le domaine d'étude expérimental pour élaborer un modèle mathématique descriptif du phénomène étudié. L'accent a été mis sur l'utilisation de deux plans spécifiques, à savoir les plans composites centrés (PCC) et les plans de mélanges centrés augmentés.

**CHAPITRE II : OPTIMISATION DE LA  
RESISTANCE A LA COMPRESSION D'UN  
GEOPOLYMERE A BASE DE METAKAOLIN A  
L'AIDE D'UN PLAN COMPOSITE CENTRE**

Ce chapitre a fait l'objet de l'article intitulé « Compressive Strength Optimization of Metakaolin-Based Geopolymer by Central Composite Design » publié dans le journal 'Chemical Data Collections'. Vol 23 (2021) 100636.

## **II.1. Introduction**

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'effet combiné de plusieurs paramètres de synthèse sur les propriétés mécaniques des géopolymères à base du métakaolin en utilisant un plan d'expériences composite centré. Il s'agit donc d'un moyen efficace de représenter l'essentiel des réponses d'un processus expérimental en fonction de certaines variables contrôlables [199]. Les facteurs étudiés sont la concentration de NaOH, le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  et le rapport massique solide/liquide. Le but est d'évaluer l'impact de ces paramètres (facteurs) sur l'optimisation de la résistance à la compression (réponse) des géopolymères à base de métakaolin. Les propriétés structurales et microstructurales du métakaolin et des géopolymères cibles obtenus sont analysées à l'aide de techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDX).

## **II.2. Démarche expérimentale**

### **II.2.1. Matières premières**

Le précurseur aluminosilicate utilisé dans cette étude est une poudre du métakaolin. Il a été obtenu en calcinant le kaolin à une température de 750 °C pendant 3 heures. La composition chimique (en % en masse) de ce précurseur est principalement constituée d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  (66,47 % en masse), d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20,26 % en poids) et d'oxyde de potassium  $\text{K}_2\text{O}$  (3,04 % en masse). Les liquides alcalins utilisés pour l'activation chimique du métakaolin ont été préparés à partir d'un mélange de solution commerciale de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et des pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH).

### **II.2.2. Protocole de synthèse**

#### **II.2.2.1. Préparation de solutions alcalines**

Les pastilles de la soude NaOH ont été dissoutes dans l'eau distillée pour préparer des solutions alcalines à des concentrations requises. Après dissolution, les solutions ont été laissées en repos pendant au moins 3 heures avant utilisation. Par la suite, les solutions activatrices alcalines ont été préparées en mélangeant les solutions de NaOH préparées avec la solution commerciale de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , selon des ratios  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  appropriés. Un brassage vigoureux de 15 minutes a

été effectué pour assurer une bonne homogénéisation. Les solutions activatrices ont ensuite été soigneusement fermées et conservées à température ambiante pendant 24 heures afin de permettre le refroidissement et la stabilisation des espèces chimiquement réactives.

### **II.2.2.2. Synthèse d'échantillons géopolymères**

Les échantillons de géopolymère ont été élaborés à température ambiante en mélangeant mécaniquement de manière continue la solution alcaline avec la poudre du métakaolin, en respectant divers rapports massiques solide/liquide choisis, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Par la suite, les pâtes ainsi obtenues ont été versées dans des moules cylindriques en plastique puis placés dans un appareil à ultrasons afin d'éliminer les bulles d'air. Les échantillons préparés ont été ensuite placés dans une étuve à une température de 70 °C pendant 24 heures, accélérant ainsi le processus de durcissement des pâtes géopolymères. Après le traitement thermique, tous les échantillons géopolymériques ont été démoulés et conservés pendant 28 jours en vue de tests mécaniques.

## **II.2.3. Définition des variables étudiées**

### **II.2.3.1. Facteurs**

Les facteurs et leurs niveaux de variation ont été choisis en prenant compte des limites opératoires expérimentales, en se basant sur les résultats publiés dans la littérature concernant l'effet des paramètres de synthèse sur les performances des géopolymères et des études antérieures.

Les trois facteurs sélectionnés dans cette étude pour évaluer leurs effets sur les résistances à la compression sont les suivants :

- Molarité de l'hydroxyde de sodium en mol/L (10 M, 12 M et 14 M) ;
- Rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  (1,5, 2 et 2,5) ;
- Rapport massique solide/liquide (1,5, 2 et 2,5).

Le Tableau II.1 récapitule les facteurs étudiés simultanément ainsi que leurs niveaux afin de déterminer l'effet de chaque facteur sur la réponse étudiée.

### **II.2.3.2. Réponse**

La réponse étudiée est la résistance à la compression (MPa) en tant que propriété mécanique, mesurée conformément à la norme MS/4992/19DON à l'aide d'une presse mécanique. La valeur

de la résistance à la compression enregistrée pour chaque échantillon cylindrique de géopolymère (h×2l) correspond à la moyenne de trois mesures.

**Tableau II.1.** Les facteurs étudiés et leurs niveaux réels et codés appliqués dans le plan.

Facteurs	Unité	Symbole	Niveau des facteurs		
			-1	0	1
Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	-	X <sub>1</sub>	1.5	2.0	2.5
Rapport massique Solid/Liquide	-	X <sub>2</sub>	1.5	2.0	2.5
[NaOH]	mol/L	X <sub>3</sub>	10	12	14

#### II.2.4. Matrice d'expériences

L'application du plan composite centré dans une étude à trois facteurs, conduit à un plan expérimental sous forme d'une matrice de 15 expériences. Afin d'obtenir une plus grande précision et de pouvoir effectuer un test du manque d'ajustement, nous avons réalisé trois répétitions au centre du domaine expérimental, ce qui nous donne une matrice finale de 17 expériences. Le Tableau II.2 présente la matrice d'expériences correspondant à la mise en œuvre de ce plan à trois facteurs.

#### II.2.5. Modèle mathématique

Le modèle postulé qui lie la réponse aux facteurs est un polynôme quadratique représenté par l'équation suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + \varepsilon \quad (\text{II.1})$$

Avec :

Y représente la réponse étudiée (la résistance à la compression du GP) exprimée en MPa ;

b<sub>0</sub> représente la moyenne théorique des réponses ;

b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> et b<sub>3</sub> sont les coefficients des termes linéaires ;

b<sub>11</sub>, b<sub>22</sub> et b<sub>33</sub> sont les coefficients des termes quadratiques ;

b<sub>12</sub>, b<sub>23</sub> et b<sub>13</sub> sont les coefficients des termes d'interaction.

ε : le terme d'erreur.

**Tableau II.2.** Matrice expérimentale déterminée par un plan composite centré à trois facteurs.

No Exp	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

### II.2.6. Analyse statistique et outils d'optimisation

Nous avons utilisé le test ANOVA pour vérifier la signification du modèle ajusté. Ainsi, nous avons calculé le rapport  $F_{\text{ratio}(CMR/CMr)}$  en utilisant  $CM_R$  (Carré Moyen dû à la Régression) et  $CM_r$  (Carré Moyen Résiduel) pour examiner si le modèle présente une signification statistique. De plus, nous avons utilisé le rapport  $F_{\text{ratio}(MA/EP)}$  pour évaluer si le modèle s'ajuste bien aux observations [200]. Ce rapport est obtenu en divisant le carré moyen dû au défaut d'ajustement (DA) par le carré moyen dû à l'erreur pure (EP) [200]. Pour déterminer le réglage optimal exact avec un compromis, nous avons utilisé la fonction "Désirabilité" [201]. Cette fonction, dont les valeurs varient de 0 à 100 %, permet d'obtenir un réglage optimal précis. Une valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs entraînent une réponse inacceptable, tandis qu'une valeur de 100 % représente la réponse maximale souhaitée [200].

## II.2.7. Outils de traitement informatique

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la version 10 du logiciel SAS JMP® comme un outil dédié à la conception des plans d'expériences et au traitement statistique des données [202].

## II.3. Résultats et discussion

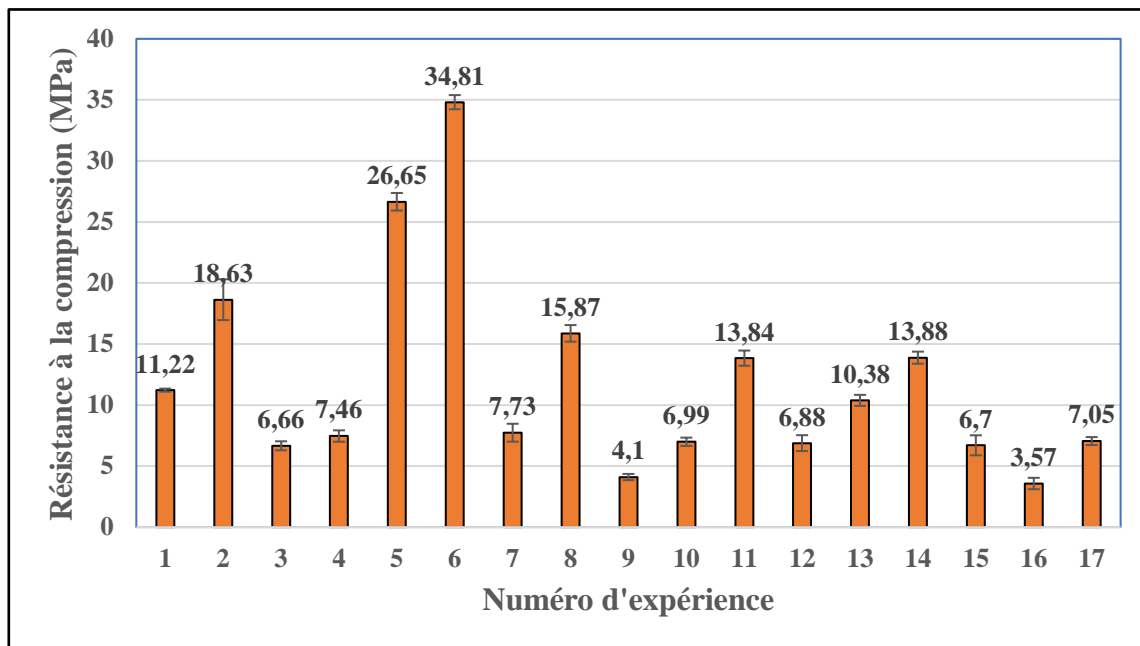
### II.3.1. Mesures de la résistance à la compression des pâtes géopolymères

Les valeurs des réponses enregistrées pour les différentes combinaisons des trois facteurs étudiés sur la résistance à la compression des dix-sept mélanges de géopolymères (matrice des expériences) sont présentées dans le Tableau II.3 et la Figure II.1.

**Tableau II.3.** Les conditions expérimentales requises pour l'élaboration de dix-sept pâtes géopolymères et les valeurs de réponse correspondantes.

No Exp	Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	Rapport massique solide/liquide	[NaOH] (mol/L)	Résistance à la compression (MPa)
1	1,5	1,5	10	11,22
2	2,5	1,5	10	18,63
3	1,5	2,5	10	6,66
4	2,5	2,5	10	7,46
5	1,5	1,5	14	26,65
6	2,5	1,5	14	34,81
7	1,5	2,5	14	7,73
8	2,5	2,5	14	15,87
9	1,5	2,0	12	4,10
10	2,5	2,0	12	6,99
11	2,0	1,5	12	13,84
12	2,0	2,5	12	6,88
13	2,0	2,0	10	10,38
14	2,0	2,0	14	13,88
15	2,0	2,0	12	6,70
16	2,0	2,0	12	3,57
17	2,0	2,0	12	7,05

Il est important de noter que les valeurs de la résistance à la compression observées varient considérablement de 3,57 à 34,81 MPa. Il y a huit différentes préparations dont la résistance est supérieure à 10 MPa. Le sixième échantillon synthétisé, en utilisant une concentration de NaOH de 14 M, un rapport de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5, et un rapport de masse solide/liquide de 1,5, a présenté la résistance à la compression la plus élevée (34,81 MPa).



**Figure II.1.** Représentation graphique des résistances à la compression des différentes pâtes géopolymériques formulées.

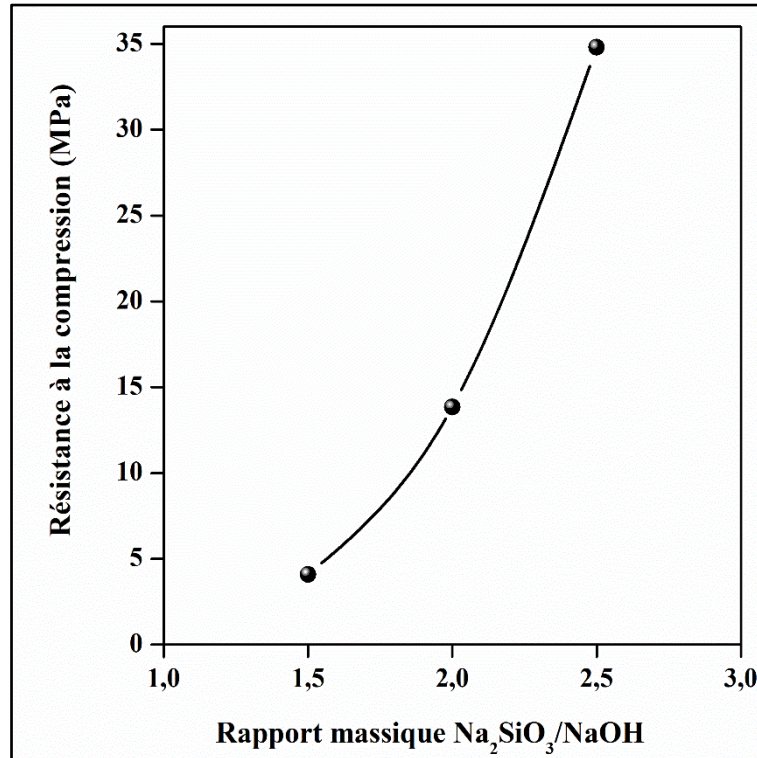
### II.3.2. Effet individuel de chaque facteur sur la résistance à la compression

Dans cette section, nous examinons l'effet individuel de chaque facteur sur la résistance à la compression. Pour évaluer cette influence, nous prenons en compte les valeurs réelles des trois niveaux d'un facteur spécifique. Cela précède l'étude statistique de l'effet simultané des trois facteurs sur la réponse étudiée.

#### II.3.2.1. Rapport massique $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ : Facteur $X_1$

Le rapport de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  a un effet significatif sur les résistances mécaniques des géopolymères. L'évolution des résistances à la compression pour les échantillons 6, 9 et 14, ayant des rapports de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5, 2 et 2,5 respectivement, illustrée dans la Figure II.2, montre une augmentation des résistances à la compression avec une augmentation du rapport de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ . Ce fait peut être expliqué par l'augmentation de la teneur

en espèces de silicium qui favorise la réaction de géopolymérisation et la formation du gel aluminosilicate N-A-S-H responsable de la consolidation de la matrice géopolymère et du développement de la résistance mécanique [138].



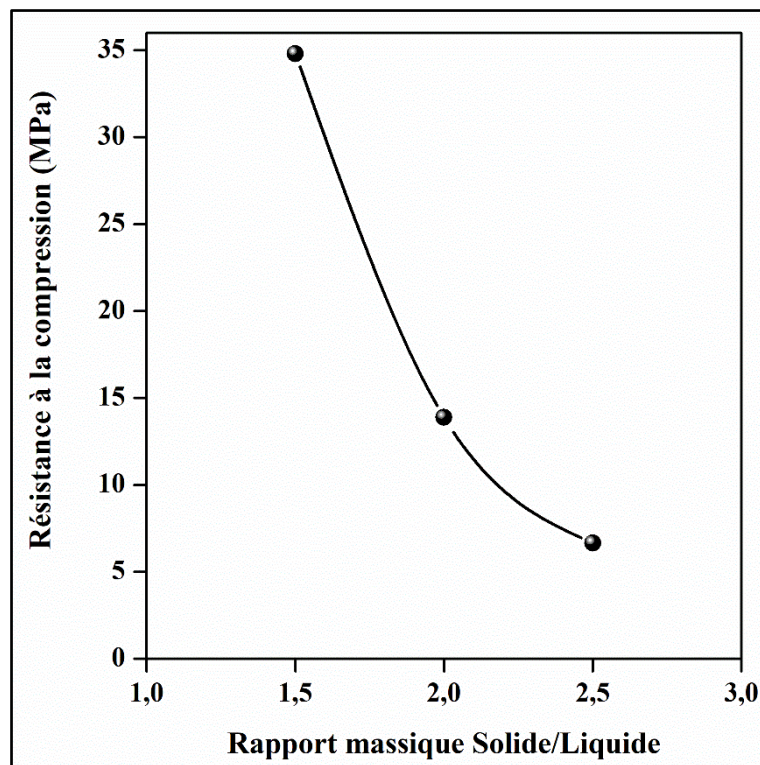
**Figure II.2.** Influence du rapport de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  sur la résistance à la compression.

En effet, l'utilisation du silicate de sodium représente un facteur majeur dans l'activation du processus de géopolymérisation. L'augmentation du taux de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , notamment par l'utilisation de rapports  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  élevés, améliore les performances mécaniques des géopolymères. La solution  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  contient des ions sodium qui accélèrent la dissolution des particules de silice et d'alumine et des silicates qui contribuent à renforcer la matrice géopolymérique [116,203]. D'après Hardjito et al [204], l'augmentation du rapport  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  jusqu'à 2,5 augmente la vitesse de géopolymérisation. Par contre, dans d'autres cas, l'augmentation des rapports  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  a eu un impact négatif sur les performances des géopolymères, indépendamment du rapport solide/liquide et de la concentration en NaOH. Par exemple, l'étude menée par Abdulkareem et Ramli [205], a montré une diminution de la résistance à la compression des géopolymères à base de cendres volantes lorsque le rapport  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  atteint la valeur 3,0. Ce phénomène s'explique par la faible teneur en NaOH, conduisant à un taux de dissolution limité des espèces réactives de Silicium et d'Aluminium Al des cendres volantes. Par conséquent, la réaction de géopolymérisation est ralentie et retardée,

ce qui a entraîné le développement de géopolymères moins résistants par rapport à d'autres rapports [205,206]. Il est clair que le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  a un impact significatif et positif sur les résistances mécaniques des géopolymères.

### II.3.2.2. Rapport massique solide/liquide : Facteur $X_2$

Le rapport massique solide/liquide émerge comme l'un des paramètres cruciaux influençant les performances mécaniques des géopolymères. La Figure II.3 illustre les variations de la résistance à la compression en fonction des rapports massiques solide/liquide pour les expériences 3, 6 et 14, révélant une diminution des performances mécaniques avec l'augmentation du rapport de massique solide /liquide. Ce comportement s'explique par la teneur importante en solide par rapport au liquide alcalin à ce rapport, qui affecte négativement le processus de géopolymérisation, en empêchant la solubilisation des espèces de silicium et d'aluminium dans le milieu alcalin [207].



**Figure II.3.** Influence du rapport de masse Solide/Liquide sur la résistance à la compression.

Ce phénomène est principalement attribuable à un déséquilibre dans les quantités de liant et de matières alcalines disponibles, entraînant ainsi une dissolution plus lente du matériau source. Par conséquent, les produits de la réaction de géopolymérisation se forment avec une porosité plus élevée et une structure aluminosilicatée moins homogène [208]. De plus, à des rapport

solide/liquide élevés, le volume de la matière solide dépasse celui du liquide, rendant le mélange moins maniable car il devient sec. Cet aspect limite également le contact entre le liquide activateur et les substances réactives, entraînant ainsi une solidification rapide de la pâte [209]. Par conséquent, la vitesse de dissolution du métakaolin est ralentie. Par conséquent, la formation d'une structure solide et cohésive devient improbable, entraînant une diminution de la résistance à la compression. En général, une augmentation du rapport solide/liquide accroît la porosité et diminue la compressibilité du matériau, ce qui se traduit par une réduction de sa résistance mécanique [210].

Dans cette étude, le rapport massique solide/liquide est un facteur statistique significatif ayant un impact négatif sur la résistance à la compression.

### **II.3.2.3. Concentration d'activateur [NaOH] : Facteur X<sub>3</sub>**

La concentration de la solution de NaOH joue un rôle important dans la synthèse des matériaux géopolymères. La solubilité des aluminates et des silicates dans les solutions alcalines dépend fortement de la concentration d'hydroxyde utilisé [211]. Les résultats des expériences 3, 6 et 11, représentés dans la Figure II.4, démontrent une corrélation positive entre la résistance à la compression et la concentration de NaOH. L'alcalinité élevée résultant de la molarité accrue du NaOH renforce la réaction de géopolymérisation entre les espèces réactives de silicium et d'aluminium et le liquide d'activation alcaline, ce qui entraîne une forte rupture des liaisons chimiques entre les molécules de précurseurs d'aluminosilicates [212]. Autrement dit, une concentration plus élevée de NaOH facilite la dissolution des précurseurs, favorisant ainsi la formation d'un gel amorphe de N-A-S-H plus dense [213].

L'augmentation du nombre des ions sodium dans la matrice, résultant de l'augmentation de la concentration de NaOH, contribue à équilibrer la charge négative de la structure géopolymérique [214]. En revanche, une faible concentration de NaOH entrave la réaction de géopolymérisation en raison de la quantité limitée des ions hydroxydes OH<sup>-</sup>, ce qui réduit la solubilité de la silice et de l'alumine contenues dans les précurseurs [121]. L'utilisation de concentrations faibles ou élevées de NaOH a entraîné une baisse de la cinétique de la réaction de géopolymérisation par rapport à NaOH 12M [215]. Des chercheurs ont également constaté que la solution de NaOH à 12M donne de meilleurs résultats que la solution de soude de 18M [216]. Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif de la concentration de NaOH sur les propriétés mécaniques des géopolymères.

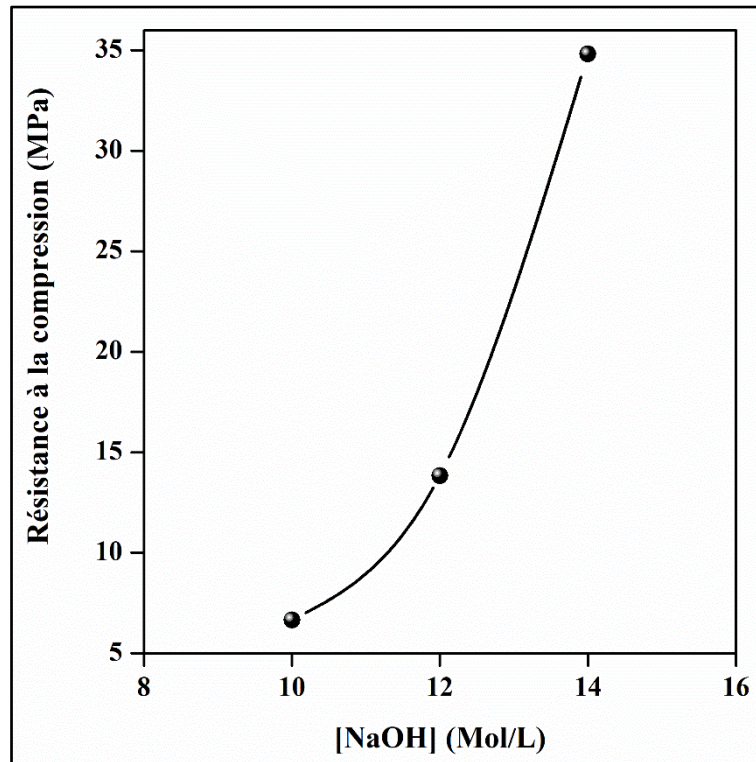


Figure II.4. Influence de la concentration de NaOH sur la résistance à la compression.

### II.3.3. Validation statistique du modèle proposé

#### II.3.3.1. Analyse de la variance

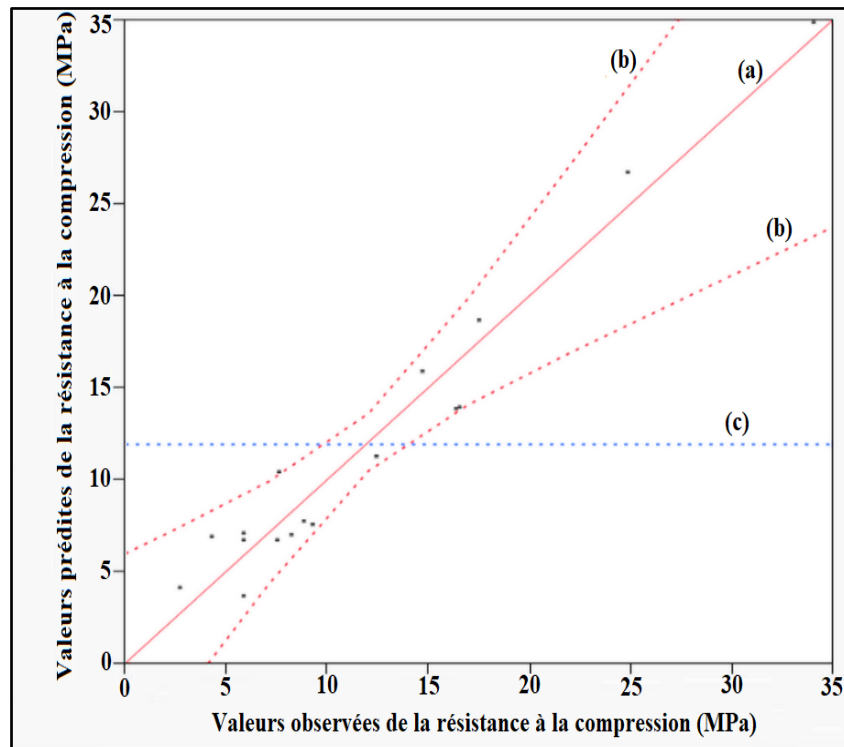
Les résultats affichés dans le tableau d'analyse de la variance (Tableau II.4) indiquent que l'effet principal de la régression est significatif, car la probabilité de risque du P-value est inférieure à 0,05 (0,0007). De plus, la somme des carrés résiduels est décomposée en deux variabilités : la première est due à un manque d'ajustement, la seconde est liée à l'erreur pure. Ainsi, l'analyse de la variance prouve que le modèle ne présente pas de problème d'ajustement, car la probabilité du risque (P-value = 0,31) est supérieure à 0,05.

Tableau II.4. Analyse de la variance pour le modèle appliqué.

Source de variance	ddl*	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	P-value
Régression	9	1056,67	117,41	15,82	0,0007*
Résidus	7	51,93	7,42		
Total	16	1108,60			
Défaut d'ajustement	5	44,59	8,92	2,43	0,3169
Erreur pure	2	7,34	3,67		
R <sup>2</sup>	95%	*: degré de la liberté			

Selon le Tableau II.4, le coefficient de détermination  $R^2 = 95\%$  est satisfaisant. Cette valeur confirme la bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées.

La Figure II.5 confirme le résultat du coefficient de détermination ( $R^2 = 95\%$ ) en présentant la courbe des valeurs observées par rapport aux valeurs attendues sous une forme parfaitement linéaire.



**Figure II.5.** Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prédites ; **(a)** : la ligne de régression entre les valeurs observées et prédites ; **(b)** : les intervalles de confiance pour la ligne de régression ; **(c)** : La moyenne des valeurs observées qui est égale à 11,9 MPa.

### II.3.3.2. Étude de l'effet des facteurs

Les effets de tous les facteurs étudiés ainsi que les valeurs statistiques de la t-student et la probabilité observée (P-value) sont regroupés dans le Tableau II.5.

D'après ce tableau, les coefficients statistiquement significatifs sont :

- La constante  $b_0$  ;
- Les termes linéaires  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  ;
- Les termes quadratiques  $b_{22}$  et  $b_{33}$  ;
- Le terme d'interaction  $b_{23}$ .

Le modèle mathématique représentant les données des résultats statistiques est décrit par l'équation suivante :

$$\hat{Y} = 5,85 + 2,74X_1 - 6,05X_2 + 4,46X_3 - 2,77X_2X_3 + 4,44X_2^2 + 6,21X_3^2 \quad (\text{II.2})$$

Où  $\hat{Y}$  est la valeur prédite de la réponse étudiée.

**Tableau II.5.** Effets des coefficients du modèle reliant la réponse aux facteurs.

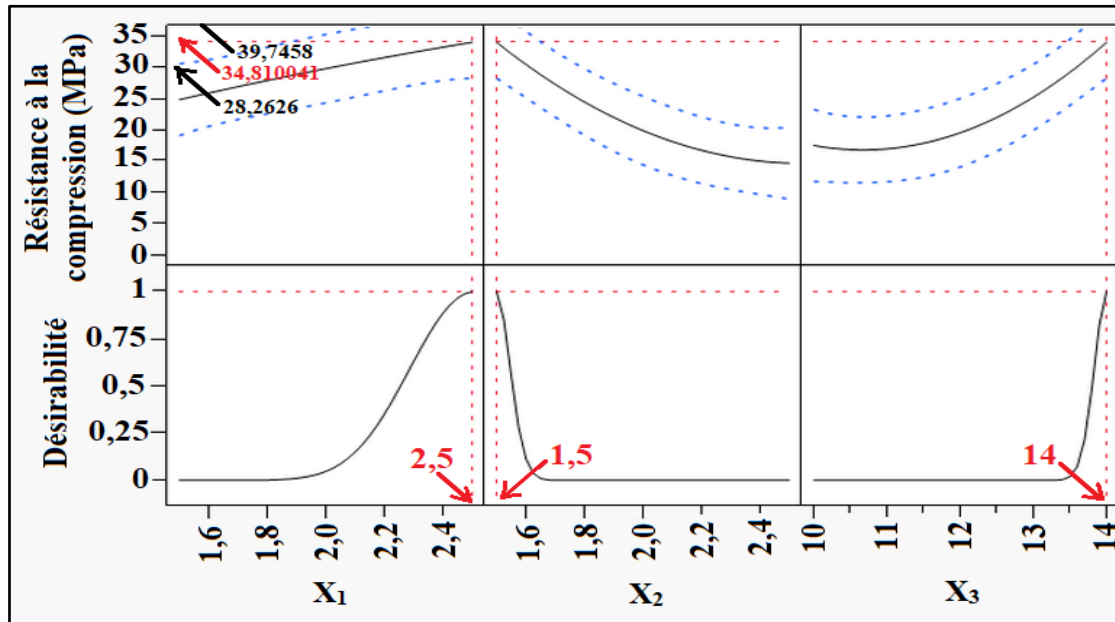
Termes	Coefficient	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constant	b <sub>0</sub>	5,85	1,17	5,02	0,0015*
Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	b <sub>1</sub>	2,74	0,86	3,18	0,0155*
Rapport massique Solide/Liquide	b <sub>2</sub>	-6,05	0,86	-7,03	0,0002*
[NaOH]	b <sub>3</sub>	4,46	0,86	5,18	0,0013*
Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH * Rapport massique Solide/Liquide	b <sub>12</sub>	-0,83	0,96	-0,86	0,42
Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH *[NaOH]	b <sub>13</sub>	1,01	0,96	1,05	0,33
Rapport massique Solide/Liquide *[NaOH]	b <sub>23</sub>	-2,77	0,96	-2,87	0,0239*
Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH * Rapport massique Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	b <sub>11</sub>	-0,37	1,66	-0,22	0,83
Rapport massique Solide/Liquide * Rapport massique Solide/Liquide	b <sub>22</sub>	4,44	1,66	2,67	0,0319*
[NaOH]*[NaOH]	b <sub>33</sub>	6,21	1,66	3,73	0,0073*
*: Coefficient statistiquement significatif.					

### II.3.3.3. Fonction de désirabilité

La Figure II.6 présente le graphique de désirabilité qui nous a permis de confirmer de manière précise les conditions de fonctionnement optimales, conduisant à la réponse souhaitée avec un compromis défini (désirabilité).

Cette figure indique également que pour maximiser la résistance à la compression, il faut fixer les facteurs X<sub>1</sub> et X<sub>3</sub> à leurs valeurs maximales tandis que le facteur X<sub>2</sub> doit être fixé à sa valeur

minimale. La résistance à la compression maximale possible est de 34,81 MPa. Cette valeur peut être obtenue avec une désirabilité de 99,8% en fixant les valeurs des facteurs suivants : un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5, un rapport massique solide/liquide de 1,5 et une concentration de NaOH de 14 mol/L.



**Figure II.6.** Graphique de désirabilité montrant les conditions précises de fonctionnement des trois facteurs étudiés conduisant à la résistance à la compression optimale (34,81 MPa).

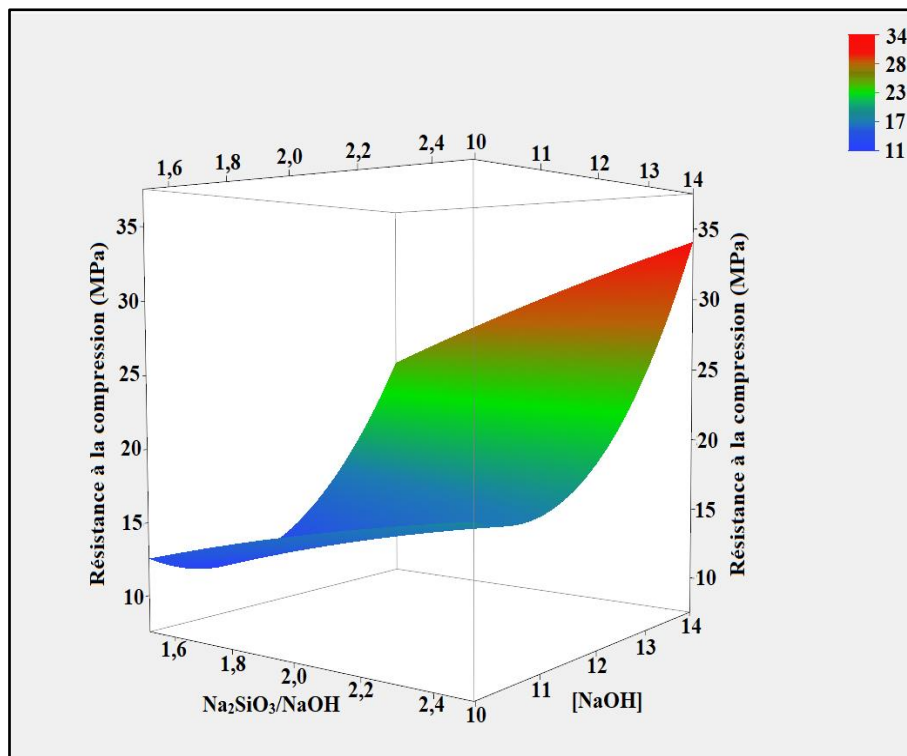
### II.3.3.4. Représentation graphique de la surface en 3D

Les résultats obtenus sont corroborés par la Figure II.7, qui représente le graphique en surface de la résistance à la compression en fonction de deux facteurs : le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  et la concentration de NaOH, tout en maintenant le deuxième facteur (rapport massique solide/liquide) à sa valeur optimale (1,5).

### II.3.4. Études comparatives des résultats d'optimisation

Les résultats de cette étude peuvent être comparés à plusieurs études qui ont utilisé les mêmes facteurs pour optimiser la résistance à la compression des géopolymères. Certaines études se sont appuyées sur le kaolin calciné en tant que source d'aluminosilicate, tandis que d'autres ont utilisé d'autres sources telles que les cendres volantes ou les scories de haut fourneau, etc. Nur Hamzah et al ont formulé des géopolymères en utilisant le sol et les cendres volantes comme précurseurs riches en silice et alumine. Les résultats obtenus ont montré une résistance à la

compression optimale d'environ 5,13 MPa, pour un échantillon élaboré avec une concentration de 6 mol/L d'hydroxyde de sodium, un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5 et un rapport massique solide/liquide de 3,0 [217]. Cette différence avec notre étude peut s'expliquer principalement par la nature des matières premières utilisées. Par ailleurs, Liew et al ont élaboré des géopolymères en utilisant l'argile calcinée comme source d'aluminosilicates, et ont obtenu une résistance à la compression optimale d'environ 5 MPa pour une concentration de NaOH de 8 mol/L, un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 0,2 et un rapport massique Solide/Liquide de 0,2 [218].



**Figure II.7.** Tracé de surface montrant la zone optimale de résistance à la compression obtenue en optimisant les facteurs  $X_1$  et  $X_3$  (rapport de masse  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  et concentration de NaOH, respectivement) et en fixant le facteur  $X_2$  à son niveau le plus bas.

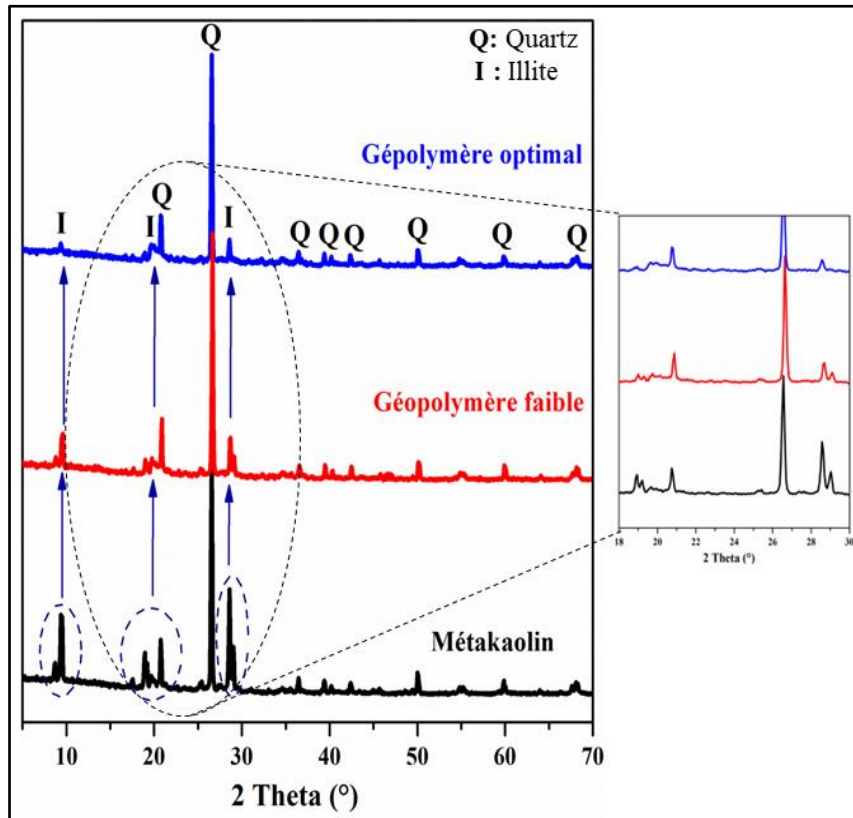
### II.3.5. Analyse des propriétés structurales et microstructurales

Le métakaolin, le géopolymère optimal et le géopolymère de faible performance sont caractérisés en utilisant des analyses DRX, FT-IR et MEB-EDX. Le géopolymère optimal, affichant la meilleure résistance à la compression (34,81 MPa), est élaboré à partir d'un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5, un rapport massique Solide/Liquide de 1,5 et une concentration  $[\text{NaOH}]$  de 14 M. En revanche, le géopolymère faible, présentant la plus faible

résistance à la compression (3,57 MPa), est obtenu avec un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,0, un rapport massique Solide/Liquide de 2,0 et une concentration de  $[\text{NaOH}]$  de 12 M.

### II.3.5.1. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X

La Figure II.8 illustre les profils de diffraction des rayons X (DRX) du métakaolin, du géopolymère optimal et du géopolymère faible. Le large dôme situé entre  $18^\circ$  et  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) est représentatif de la phase amorphe du métakaolin [219]. En dépit de la présence de phases cristallines telles que le Quartz et l'Illite, la structure du métakaolin est principalement semi-cristalline à amorphe. L'absence de pics caractéristiques de la kaolinite dans le spectre DRX du métakaolin indique une calcination complète du kaolin.



**Figure II.8.** Diagrammes DRX du métakaolin, du géopolymère optimal et du géopolymère faible.

Après le processus de géopolymérisation, les spectres DRX du géopolymère optimal et du géopolymère faible ont montré des structures amorphes similaires à celle du métakaolin, avec une large bosse entre  $20^\circ$  et  $35^\circ$  ( $2\theta$ ). Ce halo peut être attribué au gel aluminosilicate amorphe, qui est la phase de liaison principale présente dans la matrice géopolymère [220,221]. Les diagrammes DRX des deux géopolymères montrent également que les pics caractéristiques du

Quartz et de l'illite sont présents à une intensité plus faible dans le géopolymère optimal comparativement au géopolymère de faible performance. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible solubilité des phases cristallines dans la solution d'activation alcaline. Ces phases ne participent pas à la réaction de géopolymérisation. Les phases cristallines se retrouvent plutôt sous forme de charges inactives dans le liant géopolymère. Ceci est cohérent avec la compréhension actuelle selon laquelle les phases amorphes des matières premières sont les seules à réagir et à participer aux réactions de géopolymérisation [222,223]. Ainsi, le géopolymère optimal présente une structure amorphe significative, attribuable à la bonne solubilité de la silice et de l'alumine en milieu alcalin. Cette observation est étayée par la réduction marquée des pics des phases cristallines par rapport au géopolymère de faible performance.

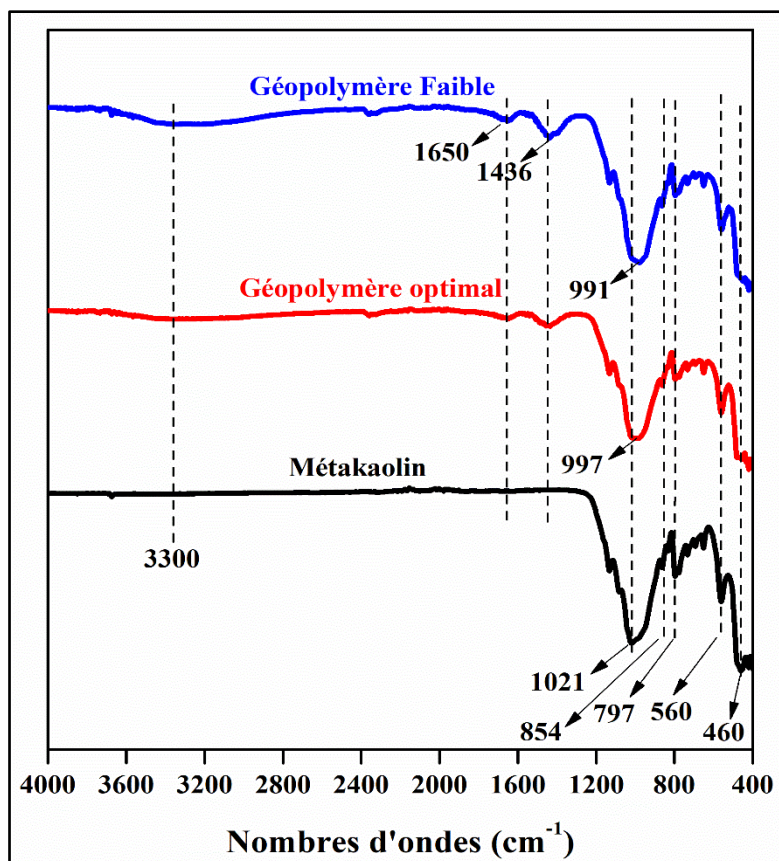
### **II.3.5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectres infrarouges du métakaolin, du géopolymère optimal et du géopolymère non performant sont illustrés dans la Figure II.9, et toutes les attributions de bandes spectrales sont reportées dans le Tableau II.6. Le métakaolin présente un profil IR-TF comprenant des pics à caractère large aux environs de  $1021\text{ cm}^{-1}$ ,  $854\text{ cm}^{-1}$ ,  $797\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$  et  $464\text{ cm}^{-1}$ .

La bande la plus intense à  $1021\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M (M= Si, Al) dans la structure amorphe [224]. Le pic large autour de  $854\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de l'aluminium hexa-coordiné Al (VI)-OH [225]. La bande à  $460\text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations de flexion de O-Si-O dans le tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$ . Le quartz peut être identifié par la présence d'un doublet aux environs de  $797\text{ cm}^{-1}$  [226]. La bande à  $560\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations d'étirement asymétriques Si-O-Al [230]. L'analyse du spectre du métakaolin prouve que la transformation du kaolin est complète, car les bandes IR caractéristiques de la kaolinite à  $3700\text{ cm}^{-1}$ , et à  $915\text{ cm}^{-1}$ , ne se retrouvent pas dans le spectre IR-TF du métakaolin [228]. Ce résultat est en accord avec l'analyse par DRX.

Les spectres infrarouges des deux échantillons de géopolymères se caractérisent par la présence de plusieurs pics. La présence d'eau se traduit par des pics distinctifs intenses, situés aux environs de  $3300\text{ cm}^{-1}$  et de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux fréquences des vibrations d'étirement et de flexion des groupes hydroxyles [227]. Le pic localisé à  $1436\text{ cm}^{-1}$  est associé à la vibration d'étirement des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , suggérant la présence de bicarbonate de

sodium [228], dont la formation est liée à la présence de la soude NaOH en excès qui a subi une carbonatation due au CO<sub>2</sub> atmosphérique. Cependant, l'intensité de ce pic est légèrement plus prononcée pour l'échantillon géopolymère de faible performance que pour l'échantillon optimal. Ce fait pourrait expliquer la résistance à la compression minimale de l'échantillon faible, car la carbonatation diminue la résistance à la compression en raison de la formation de carbonate soluble [34].



**Figure II.9.** Spectres infrarouges du métakaolin, du géopolymère optimal et du géopolymère faible.

La bande principale à 991 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon optimal et à 997 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon faible est attribuée à la vibration d'étirement asymétrique Si-O-Si et Al-O-Si [229]. Par rapport au spectre IR du métakaolin, les spectres FT-IR des géopolymères optimal et faible présentent un déplacement de la bande principale du métakaolin située à 1021 cm<sup>-1</sup> vers des nombres d'onde plus petits. Ces déviations sont liées à l'étirement asymétrique de la liaison Si-O avec la réorganisation de l'environnement de Silicium Si. Elles résultent de la formation du gel aluminosilicaté N-A-S-H, signifiant la polycondensation des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> formant un réseau géopolymérique ou zéolithique [230,231]. Par ailleurs, il a été noté que le pic situé à

environ  $854\text{ cm}^{-1}$ , qui fait partie de la vibration d'étirement de l'Al(VI)-OH et de l'Al(VI)-O hexacoordonnés dans le métakaolin, a presque disparue après la géopolymérisation. Un nouveau pic à environ  $710\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de flexion de l'Al(IV)-O-Si tétracoordonné dans une structure en anneau est apparu sur le spectre IR-TF des échantillons géopolymériques [232]. Ce phénomène met en évidence la formation du réseau aluminosilicaté avec la conversion de l'aluminium hexacoordonné Al (VI) à l'aluminium tétracoordonné Al (IV) grâce au processus de géopolymérisation, comme le démontrent Sitarz et al [232,233].

**Tableau II.6.** Les bandes spectrales IR-TF ( $\text{cm}^{-1}$ ) du métakaolin, d'échantillons de géopolymère optimal et de géopolymère faible.

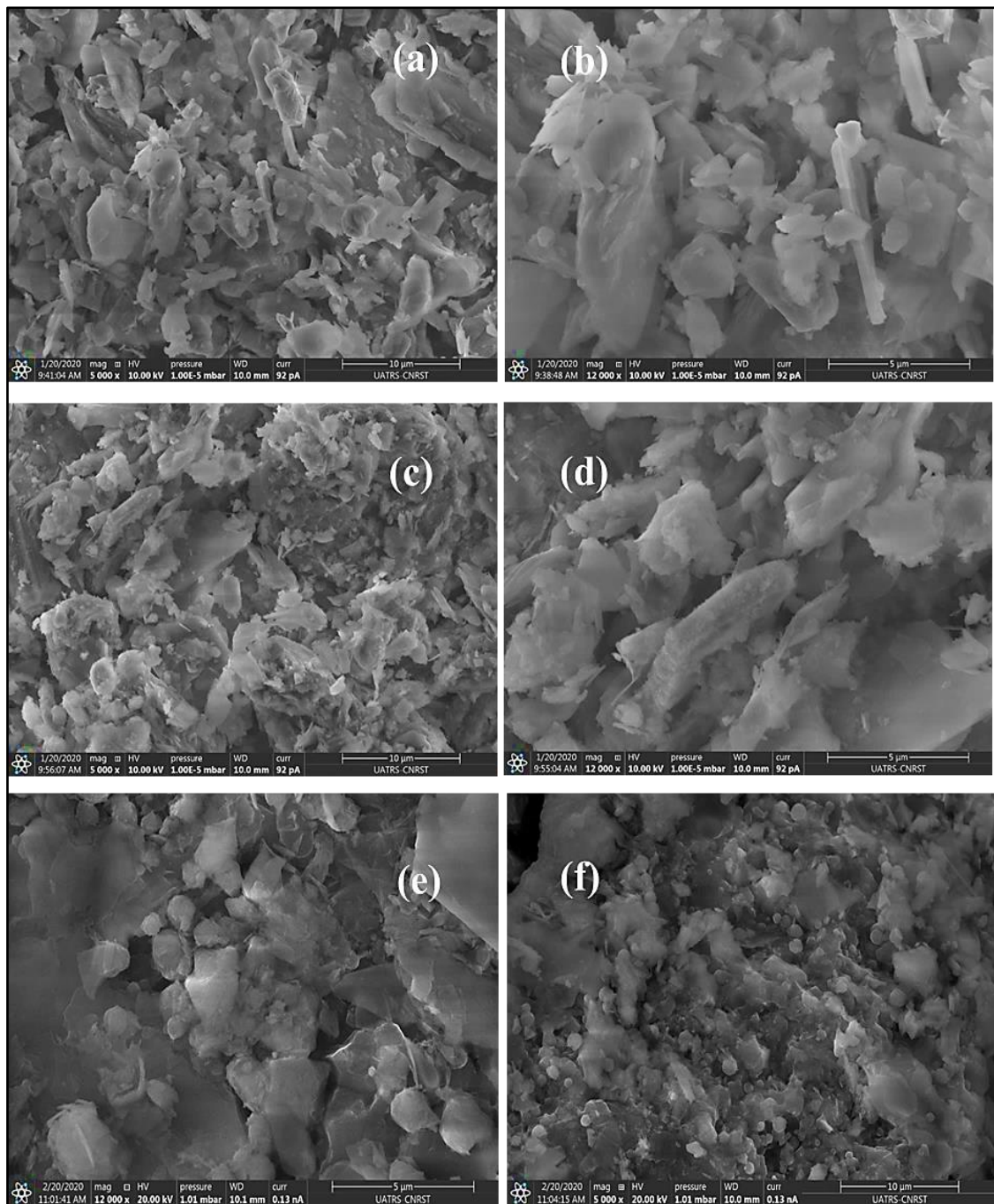
Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )			Attributions
Métakaolin	Géopolymère faible	Géopolymère optimal	
460	460	460	Vibration de flexion de Si-O-Si
560	560	560	Vibration de flexion de Si-O-Al
797	797	797	Vibration de flexion de Si-O-Al
854	854	854	Vibration d'étirement de l'aluminium hexacoordonné Al (VI)-OH
1021	997	991	Vibration d'étirement de Si-O-M (M= Al ou Si)
–	1436	1436	Vibration d'étirement de O-C-O
–	1650	1650	Vibration de déformation de H-O-H
–	3300	3300	Étirement et déformation de OH

### II.3.5.3. Analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage

La Figure II.10 (a-f) présente les micrographies MEB du métakaolin et des échantillons de géopolymères optimal et faible. La micrographie du métakaolin révèle une distribution irrégulière des particules [234]. Contrairement à la morphologie de la kaolinite, celle du métakaolin se caractérise par une apparence globalement grumeleuse. Cette microstructure peut s'expliquer par la nature extrêmement amorphe du matériau, résultant de la désintégration de la structure en plaques stratifiées de la kaolinite [235].

Les micrographies MEB des deux géopolymères analysés ont révélé la présence d'une phase liante géopolymérique et de particules de métakaolin ayant partiellement réagi, entourées par le liant aluminosilicate hydraté (N-A-S-H). Les particules de métakaolin qui n'ont pas réagi

servent de charge inactive et ne contribuent pas à la réaction de géopolymérisation. Les deux géopolymères contiennent également des vides provenant de bulles d'air.



**Figure II.10.** Images MEB du métakaolin (figures a-5000x et b-12000x), de l'échantillon faible (figures c-5000x et d-12000x) et de l'échantillon optimal (figures e-5000x et f-12000x).

Cependant, la microstructure de l'échantillon optimal semble plus dense et plus homogène, avec moins de particules de métakaolin inactives et moins de vide que la microstructure de l'échantillon faible. Ce constat permet d'expliquer la différence de résistance à la compression

entre ces deux géopolymères, résultant de la variation de la teneur en NaOH et en silicate ( $\text{SiO}_2$ ) dans la synthèse de ces deux géopolymères. En réalité, cette augmentation de la résistance à la compression est liée à la formation d'une structure tridimensionnelle avec un niveau de liaison plus solide grâce à l'incorporation croissante de  $\text{SiO}_2$  dans la matrice géopolymérique [237]. De même, l'augmentation de la teneur en NaOH conduit à une dissolution plus importante de la silice et de l'alumine lors du processus de géopolymérisation, favorisant ainsi la formation de plus de gel aluminosilicate hydraté et se traduisant par une résistance à la compression plus importante du géopolymère optimal [121,236].

#### **II.3.5.4. Analyse chimique par spectrométrie de dispersion d'énergie**

La Figure II.11 (a-c), y compris les graphiques EDX et leurs tableaux correspondants, présente les compositions chimiques élémentaires des échantillons de métakaolin, de géopolymère optimal et de géopolymère faible. Les données mentionnées dans cette figure sont la moyenne des résultats de l'analyse de trois points prélevés au hasard à partir de la microstructure de chaque échantillon (Figure II.10).

D'après les Spectres EDX illustrés à la Figure II.11a, on observe que l'oxygène O (51,44 %), le silicium Si (40,82 %) et l'aluminium Al (4,06 %) représentent les principaux éléments chimiques formant la structure du métakaolin. Ces informations sont cohérentes avec les résultats de l'analyse chimique du métakaolin par la spectrométrie FX, qui démontrent que ce précurseur est une source importante d'aluminosilicates.

Après la réaction de géopolymérisation, les deux géopolymères conservent presque la même composition chimique initiale que le métakaolin, avec une différence dans les pourcentages massiques et molaires et l'apparition de sodium (Na) dans la structure du géopolymère. Ce changement s'explique par la réaction de géopolymérisation qui se produit entre la source d'aluminosilicate (métakaolin) et la solution d'activation alcaline ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et qui conduit à l'incorporation de Na dans la matrice géopolymérique. La différence trouvée dans le pourcentage massique de Na entre l'échantillon optimal (4,12%) et l'échantillon faible (10,65%) peut être expliquée par la teneur en NaOH qui a été consommée dans la formation du gel N-A-S-H en quantité plus importante dans le géopolymère optimal. Au contraire, le géopolymère faible qui présentait une teneur élevée en sodium peut être attribué à la faible réaction de géopolymérisation entre le précurseur aluminosilicaté et la solution alcaline. Ce phénomène entraîne le dépôt de sodium sous forme d'agglomérats inertes à la surface de la matrice

géopolymère. Ainsi, le sodium ne participe pas à la formation du gel N-A-S-H, ce qui affecte négativement la performance de la pâte géopolymère [227].

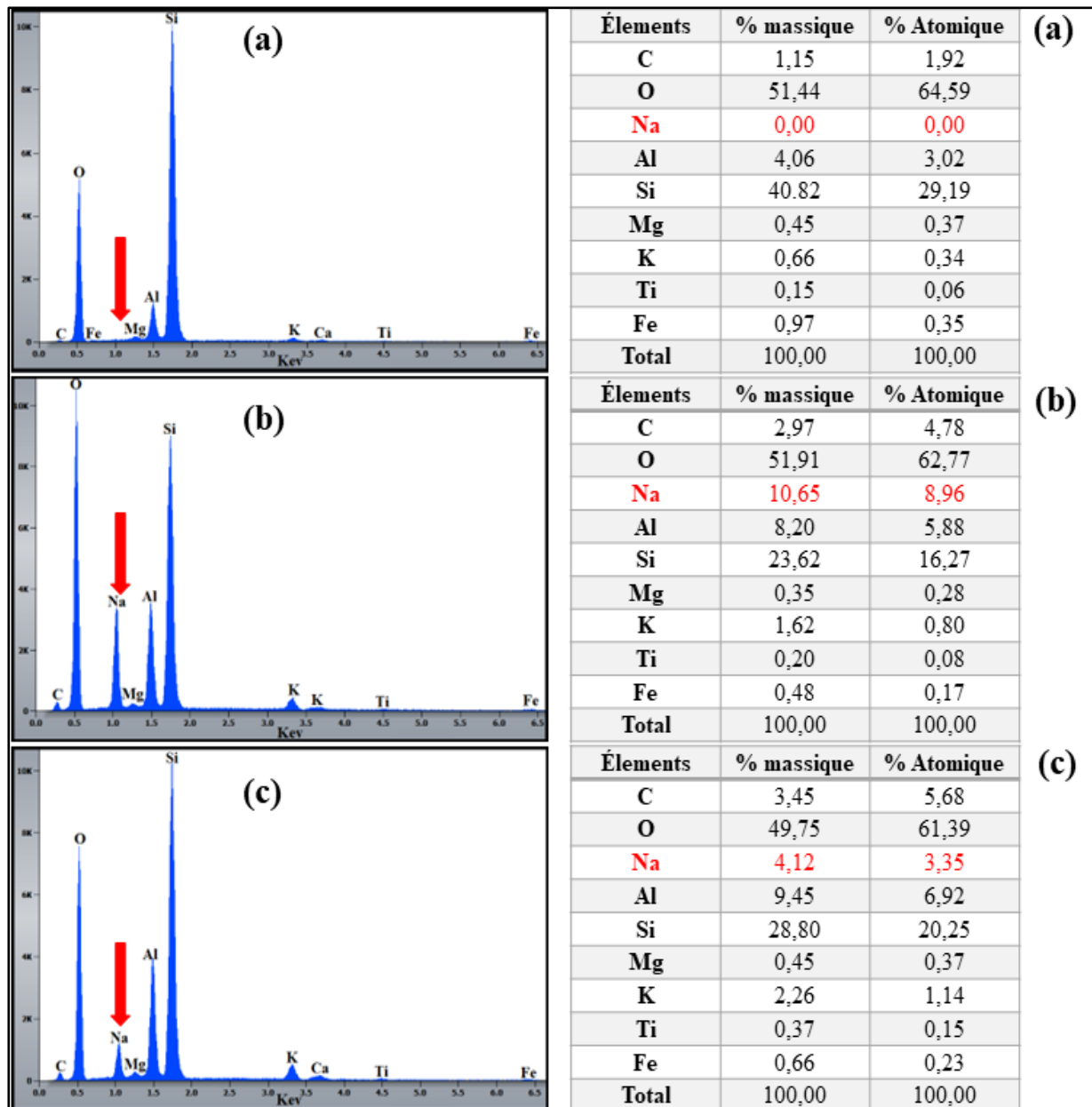


Figure II.11. Analyse chimique élémentaire du métakaolin (a), du géopolymère faible (b) et du géopolymère optimal (c).

## II.4. Conclusion

En résumé, ce chapitre a pour objectif l'optimisation de la résistance à la compression des géopolymères à base du métakaolin en utilisant un plan composite centré, tout en analysant les échantillons géopolymériques cibles à l'aide de différentes techniques analytiques telles que la

DRX, l'IR-TF et le MEB/EDX. Les résultats obtenus ont permis d'émettre les principales conclusions suivantes :

- Les facteurs internes de synthèse géopolymérique représentés par le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , le rapport massique solide/liquide et la concentration de NaOH ont une influence significative sur les résistances à la compression des géopolymères élaborés (réponse).
- Les dix-sept échantillons de géopolymères développés par différentes combinaisons entre les trois facteurs étudiés présentent une plage de résistance à la compression allant de 3,57 à 34,81 MPa.
- La résistance à la compression d'un géopolymère peut être prédite et optimisée en utilisant un modèle mathématique appliqué comprenant des termes linéaires ( $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ), quadratiques ( $b_{11}$  et  $b_{33}$ ) et d'interaction ( $b_{23}$ ).
- Les conditions expérimentales optimales pour augmenter la résistance à la compression correspondent à une concentration de NaOH de 14M, un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 2,5 et un rapport massique solide/liquide de 1,5.
- Les techniques analytiques utilisées ont permis de caractériser en détail les dix-sept géopolymères formulés. L'échantillon optimal a révélé la formation d'un gel aluminosilicate amorphe dense, qui a été identifié comme la principale phase liante responsable de sa forte résistance mécanique.
- La formation de la phase de gel amorphe dense N-A-S-H dans la matrice géopolymérique optimale est la principale raison expliquant l'excellente performance mécanique.
- Les implications pratiques de ces résultats sont importantes, car ils ouvrent la voie à l'optimisation de la formulation des géopolymères à plus grande échelle, qu'il s'agisse de procédés pilotes ou industriels
- L'intérêt économique de cette recherche est significatif, en particulier avec la confirmation de l'effet crucial de la concentration de NaOH et du rapport massique solide/liquide pour maximiser la résistance à la compression des géopolymères.

En conclusion, cette étude fournit des informations précieuses pour le développement futur de géopolymères à haute résistance, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour leur application dans divers domaines industriels et constituant une base solide pour des procédés à plus grande échelle.

**CHAPITRE III : APPLICATION DU PLAN  
COMPOSITE CENTRE POUR L'OPTIMISATION  
DU DEVELOPPEMENT D'UN GEOPOLYMERE A  
BASE DU METAKAOLIN COMME ADSORBANT  
POUR LE TRAITEMENT DES EAUX**

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication "Application of Central Composite Design for Optimization of the Development of Metakaolin Based Geopolymer as Adsorbent for Water Treatment" dans le journal '*International Journal of Environmental Analytical Chemistry*'. Vol 102 (2022) 2070010.

### **III.1. Introduction**

L'objectif principal de ce chapitre est d'optimiser la formulation des géopolymères à base de métakaolin en vue de leur utilisation en tant qu'adsorbant pour l'élimination de colorants, notamment le bleu de méthylène. Différents paramètres physicochimiques sont pris en compte afin d'obtenir une bonne efficacité d'adsorption des géopolymères à base de métakaolin (MKGP) pour éliminer complètement le polluant organique. La modification de la surface de la source aluminosilicatée nécessite l'ajustement de plusieurs facteurs, notamment les rapports massiques  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  et solide/liquide ainsi que la concentration de l'activateur NaOH. Afin de réduire les essais expérimentaux et d'optimiser les principaux facteurs contribuant à la formulation d'un adsorbant MKGP efficace, une modélisation théorique reliant certaines variables contrôlables à la réponse s'avère être un outil efficace. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthodologie de la surface de réponse (MSR) qui est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques dont l'objectif est de modéliser et de résoudre des problèmes de manière expérimentale [237]. Conformément aux études antérieures dédiées à l'optimisation des conditions de fonctionnement de la dépollution des eaux par adsorption [238,239], l'approche du plan composite centré selon la méthodologie de la surface de réponse est employée dans cette étude pour optimiser les propriétés physicochimiques de l'adsorbant MKGP. Trois facteurs de formulation ont été choisis à savoir le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , le rapport massique solide/liquide et la concentration de NaOH. L'échantillon optimisé de MKGP a été analysé par plusieurs techniques, notamment la fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Le pourcentage d'élimination du colorant par l'adsorbant optimisé a été évalué. La cinétique et les isothermes d'adsorption ont été modélisées pour élucider les mécanismes régissant le processus de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur l'adsorbant MKGP optimisé.

## III.2. Démarche expérimentale

### III.2.1. Matières premières et protocole de synthèse

Le kaolin, provenant de la mine chinoise OUISELSAT sous la marque PYRO White Kaolin, a été calciné à 750°C pendant trois heures pour préparer le métakaolin brut. Sa composition chimique a été déterminée par FX est la suivante : SiO<sub>2</sub> (66,95 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19,93 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,02 %), TiO<sub>2</sub> (1,26 %), MgO (2,00 %), CaO (1,14 %), K<sub>2</sub>O (3,04 %) et 3,66 % en poids de matières organiques (LOI). L'hydroxyde de sodium NaOH et le silicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ont été utilisés pour la préparation des activateurs alcalins. Les solutions d'activation alcaline ont été préparées en mélangeant des solutions de NaOH (10, 12 et 14 M) et de silicate de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> avec des rapports massiques Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH de 1,5, 2,0 et 2,5. Le MK a ensuite été soigneusement mélangé aux solutions activatrices alcalines ; avec des rapports massiques solide/liquide (S/L) de 1,5 ; 2,0, et 2,5 ; pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique. Le Tableau III.1 montre toutes les compositions de mélanges possibles en combinant les trois variables  $X_1 = m_{Na_2SiO_3}/m_{NaOH}$ ,  $X_2 = m_S/m_L$ , et  $X_3 = C_{NaOH}$  pour former divers échantillons de MKGP.

**Tableau III.1.** Composition détaillée de divers mélanges de MKGP (1-17).

<b>MKPG</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>X<sub>1</sub></b>	1,5	2,5	1,5	2,5	<b>1,5</b>	2,5	1,5	2,5	1,5	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<b>X<sub>2</sub></b>	1,5	1,5	2,5	2,5	<b>1,5</b>	1,5	2,5	2,5	2,0	2,0	1,5	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<b>X<sub>3</sub></b>	10	10	10	10	<b>14</b>	14	14	14	12	12	12	12	10	14	12	12	12

La pâte géopolymérique fraîche a ensuite été versée dans des moules cylindriques en plastique de 20 x 40 mm<sup>2</sup>, qui ont été vibrés électriquement pendant quelques minutes pour éliminer les bulles d'air formées. Les échantillons de MKGP formulés ont été traités à 70°C pendant 24 heures, puis démoulés et laissés à durcir à température ambiante pendant 28 jours. Les échantillons de géopolymères MKGP durcis ont été broyés et tamisés afin d'obtenir des grains fins pour les analyses structurales et texturales et pour les essais d'adsorption.

### III.2.2. Plan d'expériences et Analyse statistique

La méthodologie de la surface de réponse (MSR) est un plan expérimental qui utilise à la fois des approches statistiques et mathématiques pour optimiser les variables testées [237,240]. Les

plans les plus couramment utilisés dans le cadre de la MSR sont le plan composite centré (PCC), le plan de Box-Behnken et le plan factoriel à trois niveaux. Parmi ces plans, le PCC est utilisé pour identifier l'impact de nombreux facteurs sur les réponses et pour optimiser des processus [241]. Dans le cadre de cette approche, les variables efficaces sont améliorées simultanément avec le moins d'expériences possibles [199]. L'analyse statistique, des résultats collectés, est adoptée en utilisant la méthode de régression dans le but de modéliser la variable de réponse étudiée comme une fonction mathématique de facteurs statistiquement significatifs [242]. Dans cette étude, un plan expérimental à trois facteurs comprenant un nombre total de 17 expériences a été réalisé pour plusieurs mélanges de MKGP. Le logiciel SAS-JMP® (V.14) a été utilisé pour la conception du plan, la modélisation mathématique, le traitement graphique et statistique des résultats ainsi que pour l'optimisation [243].

Les facteurs  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  décrits ci-dessus ont été étudiés en tant que variables indépendantes et codées, leurs valeurs réelles et leurs domaines de variation sont indiquées dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2.** Les variables expérimentales et leurs niveaux utilisés dans le PCC.

Facteurs	Facteur original	Niveaux		
		-1	0	1
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /NaOH	X <sub>1</sub>	1,5	2,0	2,5
Solide/liquide	X <sub>2</sub>	1,5	2,0	2,5
[NaOH]	X <sub>3</sub>	10	12	14

L'efficacité d'élimination (Y) a été considérée comme la réponse étudiée. La matrice du plan expérimental est présentée dans le Tableau III.3, qui reporte les compositions détaillées des échantillons de MKGP en fonction des facteurs  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ .

**Tableau III.3.** Matrice du plan d'expérience de divers mélanges MKGP créés par l'approche PCC.

Exp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
X <sub>1</sub>	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
X <sub>2</sub>	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	0	-1	1	0	0	0	0	0
X <sub>3</sub>	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0

Le modèle d'ajustement est un polynôme quadratique utilisé pour développer un modèle expérimental qui corrèle la réponse avec les paramètres influençant la composition des différents géopolymères, comme indiqué dans l'équation III.1 suivante [241]:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + \varepsilon \quad \text{(III.1)}$$

Où :

Y est la réponse analysée (efficacité d'élimination de BM) exprimée en % ;

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> sont les variables étudiées ;

b<sub>0</sub> est l'ordonnée à l'origine (souvent appelée la constante), c'est-à-dire la valeur moyenne attendue de Y lorsque tous les X sont nuls;

b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>, sont les coefficients des termes linéaires ;

b<sub>11</sub>, b<sub>22</sub>, b<sub>33</sub>, sont les coefficients des termes quadratiques ;

b<sub>12</sub>, b<sub>13</sub>, b<sub>23</sub>, sont les coefficients des termes d'interaction ;

ε est le terme "erreur".

La variance a été utilisée pour identifier l'erreur empirique et évaluer la signification du modèle par rapport à l'erreur résiduelle. La signification a été déterminée en se basant sur la valeur du test F de Fisher, qui représente le carré moyen du modèle par rapport à l'erreur résiduelle [244,245]. La validité du modèle polynomial ajusté a été évaluée par le coefficient de détermination R<sup>2</sup>, tandis que les termes du modèle ont été vérifiés par la valeur de probabilité p avec un intervalle de confiance de 95 %. Les courbes d'isoreponse bidimensionnelles et tridimensionnelles sont exploitées en tant qu'outil d'optimisation afin de localiser les zones de compromis entre les facteurs qui génèrent des paramètres conduisant à la réponse désirée. Enfin, la fonction de "désirabilité" a été utilisée pour déterminer les paramètres optimaux précis avec un pourcentage de compromis [201].

### **III.2.3. Expériences d'adsorption en mode batch**

En vue d'évaluer l'efficacité de rétention des géopolymères élaborés, des études d'adsorption ont été conduites selon la technique discontinue en mode batch afin d'obtenir des données relatives au taux d'élimination à l'équilibre. La gamme, de concentrations du polluant, choisi a

été déterminée sur la base de plusieurs études préliminaires en tenant compte du niveau de la charge polluante modérée des eaux usées/effluents industriels. La cinétique d'adsorption a été suivie à température ambiante en ajoutant 0,2 g d'adsorbant à 100 mL d'une solution aqueuse contenant 30 mg L<sup>-1</sup> de bleu de méthylène comme colorant cationique modèle. Le temps de contact et les autres paramètres optimaux ont été sélectionnés sur la base des résultats expérimentaux obtenus en testant l'effet de ces facteurs sur le processus d'adsorption. À certains intervalles de temps, l'adsorbant est séparé des suspensions par centrifugation et le soluté est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (JASCO V-630) à 663 nm. Toutes les expériences ont été réalisées trois fois et les erreurs expérimentales se sont révélées inférieures à 5 %.

La concentration du soluté retenue par la surface de l'adsorbant a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad \text{(III.2)}$$

L'efficacité de l'adsorbant pour l'élimination du polluant du milieu aqueux est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{(III.3)}$$

Où  $C_0$ ,  $C_t$  et  $C_e$  (mg/L) sont respectivement les concentrations initiales, d'équilibre et momentanée de la solution du colorant ;  $V$  (L) est le volume de la solution BM, et  $m$  (g) est la masse de l'adsorbant.

Dans le but d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption d'un colorant, des ajustements de pH ont été réalisés en ajoutant du NaOH ou du HNO<sub>3</sub> aux différentes solutions. Des spectres UV-visible des solutions, ont été ensuite enregistrés à différentes valeurs de pH dans le but de déceler d'éventuelles variations de la densité optique à une longueur d'onde spécifique. Le pH au point de charge nulle (pH<sub>PCN</sub>) de l'adsorbant MKGP a été déterminé par la méthode consistant à tracer la courbe représentant la différence entre le pH des solutions initiales (pH<sub>i</sub>) et des pH des solutions finales (pH<sub>f</sub>) en fonction des pH<sub>i</sub> des solutions initiales. Le point d'intersection de la courbe tracée avec l'axe des abscisses nous donne le point de zéro nulle pH<sub>PCN</sub>.

Deux modèles cinétiques ont été appliqués aux données expérimentales afin de déterminer les paramètres cinétiques des réactions de sorption. Le modèle de Lagergren pseudo-premier ordre permet de déterminer  $q_{e,1}$  la quantité calculée de colorant adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), et  $k_1$  la constante cinétique du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). Le modèle du pseudo-second ordre permet de déterminer  $q_{e,2}$  comme la quantité calculée de colorant adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et  $k_2$  comme la constante cinétique du second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Les isothermes d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin [246], en tenant compte de la surface spécifique de l'adsorbant (monocouche hétérogène) et des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le premier modèle permet de calculer la quantité maximale de colorant adsorbé à l'équilibre  $q_{e,\text{max}}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), et  $K_L$  est la constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) liée à l'énergie d'adsorption. Le second modèle conduit à la détermination de  $K_f$  et  $n$  comme constantes de Freundlich, tandis que  $B_T$  ( $\text{J/mol}$ ) et  $K_T$  ( $\text{L/g}$ ) sont respectivement la chaleur d'adsorption et la constante de liaison à l'équilibre, en tenant compte de la surface spécifique de l'adsorbant (monocouche hétérogène) et des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

### III.3. Résultats et discussion

#### III.3.1. Validation statistique

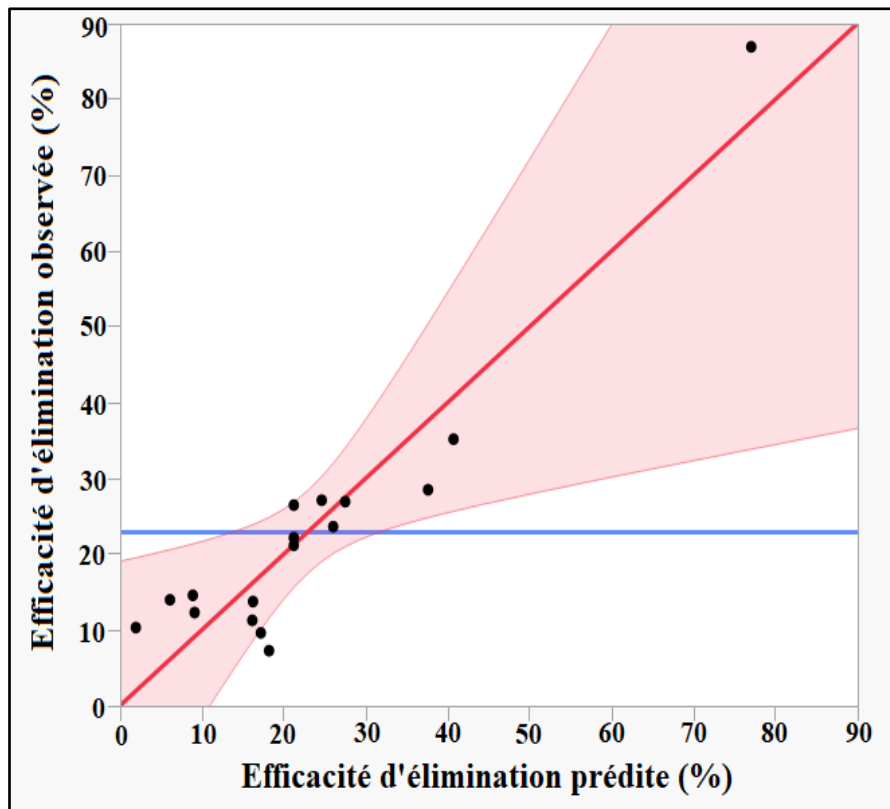
Les données présentées dans l'analyse de variance (Tableau III.4) suggèrent que l'effet de régression principale est significatif car la probabilité de signification du risque de valeur  $p$  (0,0148) est inférieure à 0,05. Cela indique que toutes les variables d'entrée sont significatives. En revanche, la somme des carrés attribuable aux résidus a été répartie en deux types de variabilité : la première résultant d'un manque d'ajustement et la seconde est due à l'erreur pure. Ainsi, le même tableau d'ANOVA révèle que le modèle ne présente pas de défaut d'ajustement car la probabilité de signification du risque ( $p\text{-value}=0,0614$ ) est supérieure à 0,05. Plus la valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) est élevée, plus le modèle est significatif. Ainsi, d'après le tableau III.4, une corrélation relativement importante entre les valeurs observées et les valeurs attendues est évidente. Le modèle de régression obtenu présente un coefficient de détermination valeur  $R^2$  égal à 89%, confirmant ainsi la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs attendues du modèle étudié.

La Figure III.1 confirme que les valeurs réelles d'efficacité d'élimination en fonction des valeurs attendues est linéaire.

**Tableau III.4.** Tableau d'analyse de la variance pour le modèle ajusté.

Source de variance	Degré de la liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	P-value
Régression	9	4758,27	528,69	5,84	0,0148*
Résidus	7	633,52	90,50		
Total	16	5391,79			
Défaut d'ajustement	5	617,66	123,53	15,57	0,0614
Erreur pure	2	15,86	7,93		
R <sup>2</sup>	89%				

L'effet de toutes les variables étudiées ainsi que les statistiques t et les valeurs P sont rassemblés dans le Tableau III.5. Plus la valeur de la statistique-t est élevée, plus la valeur p est faible et plus le coefficient qui l'accompagne est statistiquement significatif [247]. La constante  $b_0$  est égale à 21,22. Les coefficients statistiquement significatifs d'après le Tableau III.5 sont les suivants : (i) la constante  $b_0$  ; (ii) le terme linéaire  $b_3$  ; (iii) les termes d'interaction  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$ . Ces facteurs ont tous des valeurs p inférieures à 0,05.



**Figure III.1.** Valeurs d'efficacité d'élimination observées par rapport aux valeurs prédites.

Après suppression des termes non significatifs, l'équation de régression mathématique du modèle représentant les données des résultats statistiques est décrite par l'équation III.4 suivantes :

$$\hat{Y} = 21.22 + 8.04 X_3 + 10.67 X_1 X_2 - 9.19 X_1 X_3 - 13.19 X_2 X_3 \quad (\text{III.4})$$

**Tableau III.5.** Influence des coefficients du modèle liant la réponse aux variables.

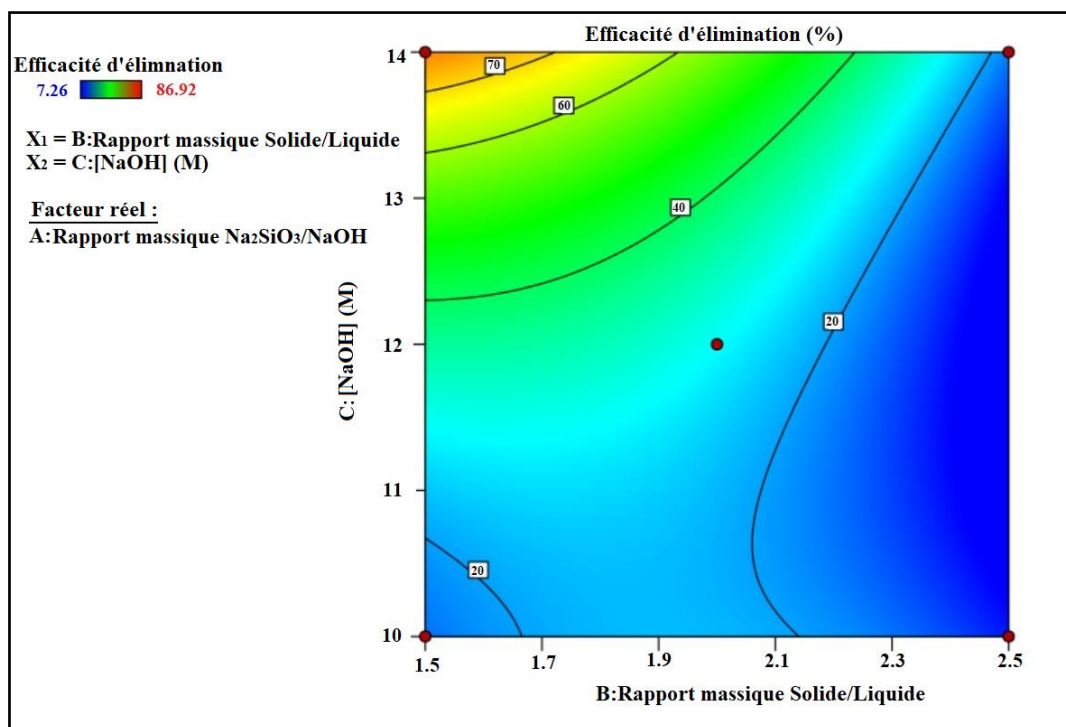
Termes	Coefficients	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob> t
Constant	b <sub>0</sub>	21,22	4,07	5,21	0,0012*
X <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	-5,62	3,01	-1,87	0,1035
X <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	-6,04	3,01	-2,01	0,0845
X <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	8,04	3,01	2,67	0,0318*
X <sub>1</sub> .X <sub>2</sub>	b <sub>12</sub>	10,67	3,36	3,17	0,0156*
X <sub>1</sub> .X <sub>3</sub>	b <sub>13</sub>	-9,19	3,36	-2,73	0,0291*
X <sub>2</sub> .X <sub>3</sub>	b <sub>23</sub>	-13,19	3,36	-3,92	0,0057*
X <sub>1</sub> .X <sub>1</sub>	b <sub>11</sub>	0,64	5,81	0,11	0,9145
X <sub>2</sub> .X <sub>2</sub>	b <sub>22</sub>	-9,06	5,81	-1,56	0,1627
X <sub>3</sub> .X <sub>3</sub>	b <sub>33</sub>	11,44	5,81	1,97	0,0895
* Coefficient statistiquement significatif.					

### III.3.2. Optimisation des paramètres

L'objectif de cette section est de trouver les conditions requises pour atteindre le taux d'efficacité d'élimination le plus élevé. Les valeurs supérieures à 70 % sont considérées comme acceptables pour les 17 expériences. Des outils graphiques tels que les courbes d'iso-réponse et de désirabilité sont utilisés pour trouver les conditions optimales souhaitées afin de dépasser

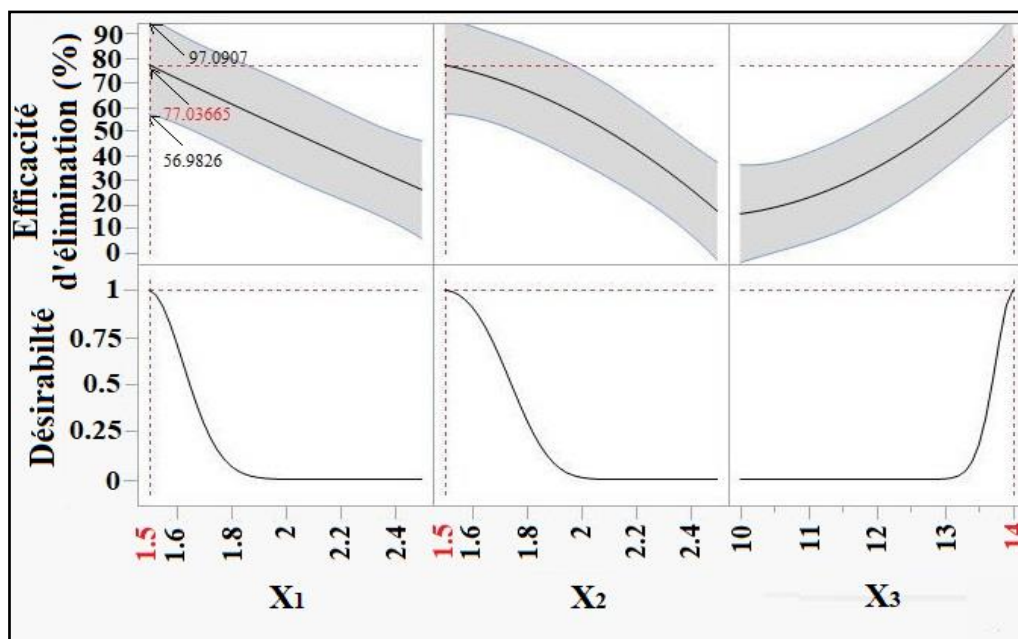
cette valeur. Sur la base du graphique d'iso-réponse (Figure III.2), différentes réponses ont été prises en compte.

D'après ce profil d'iso-réponse représenté par la courbe de contour, il a été constaté que pour maximiser l'efficacité d'élimination du colorant BM, il était nécessaire d'abaisser la valeur de  $X_1$  de sa valeur maximale de 2,5 à sa valeur minimale de 1,5. De plus, il fallait ajuster  $X_2$  à une valeur comprise entre 1,5 et 1,7 et  $X_3$  à une valeur située entre 13,7 et 14 M.



**Figure III.2.** Courbe de niveau bidimensionnelle représentant la zone de compromis optimale qui conduit à l'efficacité d'élimination requise (une valeur supérieure à 70 %) : le rapport de masse a été fixé à sa valeur optimale (1,5).

Pour affiner davantage les résultats, la fonction de désirabilité détermine les conditions de fonctionnement nécessaires pour atteindre la valeur souhaitée avec un pourcentage de désirabilité. La Figure III.3 indique qu'il est possible d'atteindre le pourcentage d'élimination maximal avec une désirabilité d'environ 99% en assurant les conditions opératoires suivantes : ( $X_1$ ) rapport massique  $Na_2SiO_3/NaOH$  de 1,5 ; ( $X_2$ ) rapport massique S/L de 1,5 et ( $X_3$ ) [NaOH] de 14 mol.L<sup>-1</sup>.

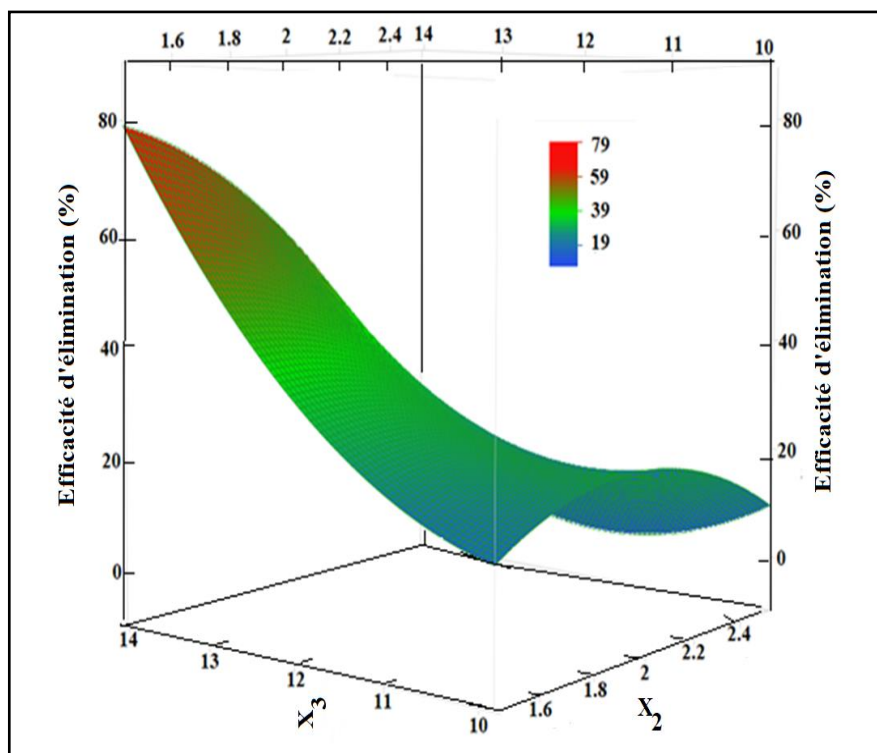


**Figure III.3.** Profil de désirabilité illustrant les conditions de fonctionnement précises des trois variables étudiées conduisant à une efficacité d'élimination optimale (supérieure à 70 %).

Les courbes de désirabilité confirment les données obtenues précédemment, montrant que la réponse la plus importante se situe aux extrémités des trois facteurs. La représentation 3D illustrée à la Figure III.4 est tracée en fonction de  $X_2$  et  $X_3$  en fixant  $X_1$  à sa valeur minimale. Par conséquent, les méthodes d'optimisation utilisées ont permis d'identifier les conditions de fonctionnement optimales pour le développement d'un adsorbant MKGP présentant la meilleure efficacité d'élimination du colorant BM. Ainsi, selon le modèle mathématique supposé et validé, la réponse étudiée, à savoir l'efficacité de l'élimination du colorant MB, est influencée par le terme linéaire  $b_3$  et les termes d'interaction  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$  liés respectivement à l'interaction de  $X_1$  avec  $X_2$ , de  $X_1$  avec  $X_3$ , ainsi que de  $X_2$  avec  $X_3$ .

À partir de cette approche, les conditions expérimentales optimales pour maximiser l'efficacité d'élimination du colorant MB à 86,98 % sont les suivantes : (i)  $m_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}/m_{\text{NaOH}} = 1,5$ , (ii)  $m_{\text{S}}/m_{\text{L}} = 1,5$ , et (iii)  $C_{\text{NaOH}} = 14\text{M}$ .

Le géopolymère optimisé désigné sous le nom de MKGP5, a été élaboré en respectant les conditions de la formulation optimale. Il a ensuite été par la suite caractérisé en vue d'une application environnementale.



**Figure III.4.** Représentation en 3D des paramètres optimisés conduisant à l'efficacité maximale d'élimination.

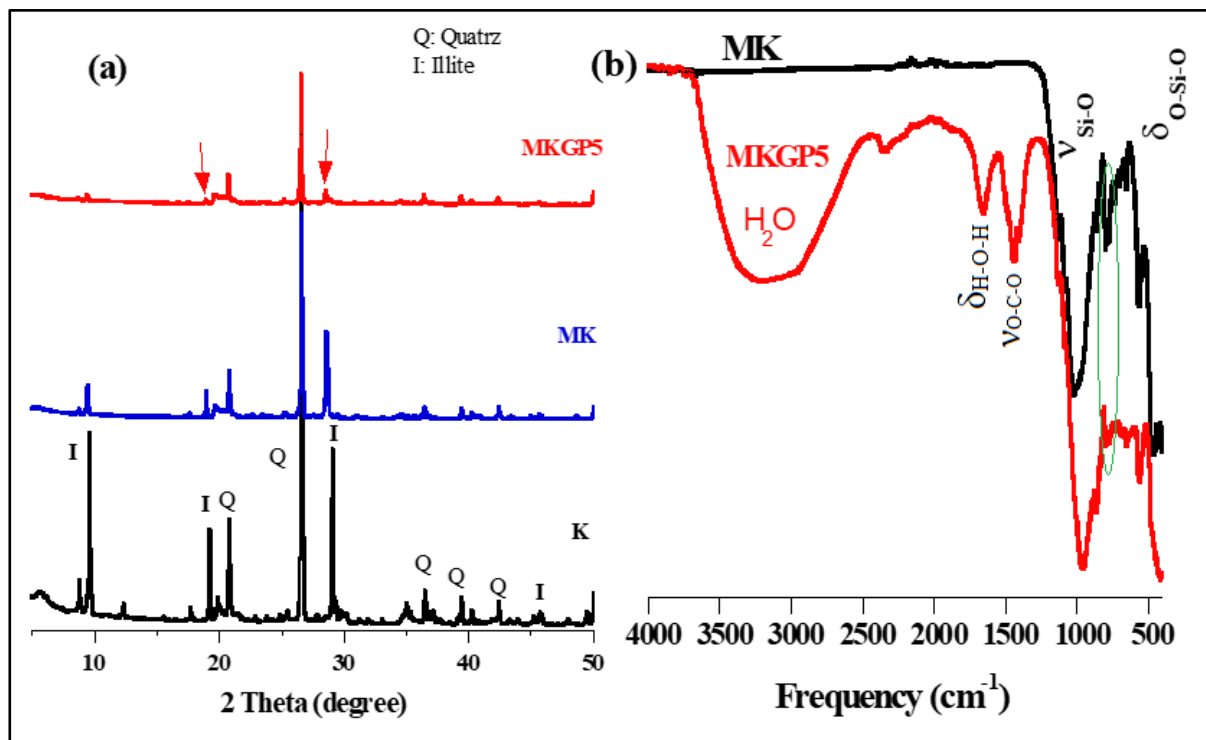
### III.3.3. Développement et caractérisation du géopolymère optimisé à base de métakaolin (MKGP5)

D'après les études de simulation réalisées par la méthodologie de la surface de réponse, le géopolymère MKGP5 optimisé a été synthétisé à partir de métakaolin obtenu par la calcination du kaolin et des solutions alcalines  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{NaOH}$  selon les conditions optimales obtenues précédemment : (i) rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5 ; (ii) rapport massique S/L de 1,5 et (iii)  $[\text{NaOH}]$  de 14 mol/L.

Les spectres DRX du géopolymère MKGP5 optimisé, du métakaolin et du kaolin sont illustrés dans la Figure III.5 (a), révèlent la disparition des pics d'illite, accompagnée d'une forte diminution de l'intensité des pics liés au quartz à 20,6 et 26,6  $^\circ(2\theta)$ . Ce phénomène met en évidence le processus de déshydroxylation du kaolin, entraînant la perte de l'eau structurale, suivie de la conversion de l'aluminium (VI) en aluminium (IV) [248]. En plus de la présence de pics de quartz de faible intensité par rapport à ceux du métakaolin et du kaolin, le spectre du géopolymère à base de métakaolin (MKGP5) révèle la formation d'une phase amorphe. Cette

phase amorphe nouvellement formée est attribuée au gel d'aluminosilicate de sodium hydraté N-A-S-H généré pendant la réaction de géopolymérisation et constitue la phase liante principale dans la matrice géopolymérique [249].

Un examen microscopique à haute résolution des systèmes géopolymériques a montré que le gel aluminosilicate N-A-S-H se présente essentiellement sous la forme de particules d'aluminosilicate de taille nanométrique [250]. Il convient de noter qu'après le processus de géopolymérisation, un ensemble de pics distinctifs de métakaolin persiste dans le spectre de diffraction du géopolymère.



**Figure III.5.** (a) Diagrammes DRX du Kaolin, Métakaolin et géopolymère MKGP5 avec Q : Quartz (JCPDS file No : 01-084-0752) I : Illite (JCPDS file No : 00-026-0911), (b) spectres IR du géopolymère MKGP5 par rapport à la référence MK. (K : kaolin, MK : métakaolin, et MKGP5 : géopolymère optimisé à base de métakaolin).

Le spectre infrarouge de l'échantillon MKGP5 formulé, illustré dans Figure III.5 (b), révèle plusieurs observations : (i) la disparition des pics de méta-kaolinite à 461 et 561  $\text{cm}^{-1}$ , (ii) la persistance des bandes de quartz à 800  $\text{cm}^{-1}$  et (iii) l'émergence de nouvelles bandes associées à la formation de nouvelles liaisons.

Les pics intenses caractéristiques à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , sont attribués respectivement aux vibrations d'étirement et de flexion des groupes hydroxyles, résultant de la présence d'eau dans le géopolymère [227]. La bande large située autour de  $1005\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques des groupes T-O-Si, où T représente Si ou Al. On peut ainsi conclure que l'émergence d'un nouveau type de liaison se manifeste sous forme d'oligomères -Si-O-Al-O-Al-O-Si [251]. De plus, suite au processus de géopolymérisation, on observe un décalage du pic situé à  $561\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du métakaolin, attribué à Si-O-Al, vers  $555\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement pourrait vraisemblablement être associé à la consommation des monomères Si-O et la formation d'espèces oligomériques -Si-O-Al- [252]. En outre, la disparition de la bande faible à  $800\text{ cm}^{-1}$  et la position relativement basse de la bande associée aux vibrations d'étirement Si-O (Si, Al) asymétriques ( $965\text{ cm}^{-1}$ ) peuvent être attribuées à la présence d'une phase amorphe dans la structure du géopolymère MKGP5 [253]. D'autres bandes sont également observées dans la gamme  $1400\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à la vibration d'élongation du groupement C-O ( $1403\text{ cm}^{-1}$ ) et associées aux vibrations du bicarbonate ( $1436\text{ cm}^{-1}$ ). Cette caractéristique est potentiellement due à la formation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , par réaction entre la soude et le  $\text{CO}_2$  de l'air, qui est facilitée par une concentration élevée de cations  $\text{Na}^+$  [132,254]. Lorsque la teneur en NaOH est élevée (c'est-à-dire lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  est faible), les pics les plus intenses sont relatifs aux vibrations des carbonates [231]. Enfin, un changement mineur est observé dans l'intensité du pic de l'illite situé à environ  $810\text{ cm}^{-1}$  [249]. Ces données sont cohérentes avec les données de diffraction des rayons X observées.

Les compositions chimiques de l'échantillon MKGP5 et de métakaolin reportées dans le Tableau III.6 ont été déterminées à l'aide de la méthode analytique FRX. Les résultats révèlent que le MK contient une quantité importante de silice (66,42 %) et d'alumine (20,31 %), ce qui se traduit par un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  d'environ 3,3. Cette caractéristique en fait la source essentielle d'aluminosilicates qui produira les hydrates d'aluminosilicates lors du processus de géopolymérisation.

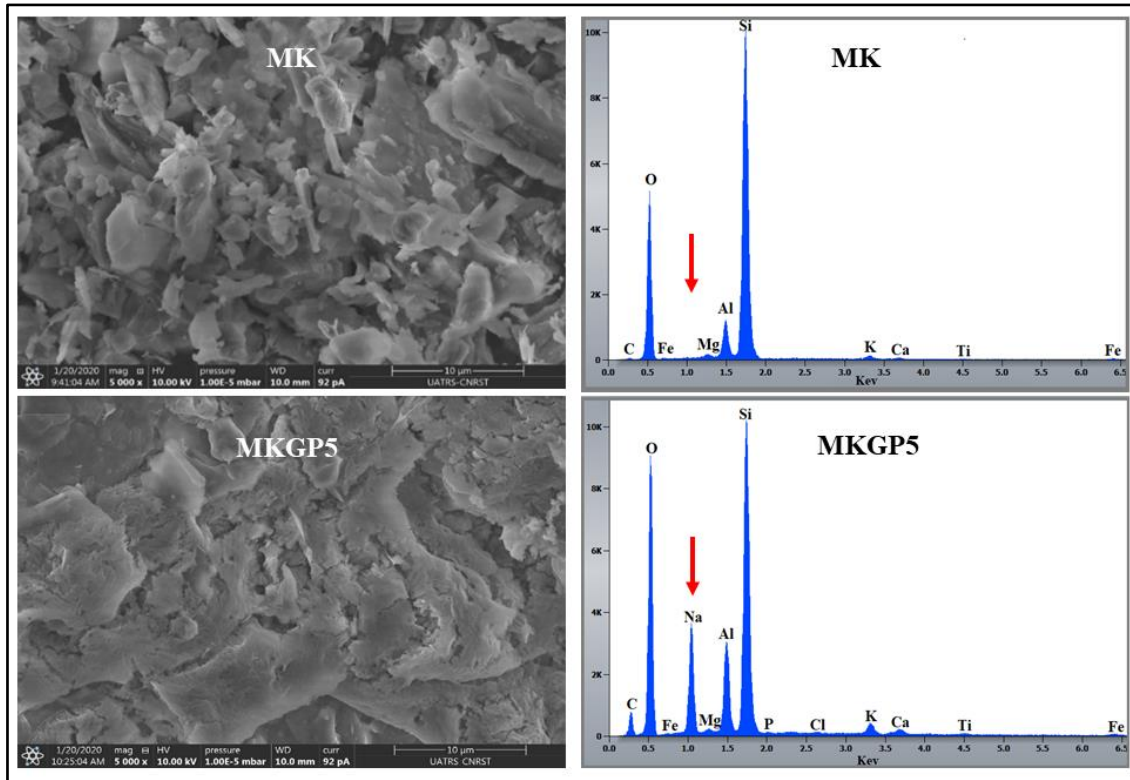
En plus des constituants chimiques du MK, le géopolymère MKGP5 contient du sodium provenant de la solution d'activation alcaline avec des rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,32 et 1,28 respectivement. Ces résultats indiquent l'incorporation de sodium (Na) dans la matrice principale du MKGP5 pour neutraliser la charge négative de la structure géopolymérique (-Si-O-Al-O-Si-) [255].

**Tableau III.6.** Composition chimique du kaolin calciné et de l'échantillon MKGP5.

Échantillons	Composition chimique (p.p.%)							Rapports		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Others	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>MK</b>	66,42	20,31	-	2,04	2,23	2,64	6,36	3,27	-	-
<b>MKGP5</b>	53,16	13,35	17,10	2,06	1,69	3,09	7,55	3,98	0,32	1,28

La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle les caractéristiques microstructurales du MKGP5 en comparaison avec le métakaolin MK (Figure III.6). L'aspect dense témoigne de la progression du processus de géopolymérisation de l'échantillon activé par la solution alcaline. Il convient de noter que le géopolymère élaboré à base de métakaolin présente de nombreuses caractéristiques telles que des vides, des microfissures, des micropores, des particules de MK non activées ou partiellement activées, des sédiments alcalins résiduels ainsi que des liants gélifiés silico-aluminates volumineux et intenses. Le gel liant formé suite au processus de géopolymérisation émerge après le mélange du précurseur MK avec la solution d'activation alcaline. Une proportion notable de particules inactives qui n'ont pas réagi se retrouvent dans les échantillons géopolymères, telles que les particules de quartz et d'illite détectées également par la technique DRX. Ce fait entrave la diffusion et le transfert uniformes de ions Si<sup>4+</sup> (silice) et Al<sup>3+</sup> (alumine) solubilisés, empêchant ainsi leur polymérisation et leur condensation pour produire le liant géopolymère [58]. La microstructure poreuse du MKGP5 facilite, quant à elle, la fixation de nombreuses espèces.

La modification du rapport massique solide/liquide, du rapport massique Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH et de la concentration de NaOH a considérablement modifié la microstructure, la rendant hétérogène avec la présence de microfissures et de micropores. La matrice géopolymère MKGP5 est composée d'un gel aluminosilicaté N-A-S-H et des particules de MK n'ayant pas réagi. La Figure III.6 montre également les résultats d'une analyse EDX de la partie du gel dans la zone choisie du MKGP5 est révèle que les principaux éléments présents dans le géopolymère sont le Silicium Si, l'aluminium Al, le sodium Na et l'oxygène O, confirmant ainsi l'analyse chimique par Fluorescence X. Les résultats des analyses micro-structurales et EDX sont cohérents avec les résultats des analyses FX et DRX. Les résultats microstructuraux obtenus dans le cadre de cette recherche sont cohérents avec les résultats de publications antérieures sur les géopolymères à base de métakaolin [256–258].



**Figure III.6.** Micrographies MEB/EDX de MKGP5 et du MK.

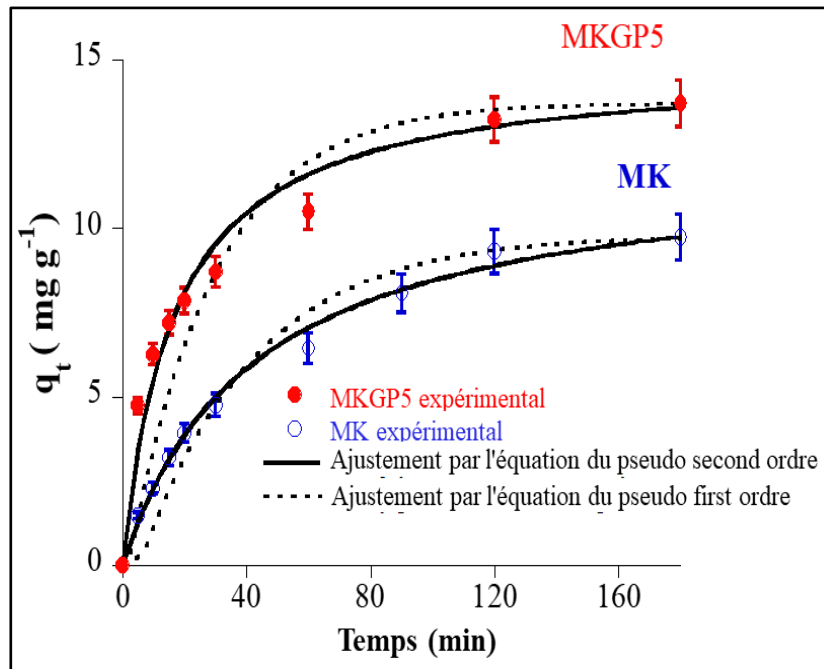
### III.3.4. Adsorption du colorant BM par le géopolymère à base de métakaolin (MKGP5)

#### III.3.4.1. Effet du temps de contact et cinétique d'adsorption

Une étude cinétique du processus d'adsorption a d'abord été menée à une faible concentration du BM (30 ppm) tout en maintenant constants d'autres paramètres, y compris la dose d'adsorbant (2 g.L<sup>-1</sup>), le pH (6,8) et la température ambiante. La Figure III.7 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption du BM sur les deux supports MK et MKGP5 en fonction du temps. Cette figure indique également que l'adsorption maximale du BM est atteinte après environ 120 minutes, suivie d'un plateau de saturation.

Pour une analyse plus approfondie des résultats expérimentaux, les modèles de pseudo premier ordre et pseudo -second ordre ont été testés pour ajuster les données expérimentales. Le modèle du pseudo premier ordre a conduit à des valeurs de coefficient de corrélation R<sup>2</sup> relativement faibles tandis que les valeurs de R<sup>2</sup> sont proches de l'unité (R<sup>2</sup> > 0,99) avec le modèle du pseudo-second ordre. Selon ce modèle, les valeurs calculées de la capacité de sorption à l'équilibre, q<sub>e,2</sub>,

et de la constante de vitesse,  $k_2$ , sont respectivement de  $14,84 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $0,004 \text{ min}^{-1}$ , alors que les valeurs de  $q_{e,1}$ , et  $k_1$  sont respectivement de  $10,09 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $0,02 \text{ min}^{-1}$ . Ces dernières sont largement inférieures aux données expérimentales ( $q_{\text{exp}} = 13,70 \text{ mg g}^{-1}$ ).

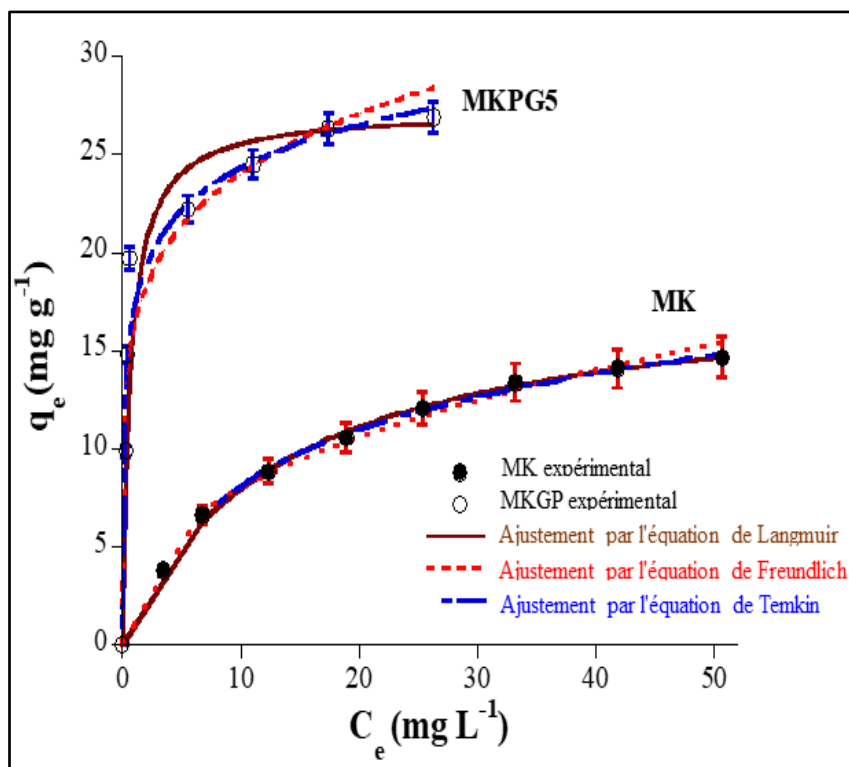


**Figure III.7.** Influence du temps de contact sur l'élimination du colorant BM par les adsorbants MK et MKGP5.

### III.3.4.2. Effet de la concentration initiale et isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, en fonction de la concentration initiale du colorant, ont été obtenues après 3 heures de contact au même pH initial (Figure III.8). La quantité du colorant adsorbé sur la surface du géopolymère augmente proportionnellement avec la concentration jusqu'à atteindre l'équilibre à  $26,40 \text{ mg.g}^{-1}$ . Trois modèles, à savoir les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin, ont été utilisés pour l'estimer [149].

Concernant le MK ou le MKGP5, il apparaît que les trois modèles sont appropriés pour décrire les données expérimentales, bien que le modèle de Temkin soit considéré comme le plus adéquat. Les courbes expérimentales et théoriques illustrées dans la Figure III.8 montrent clairement qu'elles sont bien ajustées par l'équation de Freundlich à faible concentration et que les capacités d'adsorption maximales calculées sont en étroite concordance avec les données expérimentales (voir Tableau III.7).



**Figure III.8.** Effet de la concentration initiale du colorant BM sur son adsorption sur la MK et la MKGP5. Les lignes sont des courbes d'ajustement obtenues à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin.

**Tableau III.7.** Paramètres de Freundlich, Langmuir et Temkin pour l'élimination du colorant MB par les adsorbants MK et MKGP5.

Paramètres		MK	MKGP5
$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$		$14,60 \pm 0,30$	$26,4 \pm 0,50$
Langmuir	$q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	$18,45 \pm 0,28$	$27,20 \pm 0,45$
	$\beta(\text{L/mg})$	$0,075 \pm 0,002$	$1,52 \pm 0,04$
	$R^2$	0,999	0,884
Freundlich	$K_F$	$2,54 \pm 0,02$	$3,34 \pm 0,02$
	$1/n$	$0,49 \pm 0,01$	$0,173 \pm 0,005$
	$R^2$	0,993	0,904
Temkin	$B_T(\text{J/mol})$	$9,56 \pm 0,05$	$7,25 \pm 0,03$
	$K_T(\text{L/g})$	$0,69 \pm 0,04$	$10,50 \pm 0,09$
	$R^2$	0,998	0,999

De manière générale, il est possible de suggérer que le processus d'adsorption du BM se fait en plusieurs étapes et ne peut être décrite par un seul modèle. Il semble donc qu'il y ait une compétition entre l'adsorption sur la surface externe et dans les espaces vides. Cette hypothèse semble raisonnable pour de nombreux systèmes poreux tels que le MK et le MKGP5, en particulier pour les taux d'élimination faibles et moyens. La raison de cette approche est à la fois la répulsion entre les espèces adsorbées et l'hétérogénéité de la surface. Parmi ces trois modèles, les modèles de Freundlich et de Temkin sont fréquemment utilisés pour décrire les processus d'adsorption. En effet, le modèle de Langmuir suppose que la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de l'élimination, ce qui est rarement le cas dans la pratique (Tableau III.7).

### III.3.4.3. Effet de la dose d'adsorbant

En vue de déterminer la quantité optimale d'adsorbant, la dose de géopolymère utilisée est comprise entre 0,5 à 3,5 g/L (Figure III.9). Une augmentation du pourcentage d'élimination est observée jusqu'à 2 g/L suivie par un plateau où la quantité d'adsorbant n'a pas d'influence. Cette observation s'explique par la disponibilité des sites actifs à la surface du géopolymère jusqu'à saturation. Par conséquent, dans les conditions utilisées, la meilleure efficacité d'élimination est basée sur une dose optimale de 2 g/L.

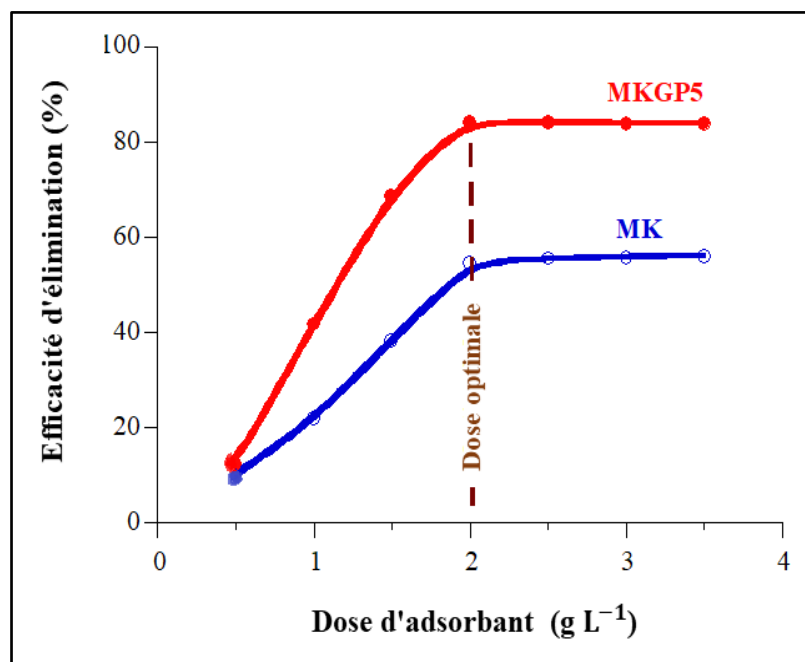
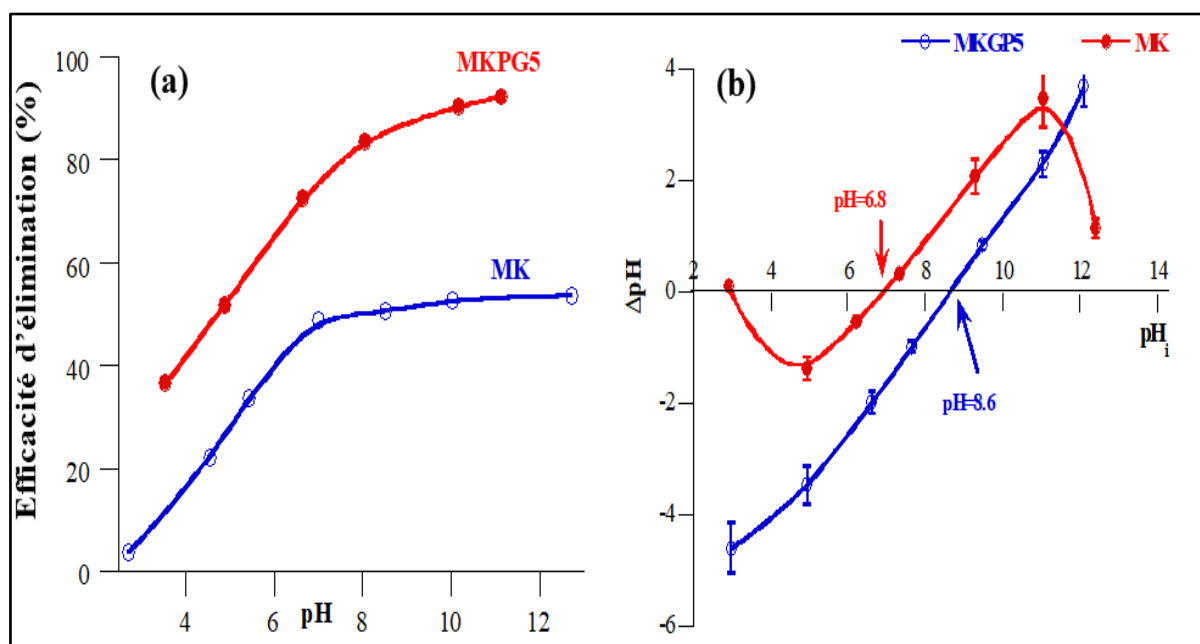


Figure III.9. Influence de la dose d'adsorbant.

### III.3.4.4. $pH_{PCN}$ de l'adsorbant et effet du pH de la solution

Le pH est également un facteur essentiel dans l'élimination des colorants organiques de l'environnement aquatique, affectant la surface chimique des adsorbants ainsi que le taux d'ionisation et la nature du colorant (Figure III.10a). La plus grande quantité adsorbée à la surface du géopolymère est observée à un pH plus élevé (milieu basique). La connaissance du point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) du MK et du géopolymère produit donne des informations supplémentaires sur le mécanisme d'adsorption possible (Figure III.10b). Cette illustration révèle qu'une valeur de pH supérieure à 6,8 pour le MK et à 8,58 pour le géopolymère indique une surface positive, tandis qu'un pH inférieur à 6,8 pour le MK et à 8,58 pour le géopolymère développe une surface négative. À un pH inférieur à 8,6, le colorant BM est chargé positivement et facilement adsorbé sur la surface du géopolymère MKGP5 chargée négativement, confirmant ainsi sa haute performance d'adsorption.

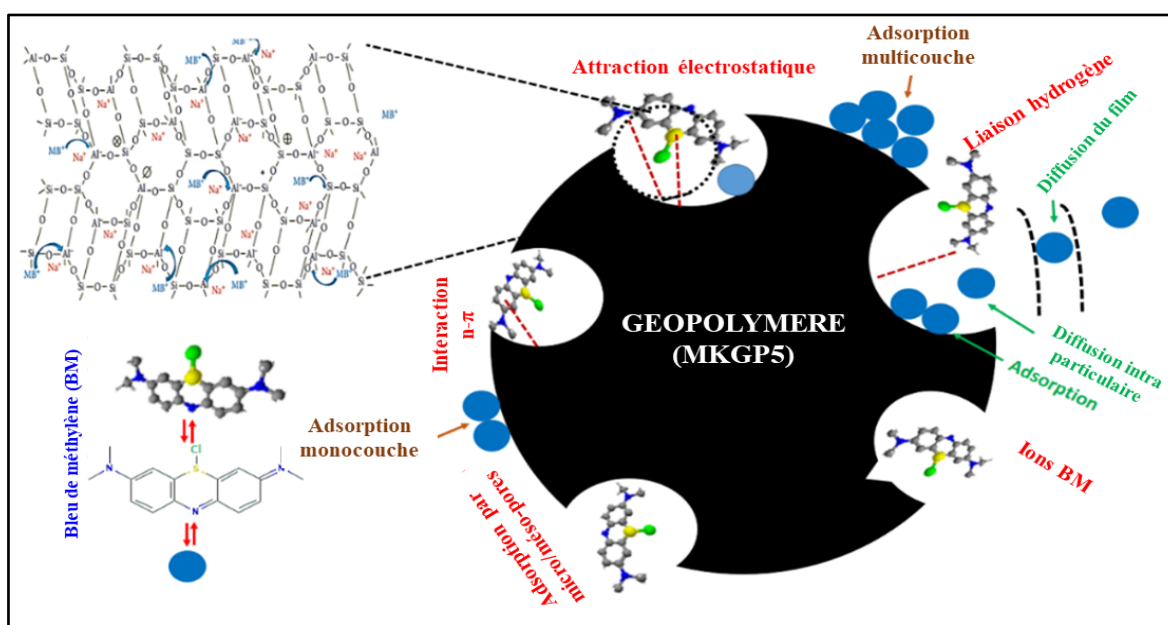


**Figure III.10.** Influence (a) du pH sur l'efficacité d'élimination du colorant BM par les adsorbants MK et MKGP5 ( $C_i(BM) = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ , Temps = 2h, température ambiante) et (b)  $pH_{PCN}$  des adsorbants MK et MKGP5.

La faible quantité de colorant BM adsorbée sur la surface du géopolymère à un pH acide est attribuée à l'excès d'ions  $H^+$  qui entrent en compétition avec les charges positives des molécules du colorant. Il a été rapporté que l'adsorption élevée du colorant BM par le géopolymère à base

de cendres volantes et le géopolymère à base de MK à des valeurs de pH élevées est due à la présence des groupements d'alumine qui sont chargés négativement dans la structure du géopolymère [259]. Ainsi, on peut suggérer que dans un milieu aqueux basique, le pourcentage d'efficacité d'élimination du colorant cationique augmente en raison de l'augmentation de l'affinité électrostatique entre la charge de surface du géopolymère et le colorant cationique [259].

L'élimination du colorant MB d'un environnement aqueux par le géopolymère MKPG5 optimisé est un processus complexe où diverses interactions coexistent pendant le phénomène d'adsorption. En se basant sur l'influence du pH et la cinétique d'adsorption, le mécanisme suggéré est lié à l'interaction électrostatique entre le colorant cationique  $BM^+$ , qui est chargé positivement, et la surface du géopolymère chargée négativement ( $pH_{PCN} = 8,6$ ). De plus, des interactions de type hydrogène se forment entre les groupes hydroxyles (-OH) de la structure géopolymérique et les ions de soufre ( $-S^+$ ) des molécules du BM, ainsi qu'entre les molécules du BM chargées positivement et les molécules O-Si-O chargées négativement de la structure géopolymérique (Figure III.11). Le mécanisme d'adsorption du colorant BM sur un géopolymère à base de métakaolin peut donc être décrit par des interactions électrostatiques, des liaisons n- $\pi$  et des liaisons hydrogène, ainsi que par des échanges d'ions [259,260].



**Figure III.11.** Mécanisme proposé pour l'adsorption du colorant BM sur le géopolymère MKGP5.

L'efficacité d'un adsorbant, son abondance et son coût sont les principaux paramètres à prendre en compte lors de la sélection d'un adsorbant. Les géopolymères peu coûteux synthétisés de manière écologique comme le MKGP5 sont intéressants pour le traitement des eaux. Récemment, divers adsorbants issus de déchets agricoles, de sous-produits industriels ou de matériaux naturels ont fait l'objet d'études approfondies pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux.

Les résultats de notre étude sont comparés à ceux décrits dans la littérature pour d'autres géopolymères (Tableau III.8). D'après ce tableau, le géopolymère MKGP5 présente une très bonne efficacité d'adsorption comparé à divers autres adsorbants.

**Tableau III.8.** Capacité d'adsorption du colorant MB par différents adsorbants, pour différents paramètres de travail.

Type d'adsorbant	Facteurs opérationnels					q <sub>m</sub> (mg/g)	Ref.
	pH	Dose (g/L)	Temps de contact (min)	Température (°C)	Conc.int. (mg/L)		
Géopolymère à base d'acide phosphorique	9,0	0,4	180	28	10-50	3,01	[151]
Géopolymère à base de cendres volantes de biomasse	-	0,4	1800	-	1-50	15,40	[261]
Géopolymère à base de pouzzolane modifiée au peroxyde d'hydrogène	7,5	0,1	60	36	10-50	24,47	[262]
Géopolymère poreux à base de résidus de bauxite modifiés	-	0,5	1440	23	1-75	17,30	[263]
Composite microsphère/géopolymère de gangue de charbon (CG/KGP)	-	4,0	600	25	20-120	24,60	[264]
Géopolymère à base d'argile commune et de cendres de balle de riz	8,0	0,1	80	25	25-50	20,22	[265]
Composite léger à base de géopolymère et de verre expansé	-	10,0	1800	-	2-50	4,90	[260]
Géopolymère composite à base de Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> -CTAB	-	0,1	60	-	50-600	19,70	[266]
Géopolymère à base de cendres volantes (FAG)	5,0	0,1	120	25	5-60	37,04	[246]
Composite	7,0	0,01	30	-	10-100	76,34	[267]

<b>magnétite/géopolymère MGP</b>							
<b>Sphères poreuses de géopolymère à base de cendres volantes de biomasse</b>	-	1,5	1440	-	10-250	30,10	[268]
<b>Géopolymère à base de métakaolin (MKGP5)</b>	8,6	2,0	120	20	20-80	27,20	Cette étude

### III.3.5. Analyse du coût de revient d'un géopolymère

Le coût des adsorbants est un élément important à prendre en considération dans la mise en œuvre pratique de l'adsorption. Néanmoins, l'analyse des coûts est rarement mentionnée dans les travaux publiés. La majorité des études mentionnées dans la littérature se limitent à des estimations en laboratoire de la capacité d'adsorption, en ignorant les aspects économiques. La comparaison directe des coûts des adsorbants devient complexe et peu pertinente sans prendre en compte les caractéristiques et les capacités d'adsorption des différents adsorbants.

Le coût du processus d'adsorption dépend des adsorbants utilisés [269]. Pour l'adsorbant géopolymère, les coûts liés aux réactifs et au processus de synthèse ont été pris en compte, tandis que pour les autres procédés de traitement, le coût a été directement calculé par les fabricants. Le Tableau III.9 résume l'analyse des coûts estimés de la production de l'adsorbant MKGP5 par rapport au charbon actif commercial (CAC).

Le coût de fabrication de l'adsorbant MKGP5 s'élève à 3,85 (USD/kg), tandis que le coût du charbon actif commercial CAC utilisé également dans les processus de traitement des eaux usées atteint 5,70 (USD/kg). Ces chiffres indiquent que le coût de production associé au MKGP5 est inférieur d'environ 2 USD par rapport au prix du CAC.

Le coût de la synthèse d'un gramme d'adsorbant MKGP5 est de 0,00385 (USD), comparé au prix d'achat d'un gramme de poudre de CAC, qui est de 0,0057 (USD). Cette comparaison met en évidence la rentabilité de ce géopolymère à faible coût par rapport à d'autres types d'adsorbants.

Au-delà de l'avantage économique, le MKGP5 est fabriqué à partir de matériaux non polluants, en faisant ainsi un matériau écologique [270].

**Tableau III.9.** Coût estimé de la synthèse du MKGP5 par rapport au charbon actif commercial.

Réactifs	Quantité	Coût total (USD)
<b>Kaolin</b>	1kg	0,10
<b>NaOH</b>	1kg	7,19
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	1L	14,90
<b>Energie pour calciner 1kg de Kaolin</b>	0.11kwatt/1kg	0,17
<b>Eau</b>	1L	0,29
<b>Coût total de la synthèse de 1 kg de géopolymère (MKGP5) dans cette étude</b>		3,85
<b>Coût total de 1kg de charbon actif commercial au Maroc</b>		5,70

### III.4. Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'application du plan composite centré pour optimiser le développement d'un géopolymère à base de métakaolin en tant qu'adsorbant pour le traitement de l'eau, avec un accent particulier sur l'élimination du colorant BM des solutions aqueuses. Les résultats obtenus ont permis d'émettre les conclusions suivantes :

1. L'application de la méthode du plan composite centré (PPC) a permis de concevoir des géopolymères à base de métakaolin avec différentes solutions d'activation, visant à obtenir un matériau optimisé pour l'élimination du colorant BM.
2. Le géopolymère élaboré avec un rapport massique Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH de 1,5, un rapport massique solide/liquide de 1,5 et une concentration en NaOH de 14 mol/L a montré la meilleure performance, affichant un rendement d'élimination maximal de 86,98 %.
3. L'adsorbant MKGP5, issu du géopolymère optimisé, a été caractérisé et testé pour l'élimination du colorant BM. Les paramètres clés influençant l'efficacité d'élimination du colorant BM ont été identifiés, notamment la quantité d'adsorbant, le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration initiale du colorant BM et la température.
4. Les cinétiques d'adsorption ont été bien décrites par l'équation cinétique pseudo-second ordre, tandis que les isothermes ont été ajustées de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich.

5. Comparé à d'autres géopolymères utilisés dans le traitement de l'eau, le géopolymère MKGP5 optimisé a démontré une capacité d'adsorption élevée, faisant de lui un matériau prometteur pour l'élimination des colorants cationiques présents dans les eaux usées.

En résumé, l'application du plan composite centré s'est révélée être une méthode efficace pour élaborer un géopolymère à base de métakaolin très performant en tant qu'adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par des colorants. Le géopolymère MKGP5 optimisé présente des caractéristiques avantageuses, en faisant ainsi une option attrayante pour la dépollution des eaux industrielles et domestiques. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives prometteuses pour l'utilisation de matériaux géopolymères écologiques dans le domaine du traitement de l'eau, contribuant ainsi à une meilleure gestion des ressources en eau et à la préservation de l'environnement.

**CHAPITRE IV : CARACTERISTIQUES,  
MICROSTRUCTURE ET OPTIMISATION DE LA  
PATE GEOPOLYMERE A BASE DE TROIS  
PRECURSEURS ALUMINOSILCATES PAR LA  
METHODOLOGIE DU PLAN DE MELANGE**

Ce chapitre a fait l'objet d'un article intitulé "Characteristics, microstructures, and optimization of the geopolymer paste based on three aluminosilicate materials using a mixture design methodology" publié dans le journal 'Construction and Building Materials'. Vol 384 (2023) 131475.

## **IV.1. Introduction**

Ce chapitre se focalise sur l'étude des caractéristiques structurales et microstructurales tout en optimisant la résistance à la compression de la pâte géopolymère au moyen d'un plan de mélange, en utilisant trois matériaux aluminosilicatés différents (Kaolin, Métakaolin et cendres volantes). Dans cette étude, un plan de mélange simplex centroïde augmenté a été appliqué pour modéliser et optimiser la synthèse de la pâte géopolymère. Les propriétés étudiées sont la densité apparente et la résistance à la compression, qui sont des paramètres cruciaux pour l'évaluation des géopolymères. Notre objectif est d'obtenir la résistance mécanique la plus élevée en mélangeant judicieusement les trois constituants de la pâte géopolymère. Les données expérimentales ont été recueillies et exploitées pour développer des modèles mathématiques, qui ont été soumis à une évaluation statistique via l'analyse de la variance (ANOVA) et à une validation diagnostique. Par la suite, nous avons utilisé des courbes iso-réponses et une fonction de désirabilité pour déterminer la combinaison optimale des trois composants du système ternaire K-MK-CVs, afin de formuler un composite géopolymère optimisé présentant la densité apparente et la résistance à la compression les plus élevées.

Les précurseurs d'aluminosilicate et les matériaux géopolymères ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques physicochimiques telles que la fluorescence des rayons X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage avec analyse EDX et la microscopie électronique à transmission.

## **IV.2. Démarche expérimentale**

### **IV.2.1. Synthèse des géopolymères**

La solution d'activation alcaline a été préparée en mélangeant les solutions de NaOH (12M) et de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, avec un rapport massique Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH fixé à 2,5, au moins 24 heures avant son utilisation. Ensuite, les différents systèmes géopolymériques ont été formulés en mélangeant sous agitation les solutions alcalines et les douze sources aluminosilicatées avec des rapports

massiques solide/liquide de 2,5. Les douze sources aluminosilicatées ont été obtenues en mélangeant les trois matières premières selon les proportions requises définies par le plan simplex-centroïde augmenté et présentées dans le diagramme ternaire de la Figure IV.1. Ensuite, les mélanges obtenus ont été versés dans des moules cylindriques en plastique de 35 mm de diamètre (D) et 70 mm de hauteur (h), et conservés dans une étuve à 70°C pendant 24 heures. Après démoulage, les échantillons ont été conservés à l'air ambiant jusqu'au moment des essais mécaniques (28 jours de durcissement).

## **IV.2.2. Plan d'expériences, analyse statistique et optimisation**

### **IV.2.2.1. Plan de mélange**

La procédure du plan d'expériences a été appliquée pour trouver la formule optimale tout en réduisant le nombre d'essais au minimum. Cette approche permet d'identifier le lien existant entre les variantes et les résultats évalués. Le plan de mélange représente le plan expérimental le plus facile à mettre en œuvre, dans lequel les variables du processus sont des constituants ou des proportions [271].

Après l'implémentation et la vérification de la conception, diverses réponses avec diverses combinaisons de composants ont été évaluées afin d'optimiser les formulations des mélanges et de sélectionner les meilleures variables pour ces mélanges [272].

Dans ce contexte, l'objectif de l'optimisation par l'application du plan de mélange est de trouver la combinaison optimale possible entre les trois composants utilisés afin de développer le géopolymère présentant les meilleures performances mécaniques.

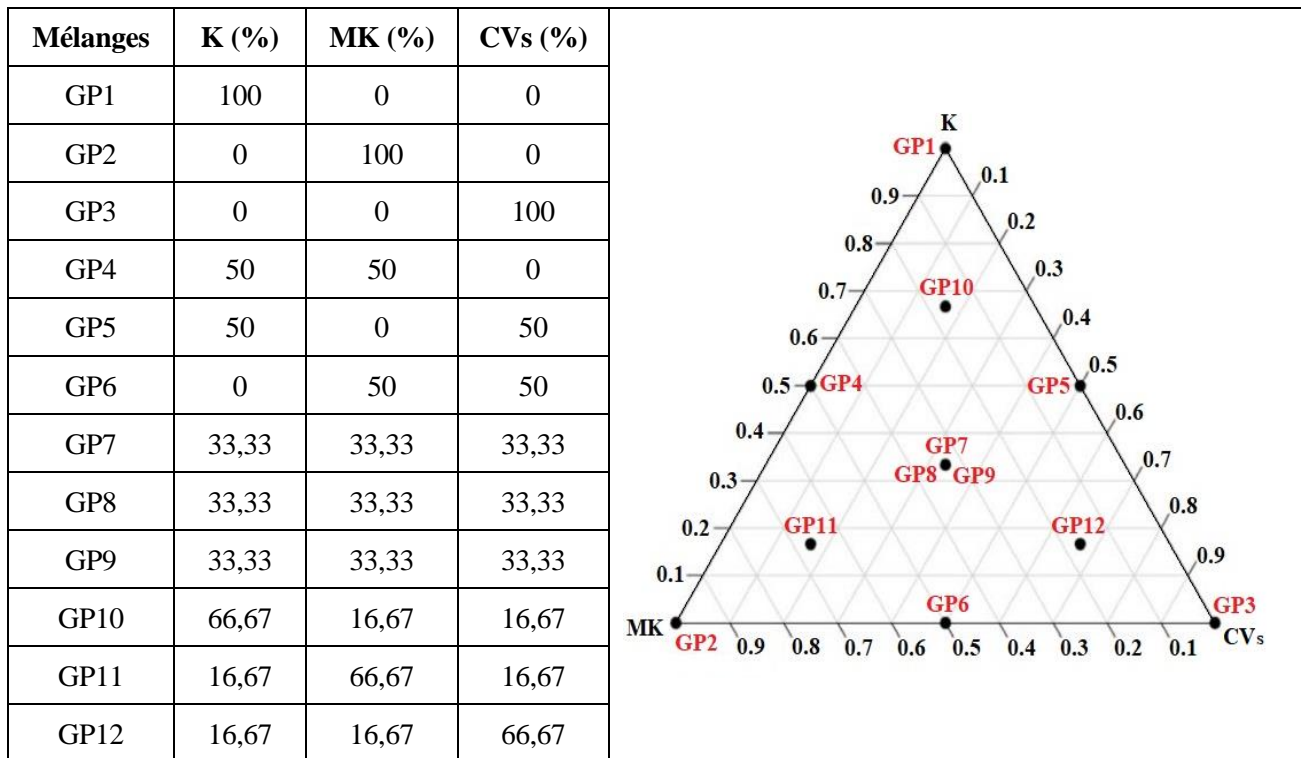
### **IV.2.2.2. Contrainte essentielle du plan de mélange**

En spécifiant les pourcentages des n-1 premiers constituants, le pourcentage du n<sup>ième</sup> constituant ne peut pas être choisi au hasard, puisqu'il a déjà été spécifié.

Lorsque  $X_i$  a été enregistré comme la teneur du constituant i, le total des teneurs de tous les constituants du mélange est exprimé mathématiquement par la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \text{ with } 0 \leq X_i \leq 1 \quad (\text{IV.1})$$

Cette équation (IV.1) est appelée la contrainte fondamentale du mélange [273].



**Figure IV.1.** Positions des points expérimentaux pour le plan simplex-centroïde augmenté comprenant trois composants purs, des mélanges moitié/moitié, des mélanges équi-proportionnels des trois composants et des mélanges situés aux centres de gravité des simplex unitaires [274].

#### IV.2.2.3. Matrice d'expériences et modèle mathématique

Dans le but d'optimiser le processus, nous avons choisi d'utiliser un plan simplex-centroïde augmenté (Figure IV.1). Ce plan comprend un total de dix expériences réparties de la manière suivante : les trois sources aluminosilicatées aux sommets du triangle (essais 1, 2 et 3), les mélanges binaires en proportions égales 0,5/0,5 (essais 4, 5 et 6), le mélange ternaire en proportions égales des trois composants (essai 7), ainsi que les points de contrôle (essais 8, 9 et 10). L'essai 7 a été répété trois fois afin d'identifier l'erreur absolue et la comparer à l'erreur non ajustée. Par conséquent, le nombre total d'essais réalisés dans le cadre de ce plan était de douze. Cette matrice expérimentale est présentée dans le Tableau IV.1.

Le modèle de régression cubique spécial a été appliqué pour représenter les réponses en fonction des variables indépendantes selon l'approche du mélange [275]:

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \varepsilon$$

**(IV.2)**

Avec :

Y : valeurs des variables de réponse.

$\beta_1$ ,  $\beta_2$ , et  $\beta_3$  sont les coefficients des termes linéaires.

$\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$ , et  $\beta_{33}$  sont les coefficients des termes binaires.

$\beta_{123}$  est le coefficient du terme ternaire.

$\varepsilon$  est le terme d'erreur.

**Tableau IV.1.** Matrice expérimentale générée.

Numéro d'expériences	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	1,00	0,00	0,00
2	0,00	1,00	0,00
3	0,00	0,00	1,00
4	0,50	0,50	0,00
5	0,50	0,00	0,50
6	0,00	0,50	0,50
7	0,33	0,33	0,33
8	0,33	0,33	0,33
9	0,33	0,33	0,33
10	0,67	0,17	0,17
11	0,17	0,67	0,17
12	0,17	0,17	0,67

#### IV.2.2.4. Analyse statistique

Le rapport entre le carré moyen dû à la régression (CM<sub>R</sub>) et le carré moyen résiduel (CM<sub>r</sub>), F<sub>ratio(R/r)</sub>, a été utilisé pour examiner la signification statistique du modèle à un niveau de confiance de 95 % [276]. Une valeur de F plus élevée justifie la fluctuation des données par rapport à leur moyenne. Il existe également un rapport entre le carré moyen dû au défaut d'ajustement CM<sub>DA</sub> et le carré moyen dû à l'erreur pure CM<sub>EP</sub>, F<sub>ratio(DA/EP)</sub>, qui a été appliqué pour évaluer si le modèle s'adaptait bien aux données observées. Des valeurs élevées de F<sub>ratio(DA/EP)</sub> suggèrent une inadéquation du modèle [277]. En outre, un coefficient de

détermination  $R^2$  a été calculé pour évaluer la qualité de l'ajustement du modèle polynomial de premier ordre. Ce coefficient permet de mesurer l'adéquation de l'équation de régression aux données expérimentales. Ce coefficient reflète la corrélation au niveau de confiance de 95 %. Le test t-student a été utilisé pour déterminer l'importance des facteurs, c'est à dire confirmer ou réfuter leur influence. Tous les facteurs énumérés dans le tableau des coefficients sont associés à des valeurs p et aux valeurs t-student. Les valeurs p sont considérées comme le seuil de signification le plus bas permettant de rejeter les hypothèses nulles [278]. Enfin, le test de corrélation de Pearson a été utilisé pour évaluer la corrélation entre la résistance à la compression et la densité apparente.

#### **IV.2.2.5. Outils d'optimisation**

Le plan d'expériences, l'analyse statistique et l'explication graphique ont été réalisés à l'aide des logiciels JMP IV.14 et Expert Design IV.12. Les programmes utilisés fournissent un ensemble de ressources permettant d'identifier la composition optimale. Initialement, les graphiques d'iso-réponses ont été utilisés pour déterminer les zones de compromis entre les différents constituants. L'objectif de cet outil est d'obtenir un graphique de surface permettant d'illustrer les variations de la réponse et la compréhension de la relation entre la variable de réponse et les facteurs qui l'affectent [279]. Ensuite, la fonction de désirabilité a été appliquée pour obtenir la meilleure formulation. Cette fonction, dont les valeurs varient de 0 à 1, permet d'obtenir un réglage optimal précis [280]. Enfin, un point de contrôle sur le mélange idéal a été utilisé. Il s'agit d'une expérience réelle réalisée pour vérifier l'applicabilité du plan proposé.

### **IV.3. Résultats et discussion**

#### **IV.3.1. Formulations du plan de mélange**

##### **IV.3.1.1. Résistance à la compression et densité apparente des formulations géopolymériques**

Le plan de mélange contenant les diverses combinaisons des trois précurseurs aluminosilicatés étudiés (K, MK et CVs) et les deux réponses observées (résistance à la compression et densité apparente) de chaque mélange géopolymérique, est reporté dans le Tableau IV.2. Les expériences ont été menées après avoir été randomisées, et chacune de ces réponses est une moyenne de trois répétitions.

La résistance à la compression et la densité apparente des échantillons de géopolymères varient entre 7,59 et 19,48 MPa et 1,524 et 1,822 g/cm<sup>3</sup>, respectivement. Avant de commencer l'étude statistique, il est important de noter clairement que les mélanges avec une teneur significative en cendres volantes (CVs) de 50% ou plus (GP3, GP6, et GP12) possèdent des densités apparentes et des résistances à la compression plus élevées que les mélanges avec 50% ou plus de Kaolin (GP1, GP4, et GP10). En outre, la combinaison entre 0,5CVs et 0,5MK (GP6) a permis d'obtenir la meilleure densité et la meilleure résistance (19,48 MPa et 1,805 g/cm<sup>3</sup>). Par ailleurs, une corrélation significative a été observée entre ces deux réponses ( $r=0,88$  ; valeur  $p < 0,001$ ), comme indiqué dans la littérature précédente. Ces données obtenues seront expliquées ultérieurement par les mesures physicochimiques.

**Tableau IV.2.** Différents mélanges résultant du plan de mélange sélectionné et les réponses enregistrées pour chaque expérience.

Codage expérimental	Rapport massique de K	Rapport massique de MK	Rapport massique de CVs	Résistance à la compression	Densité apparente
				MPa	g/cm <sup>3</sup>
1	1,0000	0,0000	0,0000	7,59	1,524
2	0,0000	1,0000	0,0000	9,01	1,678
3	0,0000	0,0000	1,0000	18,9	1,790
4	0,5000	0,5000	0,0000	7,86	1,579
5	0,5000	0,0000	0,5000	11,66	1,711
6	0,0000	0,5000	0,5000	19,48	1,805
7	0,3333	0,3333	0,3333	11,63	1,714
8	0,3333	0,3333	0,3333	11,78	1,690
9	0,3333	0,3333	0,3333	11,26	1,709
10	0,6667	0,1667	0,1667	9,69	1,622
11	0,1667	0,6667	0,1667	11,02	1,703
12	0,1667	0,1667	0,6667	17,91	1,822

#### IV.3.1.2. Validation statistique du modèle postulé

Concernant les données de l'analyse de la variance regroupées dans le Tableau IV.3, on peut conclure que l'effet principal de la régression était statistiquement significatif car la probabilité

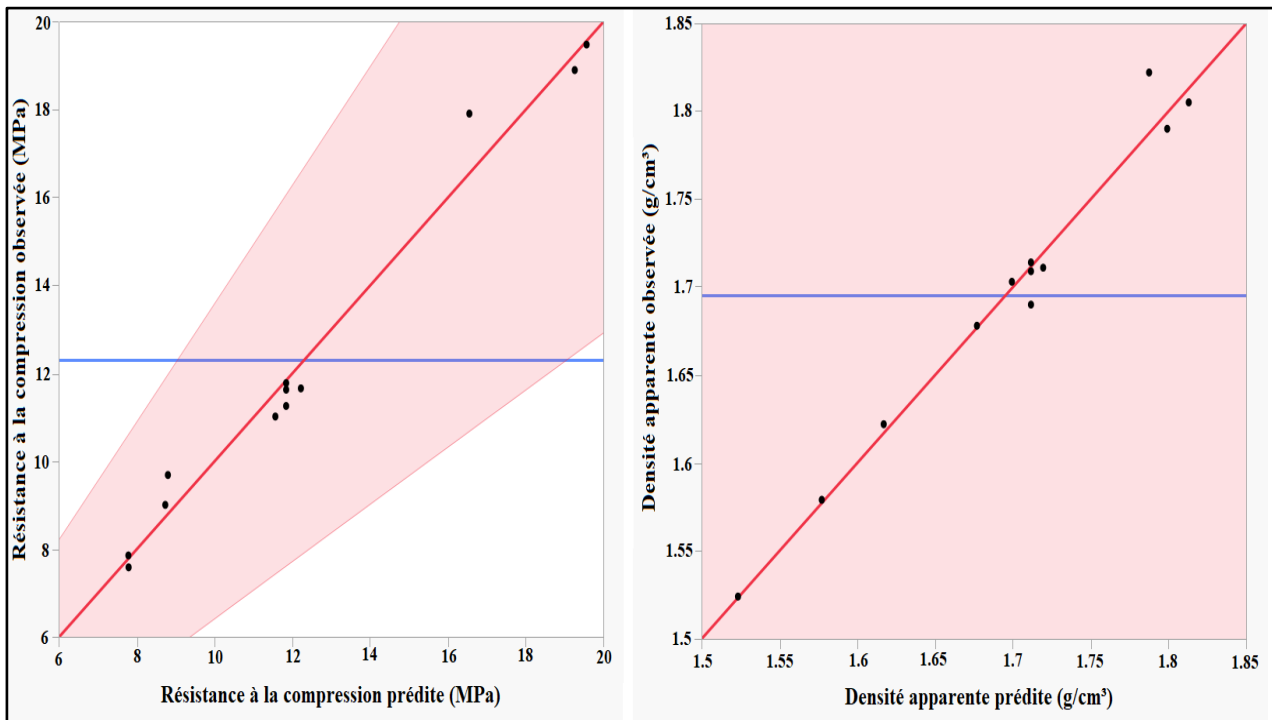
de signification du risque (valeur p) était inférieure à 0,05 (0,0005\* et 0,0006\* pour la résistance à la compression et la densité apparente, respectivement). Le calcul du rapport  $F_{Ratio(R/r)}$  des deux réponses a révélé qu'il était environ neuf fois supérieur à la valeur théorique de F (0,05 ; 6,5) qui était égale à 4,95 au niveau de confiance de 95 %.

En outre, l'analyse statistique ANOVA a montré que les modèles sont adéquats puisque la probabilité de signification du risque (valeur p) est supérieure à 0,05 (0,0547 et 0,2385). Il convient également de noter que le calcul du  $F_{Ratio(DA/EP)}$  pour les deux réponses est inférieur à la valeur théorique de F (0,05 ; 3,2) au niveau de confiance de 95 %, qui est d'environ 19,16.

**Tableau IV.3.** Analyse de la variance pour les modèles ajustés.

Source de variance		Régression	Résidus	Manque d'ajustement	Erreur pure	Total	R <sup>2</sup>
<b>Réponse</b>	<b>ddl</b>	6	5	3	2	11	
<b>Résistance à la compression (MPa)</b>	<b>SC</b>	186,0726	3,8917	3,7485	0,1432	189,9643	0,98
	<b>CM</b>	31,0121	0,7783	1,2495	0,07		
	<b>F</b>	39,8436		17,4400			
	<b>p-value</b>	0,0005*		0,0547			
<b>Densité apparente (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>SC</b>	0,0845	0,0019	0,0016	0,0003	0,0865	0,97
	<b>CM</b>	0,0141	0,0004	0,0005	0,0002		
	<b>F</b>	36,4892		3,3471			
	<b>p-value</b>	0,0006*		0,2385			

Ces résultats ont été corroborés par le graphique présenté à la Figure IV.2, où les courbes des valeurs observées en fonction des valeurs attendues se présentent sous forme de lignes droites.



**Figure IV.2.** Courbes des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.

### IV.3.1.3. Effets des composants et modèles ajustés

Les effets de tous les facteurs testés, ainsi que les valeurs statistiques t-student et la probabilité observée (valeur p), sont rassemblés dans le Tableau IV.4. Les coefficients du modèle sont statistiquement significatifs puisque leurs valeurs p sont inférieures à 0,05, et ceux dont les valeurs p supérieures à 0,05 ont été retirés du modèle.

D'après ce tableau, les coefficients statistiquement significatifs sont les termes linéaires  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  et les termes d'interaction binaires  $b_{23}$  pour les deux réponses étudiées. Par conséquent, les deux modèles mathématiques postulés qui décrivent les réponses étudiées en fonction des trois constituants sont représentés par les équations suivantes :

- Résistance à la compression (MPa) :  $Y = 7.79 X_1 + 8.73 X_2 + 19.25 X_3 + 22.26 X_2 X_3 + \varepsilon$  **(IV.3)**

- Densité apparente ( $\text{g/cm}^3$ ) :  $Y = 1.52 X_1 + 1.67 X_2 + 1.79 X_3 + 0.29 X_2 X_3 + \varepsilon$  **(IV.4)**

### IV.3.1.4. Optimisation des formulations

L'optimisation par l'approche du plan d'expérience implique la recherche de la combinaison optimale des variables qui peuvent conduire aux valeurs de réponse les plus recherchées. En outre, ces valeurs doivent être disponibles sur le domaine expérimental.

**Tableau IV. 4.** Effets des coefficients du modèle liant les réponses aux facteurs.

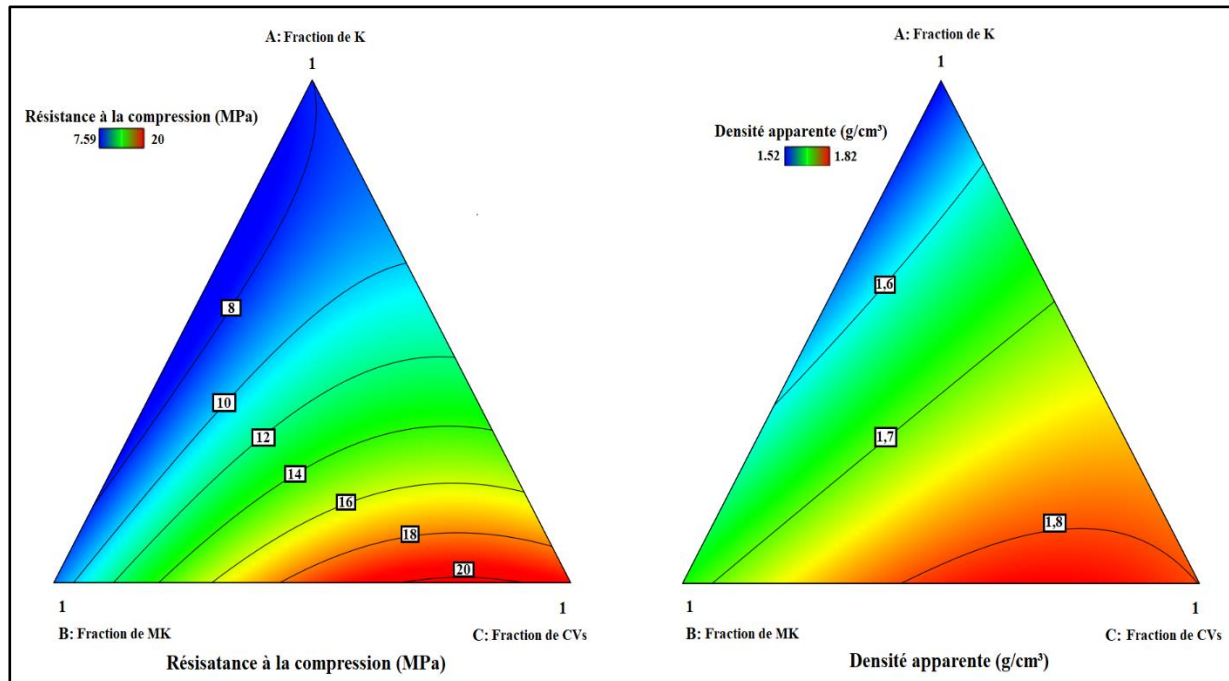
Terme	Coeff.	Résistance à la compression (MPa)				Densité apparente (cm <sup>3</sup> /g)			
		Estim.	2	Rapport t	Prob> t	Estim.	ES	Rapport t	Prob> t
Fraction de K (mélange)	b <sub>1</sub>	7,79	0,852	9,14	0,0003*	1,52	0,019	80,27	<,0001*
Fraction de MK (mélange)	b <sub>2</sub>	8,73	0,852	10,25	0,0002*	1,67	0,019	88,36	<,0001*
Fraction de CVs (mélange)	b <sub>2</sub>	19,25	0,852	22,60	<,0001*	1,79	0,019	94,80	<,0001*
Fraction de K * Fraction de MK	b <sub>12</sub>	-1,91	4,291	-0,44	0,6750	-0,09	0,095	-0,96	0,3810
Fraction de K * Fraction de CVs	b <sub>13</sub>	-5,22	4,291	-1,22	0,2780	0,23	0,095	2,44	0,0590
Fraction de MK * Fraction de CVs	b <sub>23</sub>	22,26	4,291	5,19	0,0035*	0,29	0,095	3,14	0,0257*
Fraction de K * Fraction de MK * Fraction de CVs	b <sub>123</sub>	-47,76	23,339	-2,05	0,0961	-0,10	0,520	-0,20	0,8498

#### IV.3.1.4.1. Profil du mélange

Le diagramme de mélange illustré à la Figure IV.3 montre la combinaison optimale des trois constituants K, MK et CVs qui permet d'améliorer les deux réponses (résistance à la compression et densité apparente). Ce graphique permet d'afficher la relation entre chacune des deux réponses et les proportions des constituants qui les influencent [281]. Il est généré par le logiciel Design Expert sur la base des courbes d'iso-réponses, qui sont idéalement adaptées à l'étude des conditions optimales pour atteindre les meilleures valeurs possibles. La couleur rouge signifie une augmentation de la réponse, tandis que la couleur bleue indique une réduction de la réponse.

Les graphiques représentés dans la Figure IV.3 montrent que les zones dans lesquelles les deux réponses atteignent leurs valeurs maximales correspondent à la région de mélange binaire entre MK et CVs. En optant pour un mélange composé majoritairement de CVs et de MK en petite quantité, il est envisageable d'atteindre des valeurs de résistance à la compression et de densité

apparente d'environ 20 MPa et 1,8 g/cm<sup>3</sup>, respectivement, comme suggéré par les zones rouges des graphiques.

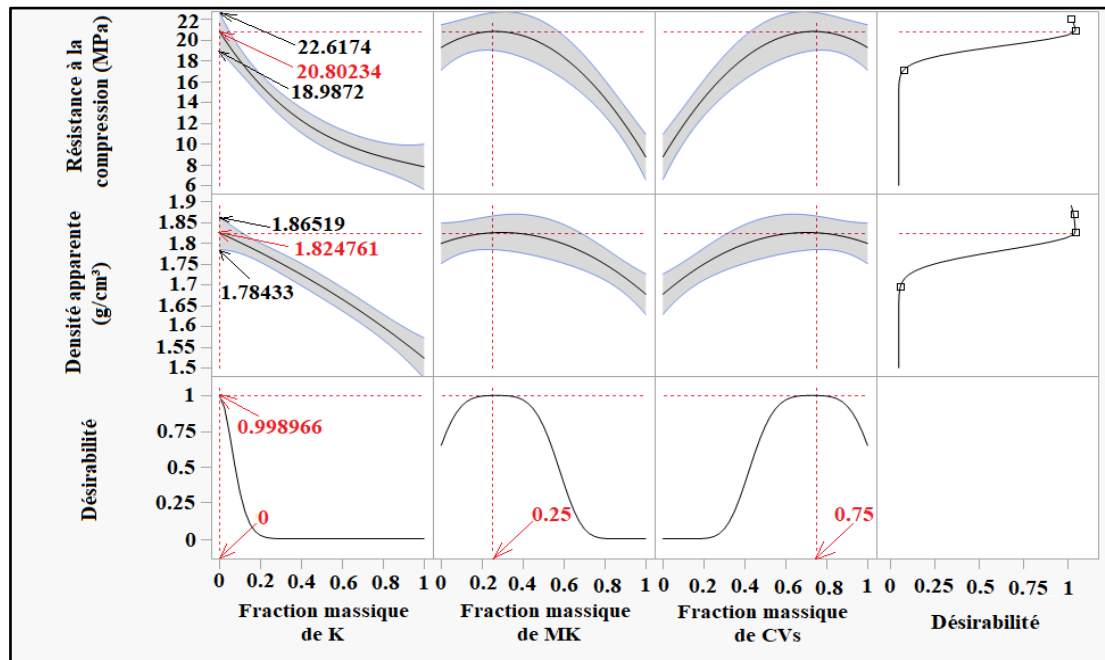


**Figure IV.3.** Profil du mélange présentant la zone de maximisation des deux réponses en fonction des trois constituants.

#### IV.3.1.4.2. Étude de désirabilité

La fonction de désirabilité sera utilisée pour connaître les valeurs maximales des deux réponses qui peuvent être atteintes ainsi que les proportions exactes des constituants. Cet outil permet d'identifier précisément les proportions optimales qui conduisent à la résistance à la compression et à la densité apparente souhaitées avec un degré de compromis spécifique (désirabilité). La Figure IV.4 illustre la courbe de désirabilité pour l'optimisation simultanée des deux réponses. Cette figure suggère que les valeurs maximales des deux réponses pourraient atteindre 20,80 MPa pour la résistance à la compression et 1,82 g/cm<sup>3</sup> pour la densité apparente. Il serait possible d'atteindre ces valeurs avec une désirabilité d'environ 99% en assurant les conditions de fonctionnement suivantes :

- Proportion massique K de 0 % ;
- Proportion massique MK de 25 % ;
- Proportion massique CVs de 75 %.



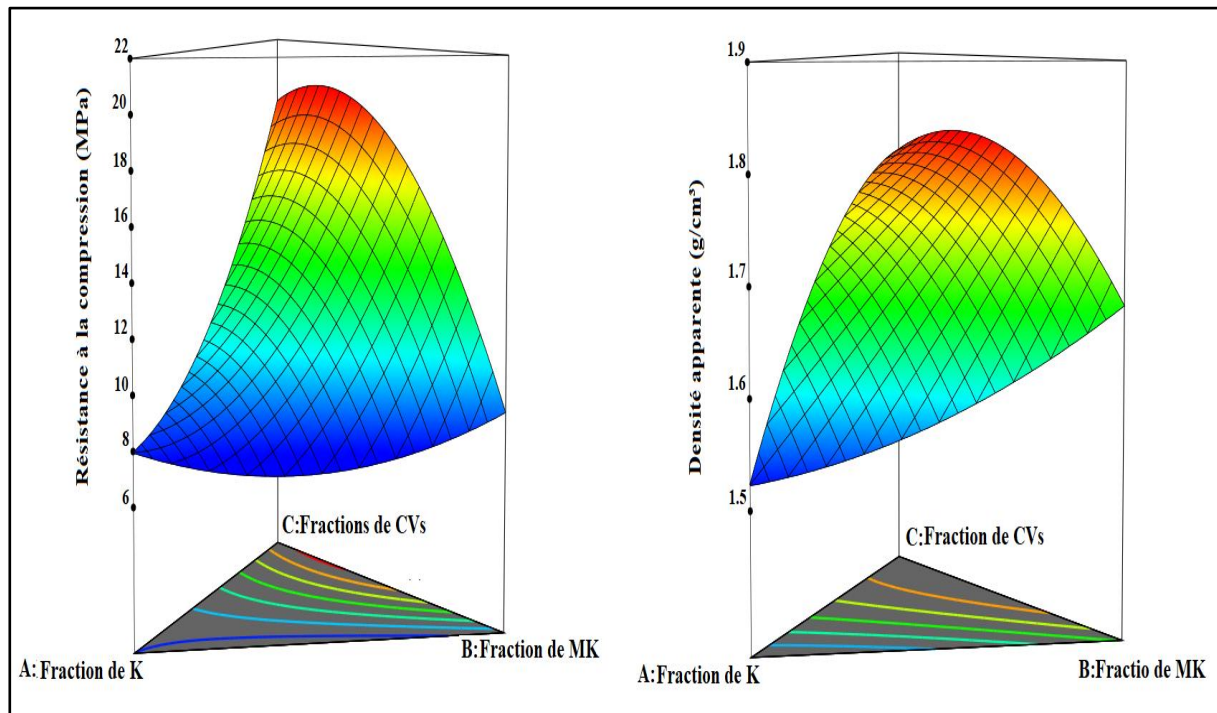
**Figure IV.4.** Profil de désirabilité des conditions optimales pour les deux réponses.

#### IV.3.1.4.3. Représentation du profil de surface en 3D

Le graphique 3D affiché dans la Figure IV.5 confirme les résultats obtenus à partir du graphique 2D (Figure IV.3) en suggérant que la zone optimale existe dans la région du triangle formé par les deux composants : Cendres volantes et Métakaolin.

### IV.3.2. Études comparatives sur l'application du plan de mélange dans l'optimisation

En comparaison avec d'autres études ayant recherches utilisées des plans de mélange pour optimiser la synthèse de géopolymères à hautes performances, il y a un manque de recherches concernant l'utilisation du mélange ternaire kaolin, métakaolin et cendres volantes comme précurseurs aluminosilicatés pour la formulation de géopolymères. Cependant, des études similaires ont été menées en utilisant les plans de mélange pour déterminer les formulations optimales pour d'autres sources aluminosilicatées afin de produire des géopolymères avec d'excellentes propriétés mécaniques. La combinaison optimale varie d'une étude à l'autre en fonction du type du plan de mélange appliqué ainsi que des sources d'aluminosilicates et d'autres facteurs d'influence.



**Figure IV.5.** Représentation 3D illustrant la zone de compromis souhaitée dans la région de mélange binaire entre MK et CVs.

A titre d'exemple, Kalaw et al. ont synthétisé des pâtes géopolymères à partir d'un mélange ternaire constitué de mâchefers de charbon (MC), de cendres volantes de charbon (CVC) et de cendre de coque de riz (CCR) comme source d'aluminosilicates. Dans la section expérimentale, la résistance à la compression de 17,1 MPa, la conductivité thermique de 0,537 W/m°C et la densité apparente de 1,850 g/cm<sup>3</sup> ont été les résultats les plus élevés obtenus avec la combinaison optimale d'un mélange ternaire 85-10-5 constitué de 85% de MC, 10% de CVC et 5% de CCR [282]. Dans une autre étude, réalisée par Nguyen et al., des matériaux géopolymères ont été élaborés en utilisant un mélange ternaire composé de terre diatomée (TD), de balle de riz (BaR) et de boue de riz (BoR) comme matières premières et d'excellents résultats ont été obtenus. En effet, les auteurs ont trouvé une résistance à la compression de 13,02 MPa, une conductivité thermique de 0,45 W/m.K, une densité apparente de 1,324 g/cm<sup>3</sup> et une absorption d'eau de 0,1993g/cm<sup>3</sup>. Ces performances ont été atteintes pour un mélange ternaire de 24,57 % de TD, 53,96% de BaR et 21,47% de BoR [283]. Driouich et al. ont présentés des résultats concernant les résistances à la compression de liants géopolymères à base des mélanges ternaires de métakaolin (MK), de cendres volantes (CVs) et de solution d'activation alcaline (AA), en utilisant l'approche du plan de mélange. Les résultats obtenus ont

révélé que le géopolymère formulé avec la composition optimale de 44,7 % de MK, 32,7 % de CVs et 22,6 % d'AA a atteint la plus haute résistance à la compression, soit 19,34 MPa [284].

La présente étude a permis d'obtenir une formulation optimale constituée par 75% de CVs et 25% de MK pour la synthèse d'un géopolymère présentant une résistance à la compression pouvant atteindre 20,80 MPa. Cette performance représente une amélioration significative par rapport aux études précédemment citées. Ce résultat souligne l'importance de mener des études d'optimisation à l'aide de plans de mélange afin de déterminer la combinaison optimale entre les précurseurs aluminosilicatés en vue de produire des géopolymères de haute performance dotés d'excellentes propriétés mécaniques.

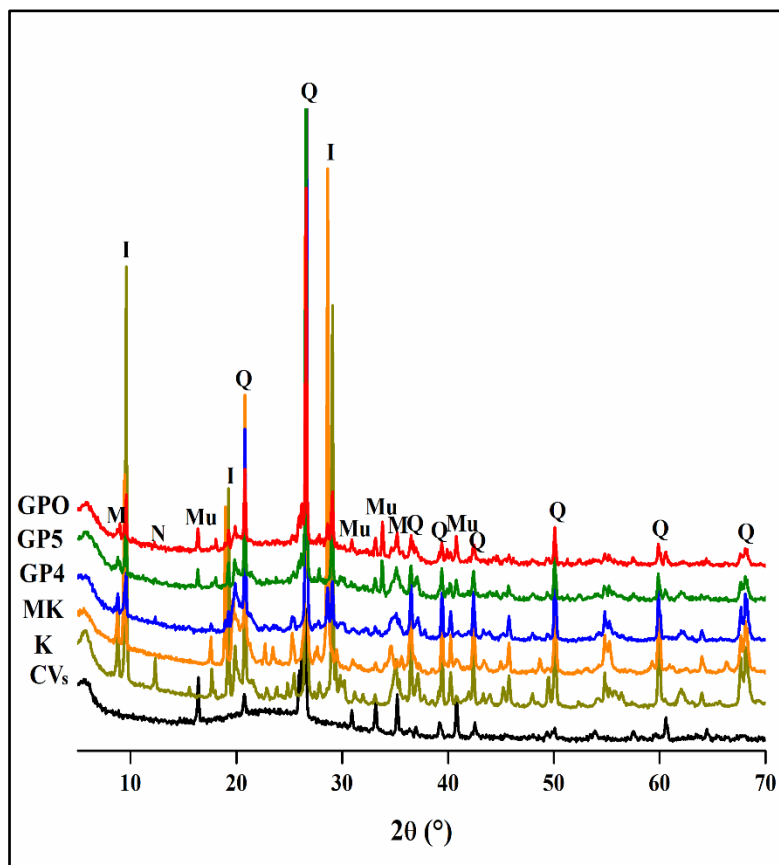
### **IV.3.3. Caractérisation des matériaux**

Cette section concerne la caractérisation de chacune des trois sources aluminosilicatées (K, MK et CVs) ainsi que les trois échantillons de géopolymères GP4, GP5 et GPO (GP6) présentant respectivement les résistances à la compression et les densités apparentes les plus faibles, moyennes et optimales.

#### **IV.3.3.1. Analyse par DRX**

La Figure IV.6 présente les diffractogrammes de rayons X de trois précurseurs aluminosilicatés (CVs, K et MK) et ceux des échantillons géopolymères synthétisés (GP4, GP5 et GPO). L'existence d'une large bosse située entre 15-35° (2 $\theta$ ) dans le diagramme DRX de CVs, indique la présence d'une phase amorphe [285]. On remarque également quelques pics de diffraction distincts attribués au quartz et à la mullite. Le profil de rayons X du kaolin (K) a révélé l'existence de pics de diffraction fins spécifiques aux phases minérales détectées dans ce matériau. Ces phases sont représentées par trois minéraux cristallins majeurs qui sont : l'illite, la Muscovite et le Quartz. Après le processus de calcination, le spectre DRX de l'échantillon traité thermiquement (MK) se caractérise par une diminution significative de l'intensité de certains pics de diffraction, en particulier ceux associés à l'illite et à la muscovite. De plus, on observe la disparition de certains pics de la nacrite. Néanmoins, la plupart des pics attribués au quartz sont demeurés inchangés bien que certains aient montré une légère diminution d'intensité. Ces variations peuvent être expliquées par la déshydroxylation des molécules H<sub>2</sub>O présentes dans la structure du kaolin lors du traitement thermique, conduisant à une transformation de la forme

cristalline du kaolin en une forme plutôt amorphe caractéristique du métakaolin. Les résultats obtenus sont en accord étroit avec d'autres études publiées dans la littérature [4,256].



**Figure IV.6.** Spectres DRX des précurseurs d'aluminosilicates (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO). Q : Quartz ; Mu : Mullite ; I : Illite ; M : Muscovite ; N : Nacrite.

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) relatifs aux géopolymères montrent également la présence d'une large bande dans l'intervalle 18-36° (2θ), suggérant la \*ùformation d'un gel amorphe N-A-S-H au sein de la matrice géopolymérique suite à l'attaque alcaline des précurseurs aluminosilicatés. Cette particularité est propre à la structure amorphe des géopolymères [286].

Apparemment, ce large halo apparaît légèrement moins prononcé, lorsque les cendres volantes CVs sont mélangées avec le kaolin K (GP4) et moins marqué lorsque le MK est mélangé avec le kaolin K (GP5). Ceci pourrait suggérer que la quantité de gel amorphe est légèrement inférieure dans les géopolymères contenant du kaolin. En outre, l'intensité du pic principal de la

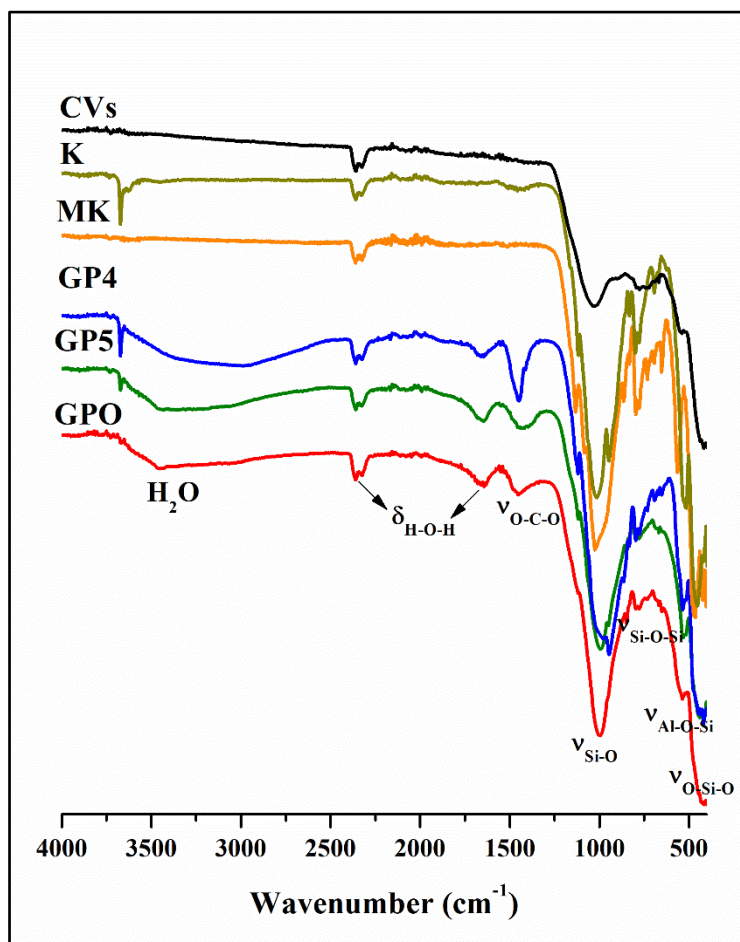
bosse caractéristique des précurseurs située à  $\sim 2\theta = 26,50^\circ$ , diminue de manière significative dans le géopolymère GPO formulé en utilisant les CVs et le MK. Cela pourrait indiquer un degré plus élevé de dissolution des particules de CVs et des particules de MK dans le milieu alcalin [256,287]. D'ailleurs, tous les pics aigus des composés cristallins présents dans les sources aluminosilicatées demeurent visibles dans les spectres de ces géopolymères. Cela démontre que les composés cristallins ne sont pas impliqués dans la réaction de géopolymérisation, mais sont plutôt présents en tant que charges inertes au sein de la matrice géopolymère [288]. Cette constatation est cohérente avec la compréhension actuelle selon laquelle seules les phases amorphes des précurseurs sont réactives et participent aux processus de géopolymérisation [289].

#### **IV.3.3.2. Analyse par IR-TF**

La Figure IV.7 illustre les spectres IR des matières premières (CVs, K et MK) et des géopolymères formulés (GP4, GP5 et GPO). Le Tableau IV.5 répertorie tous les assignements de bandes présentes dans le spectre IR. Dans les spectres IR des trois précurseurs, les vibrations d'étirement et de flexion des liaisons H-O-H apparaissent dans le spectre du kaolin K brut à des nombres d'onde de  $3435\text{ cm}^{-1}$  et  $1595\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Cependant, ces pics disparaissent dans le spectre de métakaolin MK obtenu après la calcination du kaolin. En ce qui concerne le spectre des cendres volantes CVs, aucune de ces bandes n'est observée.

Les trois spectres d'aluminosilicates ont également révélé des bandes de vibrations correspondant aux liaisons Si-O- et Si-O-Si. Plus précisément, le nombre d'onde pour la liaison Si-O-Si est de  $1019\text{ cm}^{-1}$  pour le kaolin K, de  $1021\text{ cm}^{-1}$  pour le métakaolin MK et de  $1030\text{ cm}^{-1}$  pour les cendres volantes CVs. Les bandes de liaisons Si-O-Al et Si-O- sont observées à  $798\text{ cm}^{-1}$  pour le K,  $790\text{ cm}^{-1}$  pour le MK et  $783\text{ cm}^{-1}$  pour les CVs [256,277,290].

En général, il est possible de distinguer les bandes IR-TF correspondant aux vibrations liées aux groupements OH<sup>-</sup> des molécules d'eau, observées dans la zone  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  et dans la zone  $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes attribuées aux vibrations des carbonates sont détectées dans la zone  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  ainsi que dans la région  $875\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de vibrations associées aux groupements Si-O(Al) sont situées dans la zone  $1050\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  [291].



**Figure IV.7.** Spectres IR-TF des précurseurs d'aluminosilicates (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO).

Dans les spectres FT-IR des échantillons GP4, GP5 et GPO, on peut observer de larges bandes d'absorption à environ 2850-3650 cm<sup>-1</sup> et 1600-1700 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une bande moins intense à 2360 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes correspondent aux vibrations d'étirement et de flexion des liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eau H<sub>2</sub>O libres, absorbées à la surface ou piégées entre les cavités du gel géopolymérique [11,292,293].

L'intensité de ces larges bandes associées aux molécules d'eau diminue progressivement du géopolymère GP4 riche en kaolin au GP5 pauvre en kaolin puis au GPO sans kaolin. Cette évolution peut s'expliquer par la faible réactivité du kaolin avec la solution d'activation alcaline. La faible solubilité des particules aluminosilicatées de kaolin dans le liquide alcalin a conduit à la formation d'une grande proportion de composés hydratés dans la matrice géopolymérique, ayant ainsi un effet négatif sur le comportement mécanique [124].

De manière plus évidente, il est supposé que la charge quasi nulle présente entre les couches de la structure stratifiée du kaolin empêche l'échange d'ions ou de toute autre espèce. Cette caractéristique signifie que le kaolin (kaolinite) a une faible surface spécifique, affectant négativement le processus de géopolymérisation [38]. En revanche, les précurseurs traités thermiquement (MK et CVs) présentent une surface élevée favorisant ainsi une dissolution efficace des précurseurs. Cette dissolution favorise à son tour la réaction de géopolymérisation et la formation du gel géopolymérique. En conséquence, cela confère de meilleures propriétés mécaniques aux géopolymères [294,295].

**Tableau IV.5.** Principales bandes IR et leurs attributions des matières premières et synthétisées.

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Bandes correspondantes
3600-3300	Étirement vibratoire des groupes hydroxyles (HO)
2500-2300	Déformation vibrationnelle des groupes H-O-H
1650-1600	Déformation vibrationnelle des H-O-H dans les molécules d'eau
1500-1400	Étirement vibrationnel des O-C-O dans les molécules de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1050-950	Étirement vibrationnel asymétrique des aluminosilicates T-O-Si (T=Si ou Al)
875-860	Étirement vibrationnel de -CO dans les molécules de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
795-750	Étirement vibrationnel symétrique de l'aluminosilicate Si-O-Si
560-520	Étirement vibrationnel de Al-O-Si
460-420	Étirement vibrationnel de O-Si-O et Si-O-Si

Les bandes observées dans la gamme de 1350-1450 cm<sup>-1</sup>, ainsi que celles situées entre 860 cm<sup>-1</sup> et 875 cm<sup>-1</sup>, sont attribuées à l'élongation asymétrique et aux vibrations de flexion hors plan des liaisons O-C-O. La présence de ces bandes suggère la formation de faibles teneurs en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub>, qui peuvent être le résultat de la carbonatation des géopolymères par le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Cela pourrait éventuellement causer la formation des efflorescences dans les échantillons [296]. Plus précisément, l'excès de NaOH présent dans la matrice pourrait réagir avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique pour produire des carbonates ou des bicarbonates de sodium [230]. Les bandes centrées observées dans la région 800 à 700 cm<sup>-1</sup>, attribuées à l'allongement vibrationnel symétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-(Al ou Si), indiquent l'existence de phases

amorphes [230]. En revanche, le déplacement des bandes Si-OT (T = Al ou Si) vers des nombres d'ondes plus bas ( $943\text{ cm}^{-1}$  pour GP4,  $992\text{ cm}^{-1}$  pour GP5, et  $999\text{ cm}^{-1}$  pour GPO), en raison de l'activation alcaline, constitue un indicateur important de l'avancement de la réaction de géopolymérisation et de la formation du gel alumino-silicaté N-A-S-H. Ce déplacement témoigne de la transformation des matières premières aluminosilicatées sous l'influence d'activateurs alcalins, aboutissant à la création de ce gel spécifique essentiel aux liants géopolymères [297]. Les données observées montrent une certaine convergence, mais il existe un léger décalage pour les longueurs d'onde les plus courtes, notamment dans le cas de la matrice avec peu ou pas de CVs. Ce décalage peut s'expliquer par le schéma vibratoire des liaisons Al-O, qui oscille à des nombres d'onde inférieurs à ceux des liaisons Si-O. Cela suggère une incorporation moindre de l'aluminium Al dans la structure globale du matériau. En d'autres termes, cela suggère que l'aluminium est moins incorporé dans le squelette tridimensionnel des tétraèdre  $\text{SiO}_4$  formant les géopolymères.

Ces observations confirment que la géopolymérisation et la structure des géopolymères sont influencées par la quantité d'aluminium incorporée dans la matrice géopolymérique. Ces propriétés jouent un rôle crucial dans les caractéristiques finales du matériau géopolymérique. Ces résultats cohérents confirment les conclusions tirées des de densité apparente et de résistance à la compression, ainsi que analyses par diffraction des rayons X (DRX).

#### **IV.3.3.3. Analyse par MEB/EDX**

La Figure IV.8 illustre les images micro-morphologiques des trois matières premières (K, MK et CVs) ainsi que des géopolymères GP4, GP5 et GPO. Ces observations ont été réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage MEB avec un grossissement de 5000 fois. De plus, la figure inclut également l'analyse de la composition chimique par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDXS).

Les particules du kaolin présentent une morphologie lamellaire, ce qui signifie qu'elles sont formées de couches plates empilées les unes sur les autres. Dans cette structure lamellaire, les plaques semblent étroitement juxtaposées les unes sur les autres. La taille des particules de Kaolin est principalement inférieure à  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Après le processus de calcination du kaolin, les particules du métakaolin conservent une forme lamellaire dominante, ce qui indique qu'elles présentent une structure de couches empilées. Cependant, cette structure lamellaire semble être

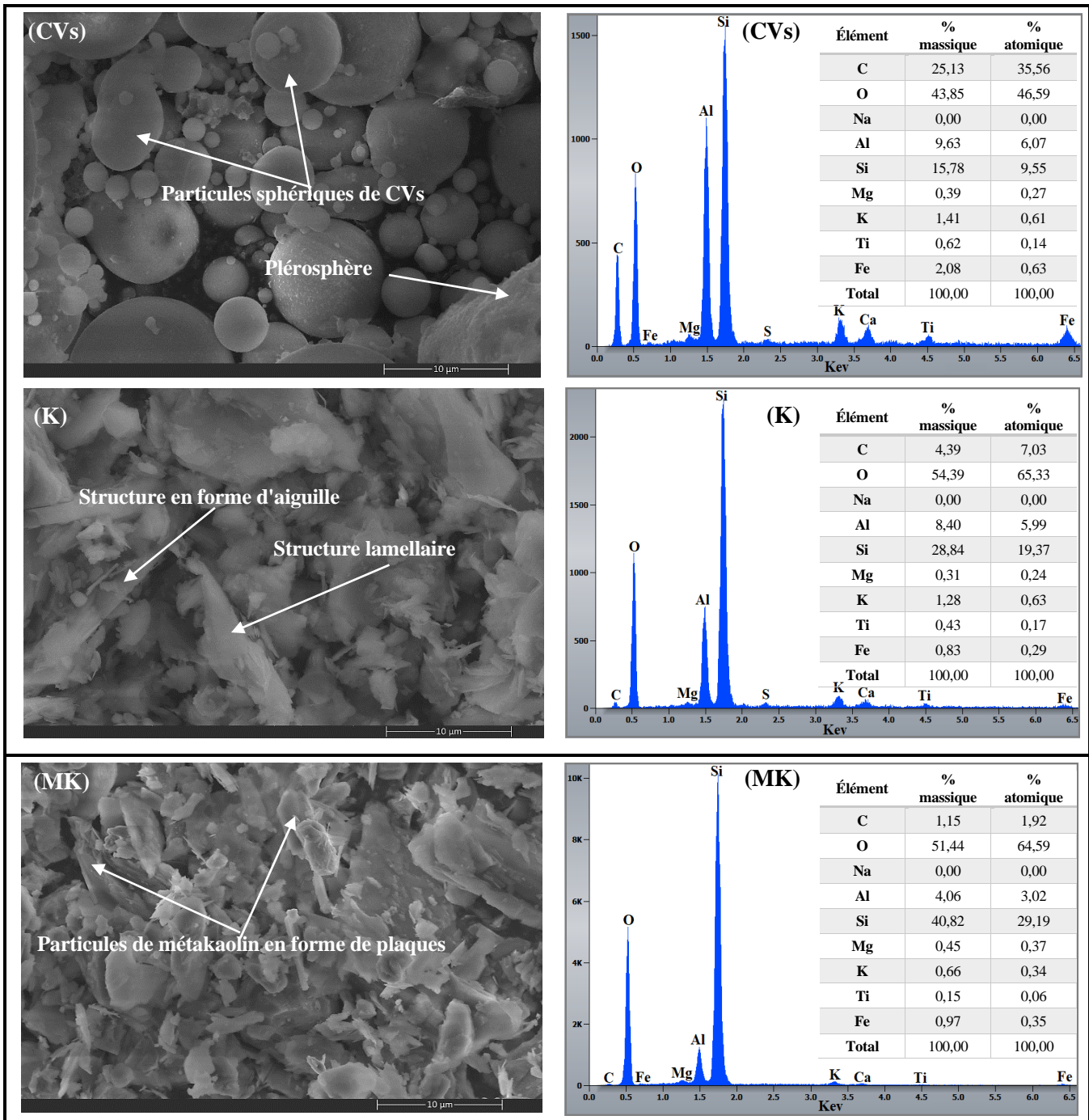
plus ouverte que celle du kaolin d'origine. En comparaison avec les particules de kaolinite bien cristallisées, les particules de métakaolinite semblent plus petites et moins cristallines.

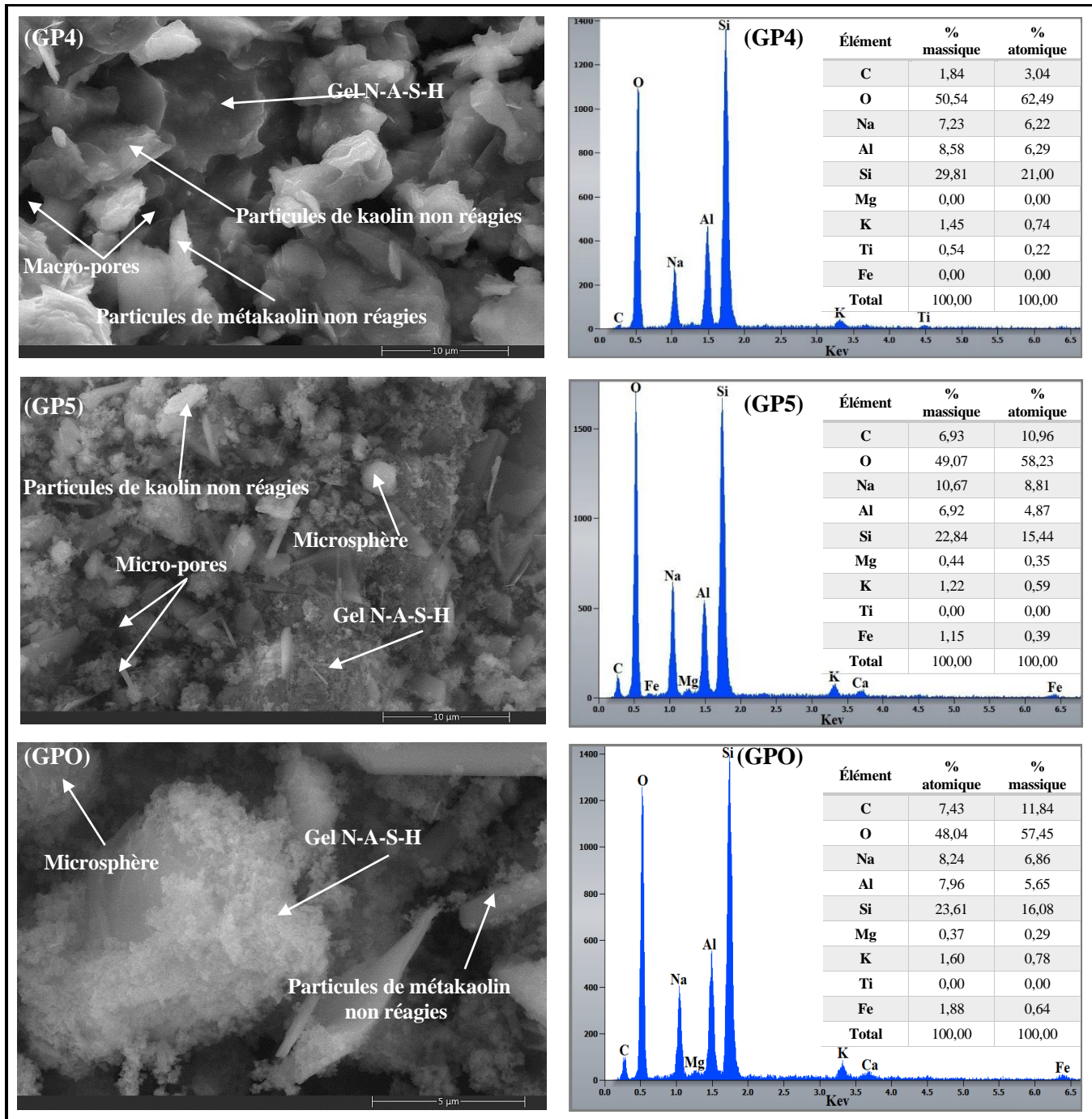
Ces observations indiquent que le traitement thermique du kaolin à 750 °C pendant 3 heures entraîne une déshydroxylation et une désorganisation de la structure cristalline du matériau sans modifier de manière significative la forme des feuillets de kaolinite [298]. En d'autres termes, le traitement thermique à haute température détruit la structure hexagonale typique de la kaolinite et entraîne une réorganisation atomique. Ce processus entraîne la transformation des ions aluminium (Al) hexavalents de coordinance VI du kaolin en ions pentavalents de coordinance V et tétravalents de coordinance IV dans le métakaolin. La quantité de ces ions reflète la réactivité du métakaolin [294].

La microstructure de cendres volantes CVs est principalement constituée d'un ensemble de particules vitreuses sphériques de différentes tailles, allant de 1 à 20 µm. Ces particules augmentent la surface spécifique des cendres volantes et par conséquent, leur réactivité [303]. Les particules sphériques plus petites, appelées « micro-sphères », peuvent être denses ou creuses. Elles sont entourées par les grosses particules de la « cénosphère » (50 µm), et sont formées tout au long de l'opération de combustion. Les macro-particules résultantes appelées "plérosphères", sont des substances amorphes riches en silice et/ou en alumine [4]. La compréhension de la micro-morphologie des matières premières revêt une importance cruciale car elle permet d'identifier les phases non réagies et non réactives qui pourrait subsister dans la matrice géopolymérique, comme cela sera discuté plus en détail ultérieurement.

Les analyses chimiques de ces échantillons, réalisées à l'aide de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDXS, comme illustré dans les graphiques EDS de la Figure IV.8, concordent avec la composition chimique obtenue précédemment par la fluorescence X (FX).

En revanche, la micrographie de l'échantillon GP5 révèle une structure plus dense et compacte par rapport à l'échantillon GP4 présentant moins de porosité et de fissures. Cette différence s'explique par la réactivité élevée des cendres volantes, favorisant la formation de la phase géopolymérique principale N-A-S-H. Cette phase confère au géopolymère GP5 une résistance à la compression relativement élevée. Ces observations soulignent l'impact significatif de la nature de la matière première sur la microstructure et les propriétés des géopolymères.





**Figure IV.8.** Observations MEB/EDX des précurseurs d'aluminosilicates (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO).

Selon les données et les observations fournies, les géopolymères contenant du kaolin sont composés d'un gel géopolymérique entouré par des particules non réactives de précurseurs aluminosilicatés, principalement de l'argile (kaolin) en proportion significative. Cela suggère

une dissolution limitée du kaolin dans la solution d'activation alcaline pour produire le géopolymère, conduisant ainsi à une matrice poreuse importante. Cette porosité a un impact négatif sur les propriétés mécaniques des géopolymères [301].

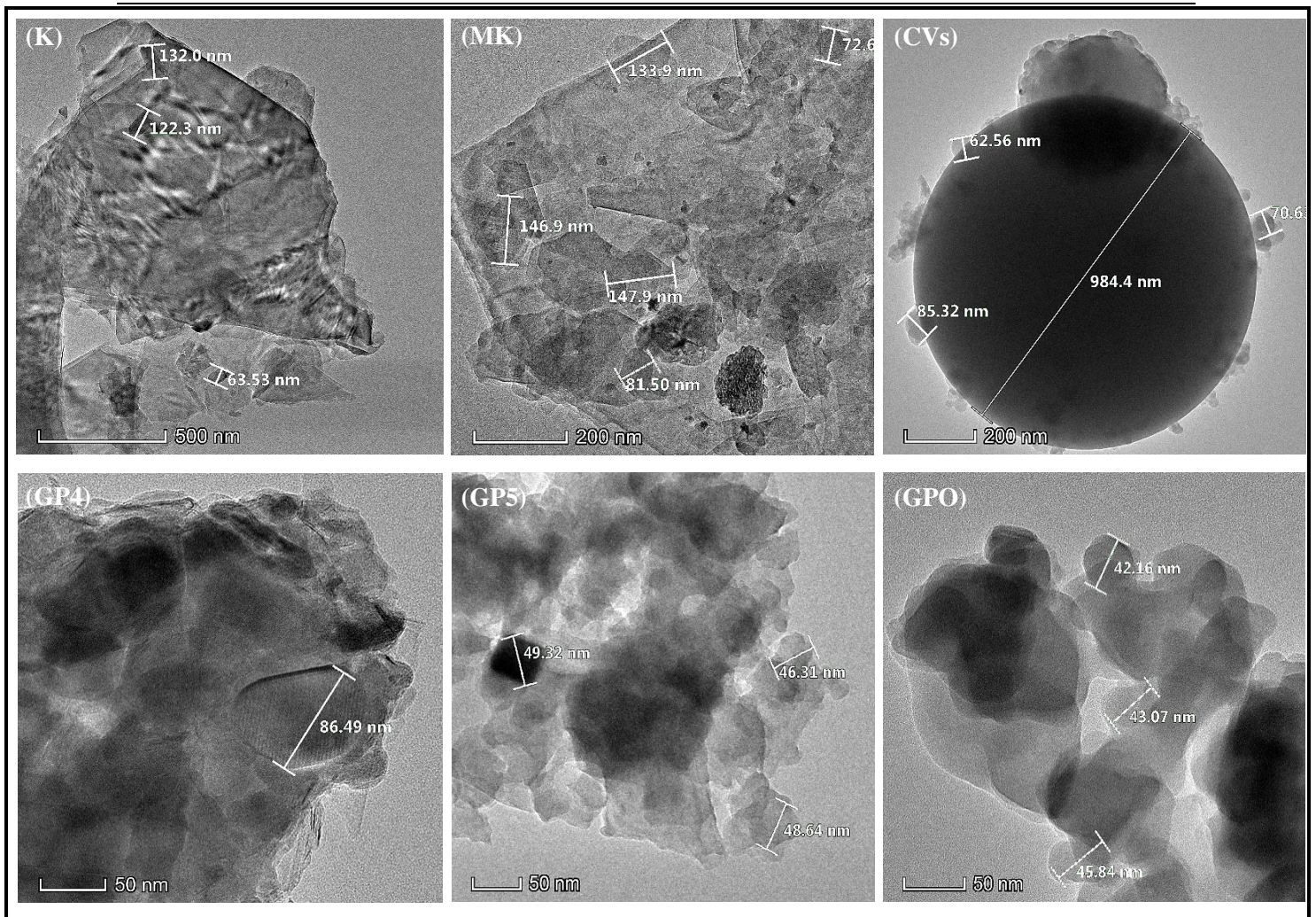
Dans le cas de l'échantillon optimal GPO (75CVs-25MK-0K), la morphologie de la matrice semble dense et largement homogène. Bien qu'il y ait une légère proportion de particules de cendres volantes CVs et de metakaolin MK qui n'ont pas réagi à la surface, la plupart de ces particules sont bien incorporées et liées à la matrice. Il est clair que le géopolymère à base de métakaolin et de cendres volantes MK-CVs possède une teneur élevée en liant aluminosilicate amorphe (N-A-S-H). Cette phase joue un rôle prédominant dans les propriétés mécaniques du produit [302]. De plus, les particules inertes non réactives peuvent se comporter comme des micro-agrégats, ce qui peut améliorer certaines caractéristiques mécaniques de la matrice géopolymère [303,304]. En d'autres termes, ces particules non réactives peuvent renforcer la matrice géopolymérique, contribuant ainsi positivement aux propriétés mécaniques du matériau final. Les micrographies illustrées dans la Figure IV.8, montrent que la matrice géopolymère GPO, résultant de l'activation alcaline d'un mélange composé de 75% de cendres volantes et de 25% de métakaolin, est plus homogène et plus compacte comparée aux matrices GP4 et GP5. Cette observation explique les valeurs plus élevées de densité apparente et de résistances à la compression du géopolymère GPO.

Parallèlement, l'analyse par Spectroscopie de dispersion d'énergie EDX, incluant les spectres et les tableaux, a révélé que les principaux constituants de tous les systèmes géopolymères (GP4, GP5 et GPO) étaient le silicium (Si), l'aluminium (Al) et le sodium (Na), avec de faibles proportions de calcium (Ca), de magnésium (Mg) et de fer (Fe). Ces analyses par EDX confirment la présence de gel hydraté de sodium-alumino-silicate (N-A-S-H) en proportions variables dans les différents échantillons. Il a été observé que le rapport Si/Al diminuait avec l'ajout de metakaolin, comme en témoigne le rapport Si/Al le plus élevé dans l'échantillon GP4 (3,47), suivi de l'échantillon GP5 (3,30), puis de l'échantillon GPO (2,96). Cette observation suggère que l'incorporation du métakaolin MK aux cendres volantes CVs a engendré une modification de la composition du gel géopolymérique. Cela correspond à ce qui se passe à l'étape de dissolution/hydrolyse, qui implique la libération de l'aluminium (Al) du MK ajouté [305]. Les analyses MEB/EDX de ces géopolymères sont en bon accord avec les résultats de la

densité apparente et de la résistance à la compression, ainsi qu'avec les données des analyses DRX et IR-TF.

#### IV.3.3.4. Observations par MET

Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectués afin d'évaluer les variations microstructurales et d'estimer plus précisément la taille des particules pour les matières premières (K, MK et CVs) ainsi que pour les produits géopolymères (GP4, GP5 et GPO). Les images MET illustrées dans la Figure IV.9 mettent en évidence de manière explicite les dimensions de diffusion des nanoparticules, allant de 64 à 132 nm pour le Kaolin K, de 73 à 147 nm pour le métakaolin MK, et de 63 à 985 nm pour les cendres volantes CVs.



**Figure IV.9.** Observations MET des précurseurs d'aluminosilicate (K, MK et CVs) et des géopolymères (GP4, GP5 et GPO).

La taille moyenne des particules a également été quantifiée pour certaines particules singulières aléatoires à partir des micrographies MET, ce qui a abouti à des tailles de  $80 \pm 10$  nm,  $40 \pm 10$  nm et  $30 \pm 10$  nm respectivement pour les échantillons GP4, GP5 et GPO. Ces données indiquent une diminution significative de la taille des particules après l'activation alcaline du précurseur aluminosilicaté pour former des matériaux géopolymériques, suggérant ainsi une bonne solubilité des particules dans le milieu alcalin. Cette tendance est particulièrement prononcée pour l'échantillon optimal GPO, qui présente la plus petite taille de particules [306,307]. La taille des nanoparticules, d'environ 30 nm [308], ainsi que leur forme sphérique confirment les résultats obtenus par les analyses DRX, IRTF et MEB/EDX, qui indiquent que la structure nouvellement formée est un gel amorphe. En outre, la micrographie MET du géopolymère GPO à base de 75% de cendres volantes de 25% de métakaolin (75CVs /25MK) ne montre aucune microfissure. Elle présente également un type de zone entièrement réagie caractérisée par une morphologie de sphéroïdes séparés par une nano-porosité dans une microstructure similaire à celle d'une éponge [306].

#### **IV.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, le développement d'une pâte géopolymère dotée d'excellentes propriétés mécaniques a été optimisé en appliquant la méthodologie du plan de mélange. Le kaolin K, le métakaolin MK et les cendres volantes CVs ont été utilisés comme précurseurs aluminosilicatés. Trois facteurs ont été pris en considération dans cette étude à savoir les proportions de kaolin (K), de métakaolin (MK) et de cendres volantes (CVs), tandis que deux paramètres de réponses, la résistance à la compression (MPa) et la densité apparente ( $\text{g/cm}^3$ ), ont été examinés. Les résultats expérimentaux ont permis d'établir les conclusions suivantes :

- (i) L'examen des propriétés mécaniques des diverses formulations des pâtes géopolymères a révélé des valeurs de résistance à la compression et de densité apparente allant respectivement de 7,59 à 19,48 MPa et de 1,524 à 1,822  $\text{g/cm}^3$ . L'échantillon GP6 se distingue par les valeurs les plus élevées en termes de propriétés mécaniques.
- (ii) Les résultats statistiques et mathématiques basés sur les estimations ANOVA ont montré que les modèles de régression cubique ont à la fois une bonne validité et une bonne précision. De plus, ils présentent une grande adéquation entre les données prévues et les données expérimentales pour les deux réponses étudiées. Les deux

modèles mathématiques proposés pour représenter les réponses étudiées en fonction des trois composants comprennent des termes linéaires ( $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ) et des termes d'interaction binaires ( $b_{23}$ ).

- (iii) Les outils d'optimisation utilisés ont révélé que la formulation optimale pour améliorer les propriétés mécaniques du géopolymère est composée de 75% de cendres volantes (CVs) et de 25% de métakaolin (MK). L'élaboration d'une pâte géopolymère avec cette formulation optimale a permis d'atteindre une densité apparente élevée de  $1,82 \text{ g/cm}^3$  et une résistance à la compression élevée de 20,80 MPa.
- (iv) Les analyses minéralogiques et structurales réalisées à l'aide la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont révélé la formation d'un gel d'hydrate d'aluminosilicate amorphe (N-A-S-H) dans tous les échantillons formulés, avec une quantité significative dans la matrice du mélange optimal. Les observations microstructurales effectuées par la microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie électronique à transmission MET ont corroboré les résultats des autres caractérisations, montrant la présence d'une structure de gel dense et homogène contenant de particules inertes non réactives. L'ensemble de ces données explique les bonnes propriétés mécaniques obtenues pour les formulations avec des teneurs élevées en cendres volantes. Les résultats mettent également en évidence l'impact négatif de la teneur en kaolin sur les résistances mécaniques des géopolymères.

Les résultats obtenus confirment l'efficacité de la méthodologie du plan de mélanges pour modéliser et optimiser la synthèse de géopolymères dotés d'excellentes propriétés mécaniques. L'incorporation de certains précurseurs aluminosilicatés dans un mélange a un impact significatif sur les caractéristiques morphologiques, structurales et mécaniques des pâtes géopolymériques formées. Dans l'ensemble, ces matériaux semblent bien adaptés pour une utilisation en tant que liants alternatifs aux liants hydrauliques conventionnels dans le domaine de construction et de génie civil.

**CHAPITRE V : DEVELOPPEMENT ET  
OPTIMISATION D'UN ADSORBANT  
GEOPOLYMERE POUR LE TRAITEMENT DES  
EAUX : APPLICATION DE L'APPROCHE DU  
PLAN DE MELANGE**

Ce chapitre a fait l'objet de l'article intitulé "Development and Optimization of Geopolymer Adsorbent for Water Treatment : Application of Mixture Design Approach" publié dans le *Journal of Environmental Management*. Vol 338 (2023).

## **V.1. Introduction**

Malgré l'abondance des recherches sur le développement de géopolymères à partir d'un mélange de précurseurs aluminosilicatés et leur efficacité dans le traitement des eaux contaminées par des colorants [309–311], il est pertinent de noter qu'il n'existe pas actuellement aucune référence dans la littérature concernant l'application de l'approche du plan de mélange dans l'optimisation du développement de géopolymères en combinant différents précurseurs d'aluminosilicate en vue du traitement efficace des eaux contenant des colorants cationiques. Sur la base des plans de mélange, il est possible d'examiner s'il existe des mélanges de deux ou plusieurs composants qui génèrent de meilleures caractéristiques souhaitées pour le produit final ou une amélioration significative du processus par rapport à ce qui peut être obtenu avec les composants individuels [200]. Lorsque des contraintes sont imposées sur les constituants du mélange, il est possible d'utiliser certains modèles standard, tels que les modèles de simplex-centroïde et de simplex-lattice [312]. Ces modèles sont des outils mathématiques et statistiques puissants permettant d'évaluer la dépendance de la réponse étudiée par rapport aux proportions des constituants et de déterminer la composition optimale du mélange [313].

À la lumière des questions mentionnées ci-dessus, l'objectif de ce chapitre est d'appliquer le plan de mélange complexe-centroïde augmenté pour optimiser le développement de géopolymères en combinant le kaolin (K), le métakaolin (MK) et les cendres volantes (CVs) en tant que sources d'aluminosilicate. Cette approche vise à améliorer les propriétés physicochimiques des géopolymères en vue de permettre l'élimination efficace et simultanée des colorants bleu de méthylène et cristal violet des solutions aqueuses. L'échantillon géopolymère GP optimisé, ainsi que les précurseurs aluminosilicatés utilisés dans sa synthèse ont été caractérisés par diverses méthodes analytiques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectroscopie à rayons X dispersifs en énergie (EDX), la microscopie électronique à transmission (MET) et l'analyse BET par adsorption et de désorption de l'azote. L'efficacité de l'élimination des colorants étudiés par l'adsorbant

géopolymérique optimisé a été évaluée par des études cinétiques et thermodynamiques. En outre, une analyse du coût de la synthèse de l'adsorbant optimisé a été réalisée

## V.2. Plan de mélange, analyse statistique et optimisation

Le plan de mélange simplex-centroïde augmenté avec trois constituants a été adopté comme plan expérimental pour évaluer et optimiser l'effet synergique des trois précurseurs étudiés  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  (variables indépendantes) sur l'efficacité d'élimination des géopolymères  $Y$  (réponse) avec un nombre minimal d'expériences [314]. Les paramètres sont les proportions massiques de chaque précurseur dans le mélange qui peuvent prendre des valeurs entre 0 et 1 avec la contrainte que la somme des trois proportions est toujours égale à 1 (Tableau V.1). Il s'agit donc d'un mélange sans contrainte [315]. En outre, les réponses sont les efficacités d'élimination pour les deux colorants étudiés, évaluées à l'aide de l'adsorption discontinue en mode batch.

**Tableau V.1.** Identification des facteurs relatifs au système de solvabilité.

Composants	Variables codées	Niveau -	Niveau +
Rapport massique de K	$X_1$	0	1
Rapport massique de MK	$X_2$	0	1
Rapport massique de CVs	$X_3$	0	1
Somme des proportions		1	

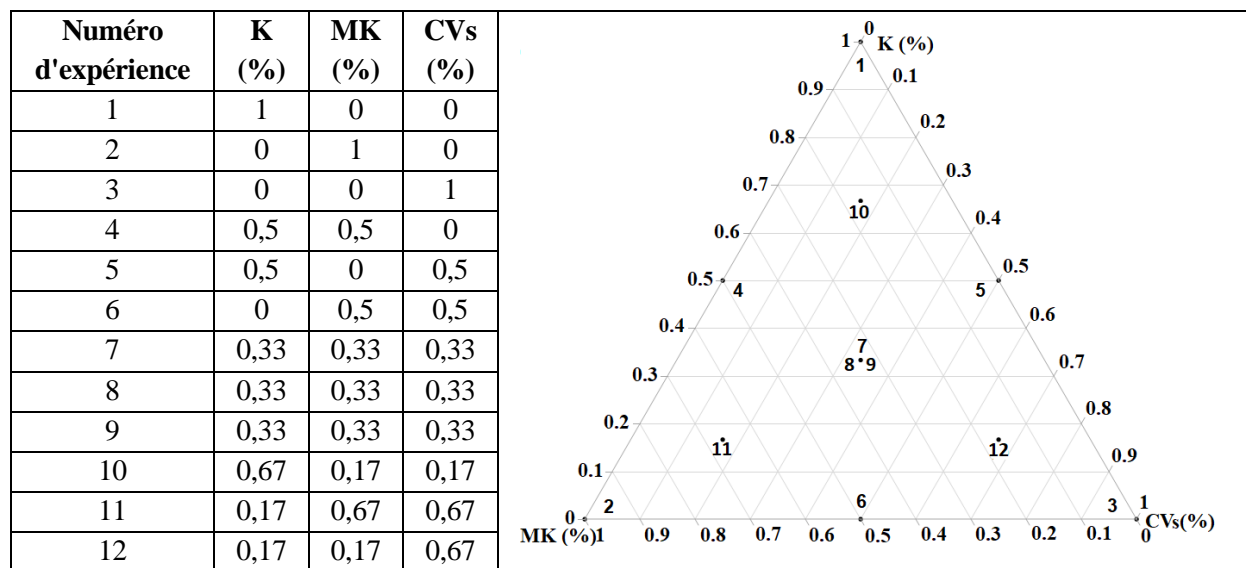
Les dix expériences réalisées sont représentées sous forme d'un triangle équilatéral avec des côtés égaux, comme illustré dans la Figure V.1. Les sommets du triangle représentent les trois précurseurs purs : ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ). Les points médians des trois côtés du triangle ( $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ) représentent des mélanges de deux précurseurs en proportions égales. Les points ( $X_7$ ,  $X_8$ ,  $X_9$ ) correspondent à un mélange équi-proportionnel des trois précurseurs, reproduit trois fois afin d'évaluer la cohérence des modèles. Les trois points supplémentaires ( $X_{10}$ ,  $X_{11}$ ,  $X_{12}$ ) sont attribués à des mélanges ternaires. Par conséquent, selon la matrice de conception expérimentale présentée à la Figure V.1, le nombre total d'expériences pour ce plan de mélange est de douze.

Le modèle choisi est un modèle cubique spécial, c'est un modèle linéaire avec une interaction du troisième ordre est exprimé dans l'équation V.1 [200]. Le choix de ce modèle a été fait sur la base des valeurs de  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  en comparant ces deux paramètres pour les modèles linéaire,

quadratique et cubique spécial. Une comparaison de ces paramètres a été effectuée pour choisir le meilleur modèle à utiliser. Des valeurs élevées de  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  indiquent une meilleure qualité de prédiction.

$$Y_i = \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_{12} X_1 X_2 + \alpha_{13} X_1 X_3 + \alpha_{23} X_2 X_3 + \alpha_{123} X_1 X_2 X_3 + \varepsilon \quad (\text{V.1})$$

Où  $Y_i$  sont les fonctions de réponse exprimées en % pour l'efficacité d'élimination du GP ;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , et  $\alpha_3$  : sont les coefficients des termes linéaires ;  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ , et  $\alpha_{23}$  : sont les coefficients des termes binaires ;  $\alpha_{123}$  : est le terme d'interaction ternaire, tandis que  $\varepsilon$  : est le terme d'erreur.



**Figure V.1.** Positions des points expérimentaux pour le plan de mélange simplex-centroïde augmenté [243].

Le test de l'ANOVA (analyse de la variance) a été utilisé pour vérifier la signification des modèles ajustés. Pour ce faire, le calcul du  $F_{ratio(CM_R/CM_r)}$  a été effectué et comparé à la valeur théorique de  $F$  en utilisant le même degré de liberté. Ici,  $CM_R$  représente le carré moyen dû à la régression, et  $CM_r$  est le carré moyen dû aux résidus. Ensuite, le  $F_{ratio(DA/EP)}$  a été calculé à partir du carré moyen dû au défaut d'ajustement ( $CM_{DA}$ ) et du carré moyen de l'erreur pure ( $CM_{EP}$ ) pour vérifier si le modèle était bien ajusté aux résultats réels. Des valeurs élevées de  $F_{ratio(DA/EP)}$  suggèrent un mauvais ajustement du modèle [313]. Pour confirmer la validité des modèles supposés, les coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2$  ajusté ont été utilisés. Pour évaluer la signification des coefficients estimés, le test  $t$  (test de Student) a été effectué. Les logiciels SAS JMP® v.14 et Expert Design v.12 ont été utilisés pour concevoir le plan d'expérience et

effectuer les tests statistiques et graphiques. Toutes les réponses obtenues ont été présentées sous forme de moyenne  $\pm$  ET (écart-type). Ces tests statistiques ont tous été effectués à un niveau de signification de 95 % [316].

Les outils d'optimisation disponibles dans les logiciels susmentionnés ont été adoptés. Ainsi, les plans d'optimisation 2D et 3D reposent sur des courbes d'iso-réponse pour trouver les zones de compromis permettant d'atteindre la réponse souhaitée. À partir de ces courbes, il est possible de rechercher avec précision les intervalles d'ajustement des variables indépendantes pour obtenir la réponse requise [317]. Ensuite, l'outil " Désirabilité " a été appliqué pour déterminer le réglage optimal précis avec un pourcentage de compromis. Cette fonction attribue une valeur entre 0 et 1 , où 0 indique des paramètres conduisant à une réponse inacceptable , tandis que 1 indique la réponse maximale souhaitée [318].

### **V.3. Résultats et discussion**

#### **V.3.1. Plan de mélange simplex centroïde**

Le Tableau V.2 présente le plan simplex-centroïde, les diverses combinaisons des précurseurs étudiés et les résultats de chaque expérience sur l'efficacité d'élimination du colorant BM et l'efficacité d'élimination du colorant CV. Les douze expériences ont été menées après avoir été randomisées, et chaque réponse observée a été répétée en moyenne trois fois, comme le montre le Tableau V.2.

#### **V.3.2. Validation statistique**

Les variables de la réponse expérimentale correspondant à chaque adsorbant GP ont été analysées statistiquement pour vérifier le modèle cubique particulier adopté, qui représente la relation entre les facteurs et les réponses. Conformément aux résultats de l'analyse de la variance présentés dans le Tableau V.3, il est crucial de souligner que l'effet de régression principal est statistiquement significatif pour les deux réponses étudiées. En effet, les valeurs de probabilité de signification  $p$  du risque étaient inférieures à 0,05 (0,0003\* et 0,0001\* pour l'efficacité d'élimination du colorant BM et l'efficacité d'élimination du colorant CV, respectivement). A la lumière de ces valeurs de probabilité  $p$ , il est important de noter que la valeur  $F_{\text{Ratio}(R/r)}$  calculée pour les deux modèles était supérieure à la valeur  $F(0,05 ; 6 ; 5)$  théorique, qui était égale à 4,95 avec un niveau de confiance de 95 %.

**Tableau V.2.** Conditions expérimentales du plan de mélange avec les valeurs réelles et prédites et les résidus pour chaque expérience.

Numéro d'expérience <sup>a</sup>	Proportions de précurseurs			Efficacité d'élimination du colorant BM (%)			Efficacité d'élimination du colorant CV (%)		
	K (%)	MK (%)	CVs (%)	Valeur réelle <sup>b</sup>	Valeur prédite	Résidus	Valeur réelle <sup>b</sup>	Valeur prédite	Résidus
1	1	0	0	88,19	88,11	0,08	89,68	89,60	0,08
2	0	1	0	67,32	67,32	0,00	88,64	88,64	0,00
3	0	0	1	59,46	58,48	0,98	78,98	79,17	-0,19
4	0,5	0,5	0	97,77	97,70	0,07	98,31	98,23	0,08
5	0,5	0	0,5	78,28	77,23	1,05	76,71	76,82	-0,11
6	0	0,5	0,5	66,52	65,55	0,97	79,40	79,59	-0,19
7	0,33	0,33	0,33	87,94	86,23	1,71	87,37	88,09	-0,72
8	0,33	0,33	0,33	87,33	86,23	1,10	88,09	88,09	0,00
9	0,33	0,33	0,33	86,55	86,23	0,32	88,49	88,09	0,40
10	0,67	0,17	0,17	90,91	92,19	-1,28	89,54	89,67	-0,13
11	0,17	0,67	0,17	80,33	81,37	-1,04	90,39	90,27	0,12
12	0,17	0,17	0,67	67,62	71,60	-3,98	80,64	79,98	0,66

<sup>a</sup> Les expériences ont été réalisées après randomisation.

<sup>b</sup> Chaque réponse est la moyenne de trois répétitions avec l'erreur standard.

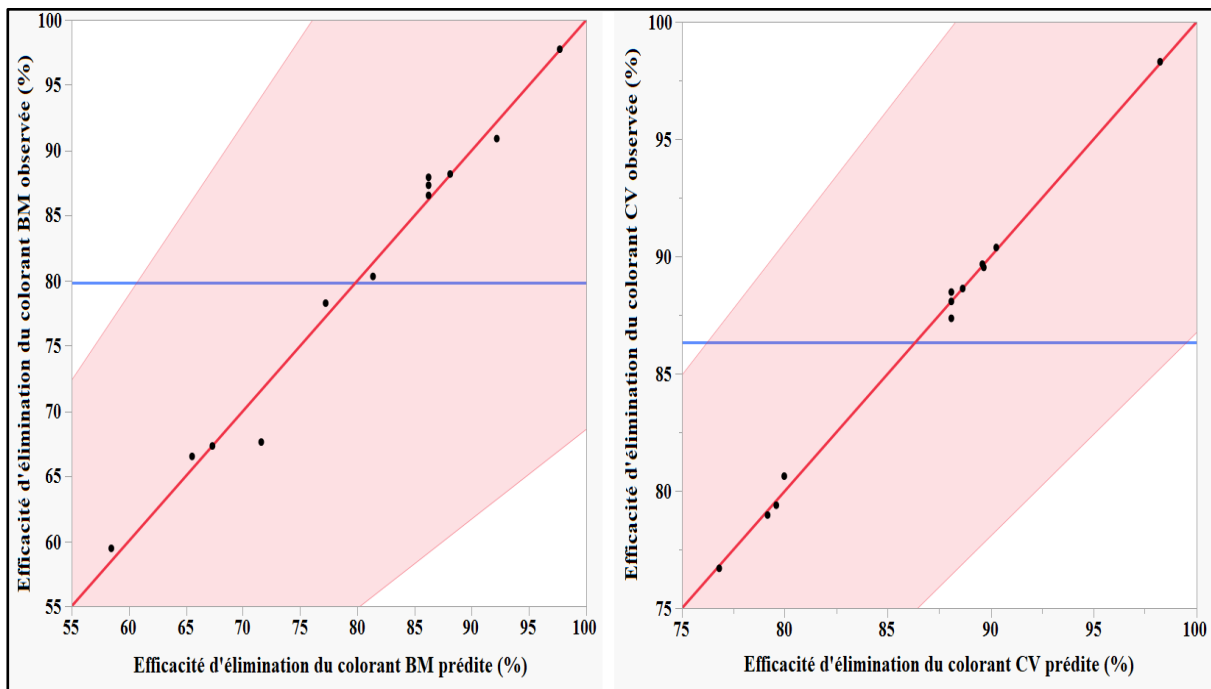
En outre, l'analyse de la variance (ANOVA) a confirmé que les deux modèles ajustés n'étaient pas inadaptés, car leurs valeurs de probabilités de signification du risque (p) étaient supérieures à 0,05 (0,0559 et 0,6651). De plus, il convient de souligner que les valeurs  $F_{ratio(DA/EP)}$  calculées pour les deux réponses (0,05 ; 3;2) étaient inférieures à la valeur de F théorique, qui était égale à 19,16 au niveau de confiance de 95 %.

La pertinence d'un modèle s'accroît à mesure que les valeurs du coefficient de détermination ( $R^2$ ) et ( $R^2_{adj}$ ) augmentent. En ce sens, d'après le Tableau V.3, il est à noter que les coefficients de détermination ( $R^2$ ) sont de 0,98 et 0,99 pour l'efficacité d'élimination du colorant MB et l'efficacité d'élimination du colorant CV, respectivement. De plus, le  $R^2_{adj}$  sont de 0,96 pour l'efficacité d'élimination du colorant MB et à de 0,99 pour l'efficacité d'élimination du colorant CV. Ces valeurs élevées de  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  suggèrent une bonne concordance entre les valeurs observées et les valeurs prédites par les modèles établis.

**Tableau V.3.** Tableau ANOVA pour les deux modèles ajustés.

Modèle	Efficacité d'élimination du colorant BM (%)					Efficacité d'élimination du colorant CV (%)			
	ddl	SC	CM	F	p-value	SC	CM	F	p-value
<b>R</b>	6	1556,21	259,37	50,28	0,0003*	282,21	282,21	282,21	<,0001*
<b>R</b>	5	25,79	5,16			282,21	282,21		
<b>DA</b>	3	24,82	8,27	17,04	0,0559	0,60	0,20	0,62	0,66
<b>EP</b>	2	0,97	0,48			0,64	0,32		
<b>Total</b>	11	1582,00				422,67			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,98					0,99			
<b>R<sup>2</sup>adj</b>	0,96					0,99			

Les courbes représentant les valeurs observées en fonction des valeurs prévues sont des lignes droites comme illustré dans la Figure V.2 confirmant ainsi la concordance entre les données observées et prédites par les modèles.



**Figure V.2.** Valeurs observées en fonction des valeurs prédites. Les lignes rouges représentent la courbe des valeurs observées par rapport aux valeurs prédites pour les deux réponses étudiées. Les lignes bleues horizontales représentent la moyenne des valeurs observées pour les deux réponses étudiées. La zone ombrée représente les intervalles de confiance de la courbe de régression générée par les modèles choisis.

### V.3.3. Effets des précurseurs et modèles ajustés

Le Tableau V.4 reporte les effets de toutes les variables indépendantes étudiées, ainsi que leurs valeurs statistiques associées en termes de t-student et des valeurs p (probabilités observées). Plus la valeur p est petite, plus l'amplitude du t-student est grande, indiquant que le coefficient correspondant est statistiquement significatif. Les coefficients dont les valeurs p dépassent 0,05 sont éliminés du modèle hypothétique. En ce qui concerne la réponse efficacité d'élimination du colorant BM, les coefficients statistiquement significatifs incluent les termes linéaires  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ , et le terme d'interaction binaire  $\alpha_{12}$ . Par conséquent, le modèle ajusté qui décrit la réponse en utilisant ces paramètres significatifs est exprimé par l'équation mathématique V.4 :

$$Y_{MB-RE} = 88.11 X_1 + 67.32 X_2 + 58.48 X_3 + 79.91 X_1 X_2 + \varepsilon \quad (\text{V.4})$$

Pour la réponse relative à l'efficacité d'élimination du colorant CV, tous les termes du modèle sont statistiquement significatifs. Par conséquent, le modèle mathématique décrivant la réponse a été représenté par l'équation V.5 :

$$Y_{CV-RE} = 89.60 X_1 + 88.64 X_2 + 79.16 X_3 + 36.44 X_1 X_2 - 30.26 X_1 X_3 - 17.26 X_2 X_3 + 95.06 X_1 X_2 X_3 + \varepsilon \quad (\text{V.5})$$

### V.3.4. Optimisation des facteurs

L'optimisation par l'application de l'approche du plan de mélange consiste à rechercher des combinaisons optimales des trois précurseurs, afin d'élaborer un adsorbant avec les meilleures réponses en termes d'efficacité d'élimination. Etant donné que les modèles validés statistiquement sont également prédictifs, les résultats optimaux ne coïncident pas nécessairement avec les données observées lors des douze essais réalisés. Néanmoins, il est possible de prédire ces résultats avec précision dans le domaine expérimental étudié. Dans le but d'obtenir les valeurs maximales potentielles, le point de départ a été les meilleures valeurs lors de la réalisation des essais, soit 97,77 % pour l'efficacité d'élimination du colorant BM et 98,31 % l'efficacité d'élimination du colorant CV. Ainsi, une synthèse de l'adsorbant GP, qui donne des réponses égales ou supérieures à ces valeurs, sera acceptée. À cette fin, le profil d'isoréponse et la fonction de désirabilité ont été adoptés pour déterminer la combinaison optimale entre les trois précurseurs, qui permet le développement d'un adsorbant GP présentant des efficacités d'élimination élevées des colorants organiques cationiques.

**Tableau V.4.** Coefficients estimés des deux modèles supposés et leur niveau de signification.

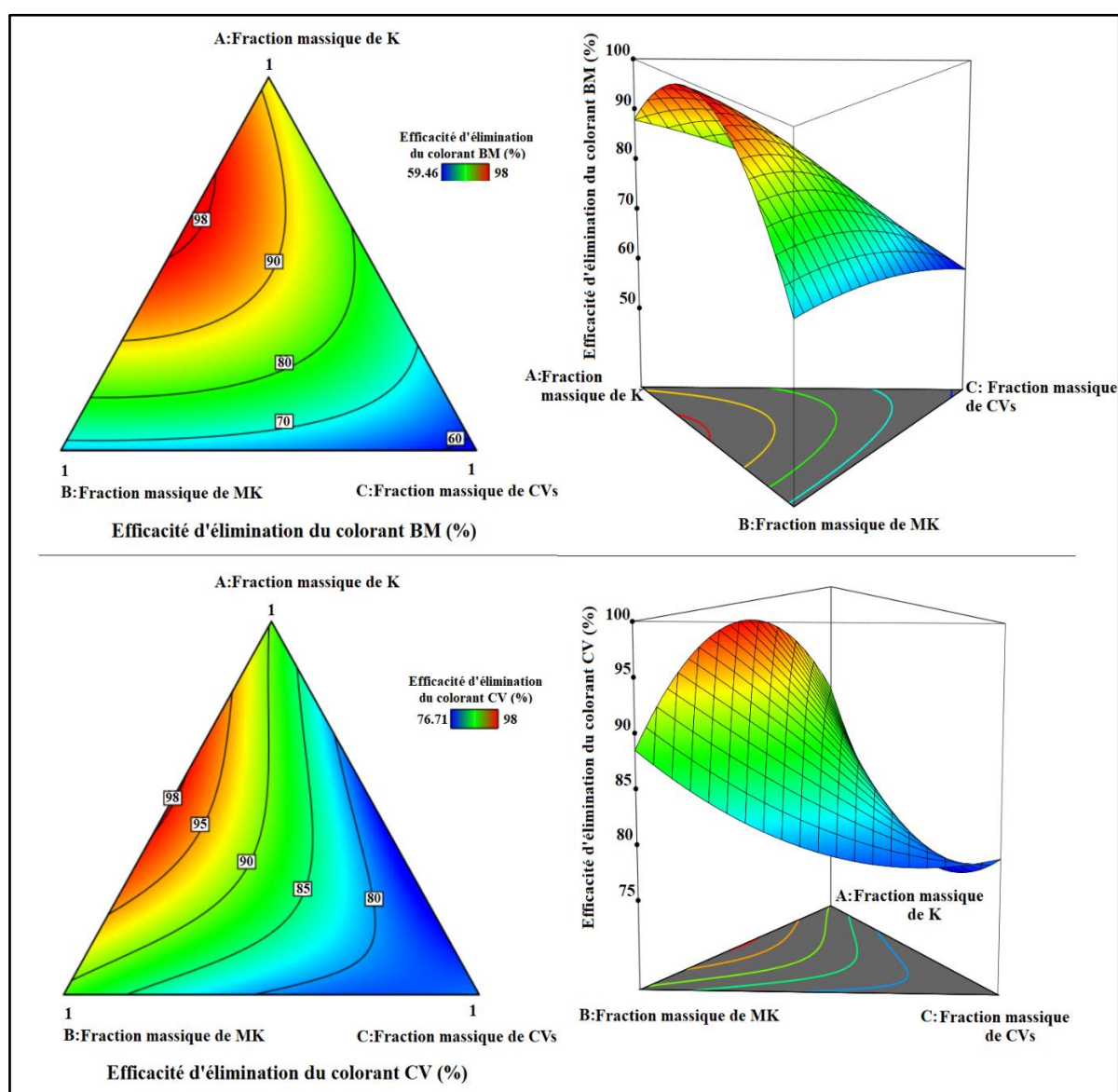
Terme	Coefficient	Efficacité d'élimination du colorant BM (%)		Efficacité d'élimination du colorant CV (%)	
		Estimation	Prob> t	Estimation	Prob> t
Rapport massique de K	$\alpha_1$	88,11	<,0001*	89,60	<,0001*
Rapport massique de MK	$\alpha_2$	67,32	<,0001*	88,64	<,0001*
Rapport massique de CVs	$\alpha_3$	58,48	<,0001*	79,16	<,0001*
Rapport massique de K * Rapport massique de MK	$\alpha_{12}$	79,91	0,0008*	36,45	<,0001*
Rapport massique de K * Rapport massique de CVs	$\alpha_{13}$	15,71	0,2141	-30,27	<,0001*
Rapport massique de MK * Rapport massique de CVs	$\alpha_{23}$	10,58	0,3823	-17,27	0,0008*
Rapport massique de K * Rapport massique de MK * Rapport massique de CVs	$\alpha_{123}$	84,16	0,2202	95,06	0,0008*

\* Statistiquement significatif à  $p < 0,05$

Conformément à la Figure V.3, la projection des deux réponses étudiées, à savoir l'efficacité d'élimination du BM et l'efficacité d'élimination du CV, sur le plan expérimental a été illustrée à l'aide de graphiques 2D et 3D, notamment des "courbes de contour" et des "surface 3D", respectivement. Cette représentation graphique montre la variation de la réponse, allant de la valeur la plus basse représentée par une zone bleu foncé (60 % pour RE-BM et 70 % pour RE-CV) jusqu'à la valeur la plus élevée indiquée par une zone rouge foncé (98 % pour les deux).

Le résultat général met en évidence une augmentation non linéaire des deux réponses lorsque le rapport massique du constituant  $X_3$  (CVs) diminue en direction de la zone de compromis optimale. Il est à noter que des adsorbants GPs ayant une efficacité élevée d'élimination des

colorants organiques (>98%) peuvent être développés à partir d'un mélange binaire composé principalement de K et MK, tout en maintenant le facteur 3 (CVs) à sa valeur minimale (0%). Ces résultats sont confirmés par la signification du terme d'interaction binaire  $X_1X_2$  dans les équations (4) et (5), qui reflète l'effet conjugué des deux composants du mélange K et MK (avec une valeur p de 0,0008 pour l'efficacité d'élimination du colorant BM et une valeur de p inférieure 0,0001 pour l'efficacité d'élimination du colorant CV). Il est donc possible d'élaborer un adsorbant géopolymère à haute efficacité d'élimination en combinant le mélange binaire optimal de K (plus de 50 %) et de MK (moins de 50 %) avec la solution alcaline.



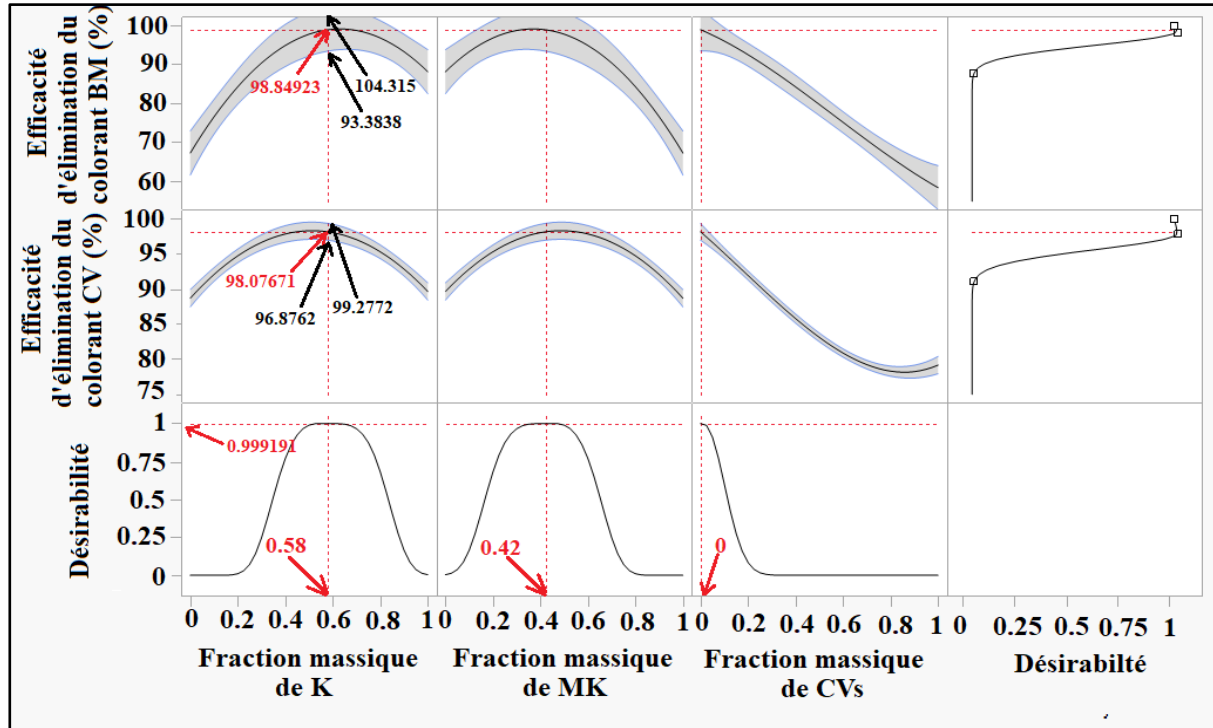
**Figure V.3.** Représentations 2D et 3D de l'iso-réponse des facteurs optimisés conduisant à l'efficacité maximale d'élimination des colorants BM et CV.

Plusieurs études ont évalué l'efficacité des adsorbants géopolymériques fabriqués à partir d'une seule source aluminosilicatée (kaolin, métakaolin ou cendres volantes) pour le traitement des eaux contaminées par des colorants [150,277,319]. En outre, des recherches ont également été menées sur l'application de matériaux géopolymériques élaborés à partir de deux types de précurseurs en vue de l'élimination des colorants contenus dans les milieux aqueux [320]. Par exemple, Shikuku et al. ont étudié l'effet de différentes proportions d'un mélange binaire de cendres volcaniques (CVO) et de métakaolin (MK) sur l'efficacité des géopolymères à éliminer le colorant BM. Les résultats ont montré qu'un mélange binaire avec une proportion élevée de MK (50 %) et une faible proportion de CVO a donné naissance à l'adsorbant géopolymérique le plus efficace pour éliminer les colorants cationiques [311].

Cependant, il est à noter qu'il existe un déficit d'études portant sur l'optimisation des adsorbants géopolymères ayant recours à un plan de mélange à trois composants pour la purification des eaux riches en colorants. Pour comparer les données d'optimisation obtenues, des recherches ayant appliqué la méthodologie du plan de mélange à d'autres types d'adsorbants ont été rapportées. Par exemple, Spessato et al. ont également appliqué un plan de mélange simplexe centroïde augmenté pour optimiser les caractéristiques des adsorbants à base du charbon actif en augmentant leurs surfaces spécifiques BET. Le mélange optimal dans cette étude était principalement composé de KOH et  $K_2CO_3$ , excluant ainsi  $K_2C_2O_4$  du mélange. Un charbon activé au KOH et  $K_2CO_3$  a été optimisé et présente la surface spécifique  $S_{BET}$  la plus élevée. Ces résultats s'avèrent particulièrement pertinents pour la comparaison car la même méthode d'optimisation a été utilisée pour obtenir un mélange binaire optimal [321].

L'optimisation simultanée des deux réponses est rendue possible grâce à l'utilisation de la fonction de désirabilité. Cet outil puissant permet d'identifier les facteurs d'exploitation nécessaires pour atteindre les valeurs requises avec un pourcentage de désirabilité. Les courbes de désirabilité illustrées dans la Figure V.4, ont révélé que 98,85 % et 98,08 % étaient les meilleures valeurs réalisables pour l'efficacité d'élimination du BM et du CV, respectivement. Ces courbes ont également permis de déterminer avec précision les proportions des trois précurseurs, K, MK et CVs, qui ont conduit à l'obtention de ces valeurs optimales. Par conséquent, en se basant sur la fonction de désirabilité, il est envisageable à 99 % d'atteindre simultanément une efficacité maximale d'élimination des colorants BM et CV en utilisant un

mélange optimal composé de 58 % de kaolin, 42 % de métakaolin et en excluant les cendres volantes de charbon (0%).



**Figure V.4.** Profil de désirabilité affichant les valeurs précises des trois facteurs étudiés pour la maximisation simultanée des deux réponses : efficacité d'élimination du colorant BM et efficacité d'élimination du colorant CV.

Les diagrammes de désirabilité confirment les résultats obtenus précédemment, en démontrant que les réponses les plus élevées sont associées à la combinaison binaire des facteurs  $X_1$  (K) et  $X_2$  (MK). Le diagramme 3D de la Figure V.3 a été généré en fonction des trois facteurs  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ . Ainsi, l'optimisation des efficacités d'élimination des colorants MB et CV par GP a été accomplie. En conséquence, selon les deux modèles mathématiques postulés et validés, on peut affirmer que l'efficacité d'élimination du colorant MB dépend des termes linéaires  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ , ainsi que du terme de réaction  $\alpha_{12}$ , qui est lié à l'interaction entre les facteurs  $X_1$  et  $X_2$ . En revanche, l'efficacité d'élimination du colorant CV dépend non seulement des termes linéaires, mais aussi des termes de réaction binaires et ternaires, qui sont associés à toutes les interactions possibles entre les trois facteurs.

D'après ce raisonnement, pour atteindre des efficacités d'élimination des colorants BM et CV de 98% ou plus, la combinaison optimale consiste en 58 % de kaolin K, 42 % de métakaolin MK et

0 % de cendres volantes CVs. Le géopolymère optimisé, nommé GP<sub>O</sub>, a été élaboré et analysé par différentes méthodes en vue de son utilisation potentielle dans des applications environnementales.

### V.3.5. Validation expérimentale des conditions optimales

Un test de validation a été utilisé pour évaluer la précision des deux modèles générés pour les réponses : efficacité d'élimination du colorant MB et efficacité d'élimination du colorant CV. Les coordonnées des points de test sont les proportions des constituants du mélange qui donnent les valeurs optimales.

Le Tableau V.5 montre que les valeurs expérimentales sont parfaitement en accord avec les valeurs prédites, étant donné que les réponses observées se trouvent dans les intervalles de confiance des valeurs prédites. Par conséquent, il convient de considérer que le choix des modèles postulés et validés est approprié.

**Tableau V.5.** Valeurs prédites et expérimentales pour le point d'essai réalisé pour les mélanges optimaux trouvés.

Composants du mélange	Proportions des constituants (%)	Efficacité d'élimination du colorant BM (%)		Efficacité d'élimination du colorant CV (%)	
		Prédite <sup>a</sup>	Expérimentale <sup>b</sup>	Prédite <sup>a</sup>	Expérimentale <sup>b</sup>
K (%)	58	98,84±5,86	97,74±1,18	98,07±1,2	99,12±0,98
MK (%)	42				
CVs (%)	0				
<sup>a</sup> La valeur prédite est donnée avec les intervalles de confiance calculés à partir du modèle.					
<sup>b</sup> La valeur observée est la moyenne de trois répétitions avec l'erreur standard.					

### V.3.6. Développement et caractérisation du géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>)

Grâce aux études de simulation menées par la méthodologie du plan de mélange, l'adsorbant géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>) a été formulé en utilisant un mélange binaire optimal de 58% de kaolin et 42% de métakaolin comme source d'aluminosilicate. Ce mélange optimal a ensuite été combiné avec une solution alcaline composée de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et de NaOH (12 M), en utilisant un rapport massique Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH de 2,5 et un rapport massique solide/liquide de 2,5.

La Figure V.5 (a) présente les profils DRX du géopolymère optimisé GP<sub>O</sub>, du métakaolin et du kaolin. Ces spectres montrent la disparition des pics de pyrophyllite ainsi qu'une forte diminution de l'intensité des pics associés au quartz à 20,9 et 26,8 °(2θ). En effet, la diminution de l'intensité des pics caractéristiques du kaolin après calcination peut s'expliquer par le processus de déshydroxylation, entraînant la perte des molécules d'eau structurales. Ce processus est suivi par la conversion de l'aluminium hexacoordonné (VI) en aluminium tétracoordonné (IV) [322]. En plus des pics de quartz de faible intensité par rapport à ceux du métakaolin et du kaolin, il est à noter qu'une grande proportion du contenu du géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>) est sous forme amorphe.

Cette nouvelle phase amorphe développée est attribuée au gel d'aluminosilicate de sodium hydraté N-A-S-H, qui se forme suite à la dissolution des phases réactives des précurseurs aluminosilicatés dans le milieu alcalin pendant le processus de géopolymérisation. Le gel aluminosilicaté N-A-S-H représente la principale phase liante dans le système géopolymérique [277]. L'analyse de la matrice géopolymérique par microscopie à haute résolution a indiqué que la phase amorphe existe principalement sous la forme de nanoparticules d'aluminosilicate [323]. Il a été observé que, même après la réaction de géopolymérisation, un groupe de pics distincts de métakaolin et de kaolin subsistait dans le diffractogramme des rayons X du géopolymère optimisé.

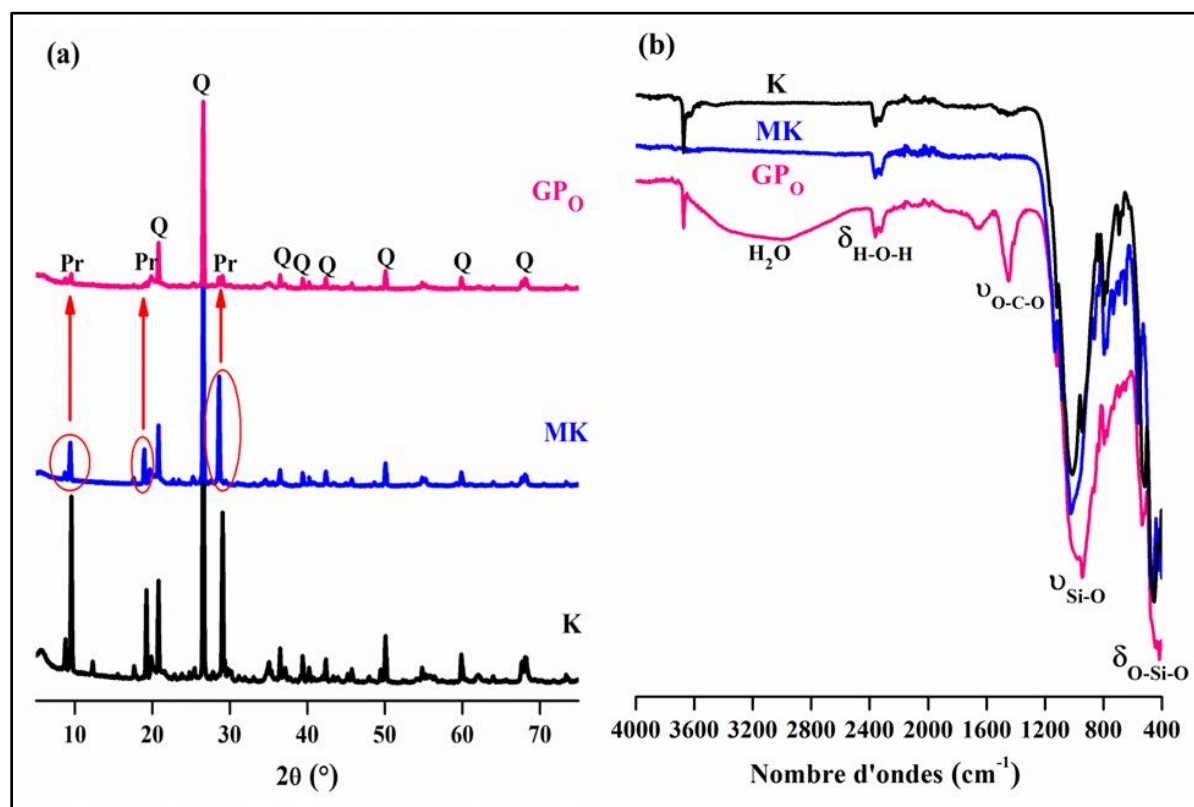
La Figure V.5 (b) donne les spectres infrarouges à transformée de Fourier IR-FT du kaolin, du métakaolin et du GP<sub>O</sub> élaboré. Les observations générales sont les suivantes : (i) la disparition des pics typiques de la méta-kaolinite, (ii) la persistance des bandes spécifiques au quartz (iii) l'émergence de nouvelles bandes liées à d'autres groupes de composés dans le spectre IR du GP<sub>O</sub>. Dans le spectre relatif au kaolin, la double bande à 3600-3700 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'élongation et de déformation du groupe hydroxyle (-OH), reflétant ainsi la présence des molécules H<sub>2</sub>O dans la structure du kaolin [149]. Ces bandes ont disparu après le processus de calcination, ce qui confirme la formation du métakaolin [149].

Le spectre infrarouge IR-TF du géopolymère GP<sub>O</sub> présente une large bande se situant entre 2800 et 3600 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une autre bande de moindre intensité à 1650 cm<sup>-1</sup>. La première bande est attribuée à la liaison O-H de faible énergie, tandis que la seconde est associée au groupe fonctionnel H-O-H. Ces deux bandes résultent de la présence des molécules d'eau libres, soit adsorbées à la surface, soit piégées dans les cavités de la structure géopolymérique

[314,332]. Une bande d'intensité constante à environ  $2360\text{ cm}^{-1}$  est observée dans les spectres du kaolin, du métakaolin et du GP<sub>O</sub>, cette bande est associée au CO<sub>2</sub> atmosphérique absorbé [325]. De plus, la bande d'absorption nette apparaissant à  $1436\text{ cm}^{-1}$  dans le produit GP<sub>O</sub> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-C-O, Ce qui suggère la présence de bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) [285]. La formation du bicarbonate résulte de la réaction de l'excès de NaOH avec le dioxyde de carbone de l'atmosphère [290].

De plus, la bande située entre  $900$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'étirement hors plan de la liaison Si-O-T (T=Si ou Al), se caractérise par sa largeur dans le kaolin (à  $1013\text{ cm}^{-1}$ ) et le métakaolin (à  $1023\text{ cm}^{-1}$ ). En revanche, dans le GP<sub>O</sub>, cette bande devient plus nette et plus intense, apparaissant à un nombre d'onde plus bas, soit à  $944\text{ cm}^{-1}$ . Le déplacement de la bande vers les nombres d'ondes inférieurs peut être expliqué par le phénomène de dissolution (rupture de liaison) et de condensation-réorganisation. Ces observations confirment donc que la réaction de géopolymérisation a bel et bien eu lieu, et qu'un changement significatif dans la microstructure s'est produit pendant ce processus. Cette réaction a entraîné la création d'oligomères Si-O-Al-O-Na, conduisant ainsi à la formation du gel aluminosilicaté N-A-S-H [306,326].

Il a également été noté que les bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Al situées à  $563\text{ cm}^{-1}$  dans le kaolin et à  $520\text{ cm}^{-1}$  dans le métakaolin, ont subi un déplacement après le processus de géopolymérisation pour se positionner finalement à  $510\text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène est probablement dû à la consommation du Si-O monomérique et à la formation des entités oligomériques Si-O-Na [327]. Finalement, une légère variation a été détectée dans la densité du pic de pyrophyllite autour de  $832\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les bandes de quartz représentées par un doublet à  $777\text{ cm}^{-1}$  et  $797\text{ cm}^{-1}$ , sont demeurés inchangés [277]. Ces résultats sont cohérents avec les résultats DRX mentionnés précédemment.



**Figure V.5.** (a) Diffractogrammes de rayons X des échantillons, (b) Spectres IR-TF du géopolymère adsorbant GP<sub>0</sub> avec K et MK comme références. (K : kaolin, MK : métakaolin, et GP<sub>0</sub> : géopolymère optimisé). Q : Quartz (JCPDS 01-085-1054) Pr : Pyrophyllite (JCPDS 01-074-1193).

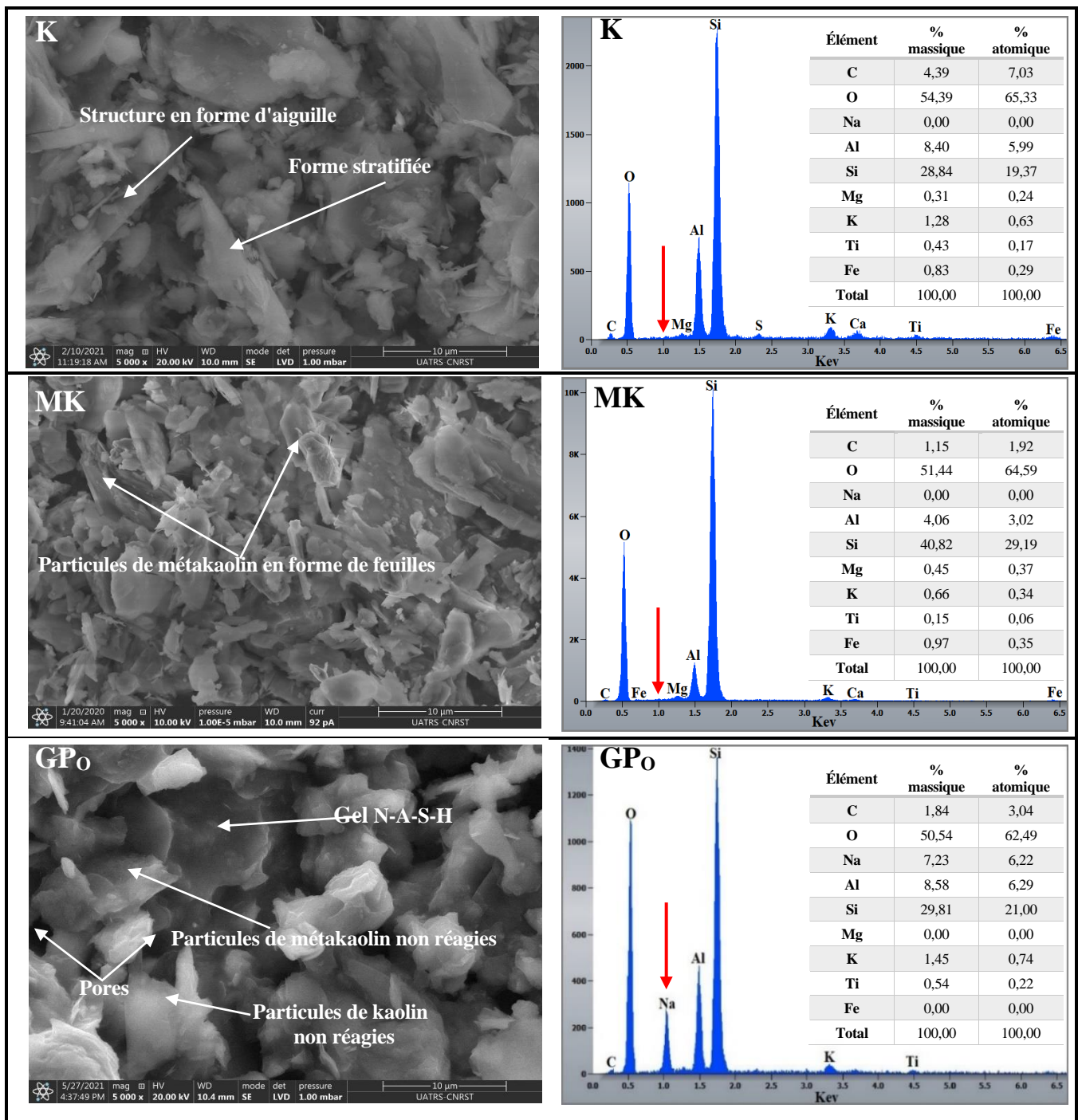
La Figure V.6 illustre les propriétés morphologiques du GP<sub>0</sub> en comparaison avec celles du Kaolin K et du métakaolin MK en tant que références, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). La microstructure du kaolin se présente sous la forme de particules stratifiées de taille microscopique ou, plus précisément, par des feuillets tordus et légèrement déformés. Les particules de métakaolin semblent également être principalement laminaires, cependant elles sont de taille plus réduite et ne présentent pas une structure complètement cristalline, contrairement aux particules de kaolin, qui montrent clairement une structure cristalline. Ce changement peut être attribué aux effets du processus de calcination, qui entraîne une déshydroxylation et un désarrangement du squelette cristallin du matériau, tout en maintenant la forme des feuillets de kaolinite relativement inchangée [235].

Le profil morphologique dense du géopolymère reflète un taux de géopolymérisation élevé de l'échantillon synthétisé par l'activation alcaline de l'aluminosilicate. En outre, de nombreux

attributs ont été remarqués dans la microstructure du géopolymère optimisé GP<sub>O</sub>, notamment des vides, des microfissures, des micro et macropores, des particules de K et de MK non ou légèrement activées, ainsi que quelques dépôts alcalins résiduels. De plus, on note la présence de liants gélifiés aluminosilicates, qui sont à la fois denses et volumineux. Le liant gélifié résultant de la réaction de géopolymérisation est produit en mélangeant la combinaison optimale du kaolin K et du métakaolin MK avec la solution d'activation alcaline. La matrice présente une forte teneur en composés insolubles ou non réactifs, tels que le quartz et la pyrophyllite, comme révélé par la RMN [58]. Ce phénomène entrave la diffusion et le transport réguliers des ions silice (Si<sup>4+</sup>) et alumine (Al<sup>3+</sup>) solubilisées, qui favorisent la polymérisation et par conséquent la formation de liant géopolymérique [328].

La formation de la microstructure poreuse caractéristique du GP<sub>O</sub>, qui favorise l'adsorption de plusieurs espèces, peut être expliquée de deux manières. La première explication est liée à la présence de micro-vides d'air résiduels, lesquels sont produits dans la matrice géopolymérique lors du mélange des matériaux ou en emprisonnant les bulles d'air lors du coulage dans les moules. La seconde explication découle essentiellement des zones qui étaient auparavant recouvertes d'eau mais qui se sont transformées en cavités suite à l'évaporation de H<sub>2</sub>O. Des études antérieures ont également mentionné que les géopolymères contenant une forte teneur en kaolin présentent une abondance de micropores [329]. Cette abondance est expliquée par le fait qu'une forte proportion de kaolin ralentit la formation et la stabilisation du squelette géopolymérique, entravant ainsi son développement complet. Ce phénomène explique le retard dans le durcissement du géopolymère et par conséquent, l'apparition des pores [329,330]. Ces observations sont en accord avec les résultats des analyses DRX et IR.

La Figure V.6 présente également les résultats de la composition élémentaire des précurseurs K et MK et du géopolymère optimisé GP<sub>O</sub>, donnés par la microanalyse par dispersion d'énergie (EDX) sur des points aléatoires sélectionnés. Ces mesures suggèrent que les principaux éléments constitutifs des précurseurs K et MK sont le silicium Si, l'aluminium Al et l'oxygène O, avec certaines traces d'éléments tels que le magnésium Mg, le potassium K, le titane Ti et le fer Fe, ce qui confirme les résultats de l'analyse de la composition chimique obtenue par la fluorescence des rayons FRX mentionnée précédemment.

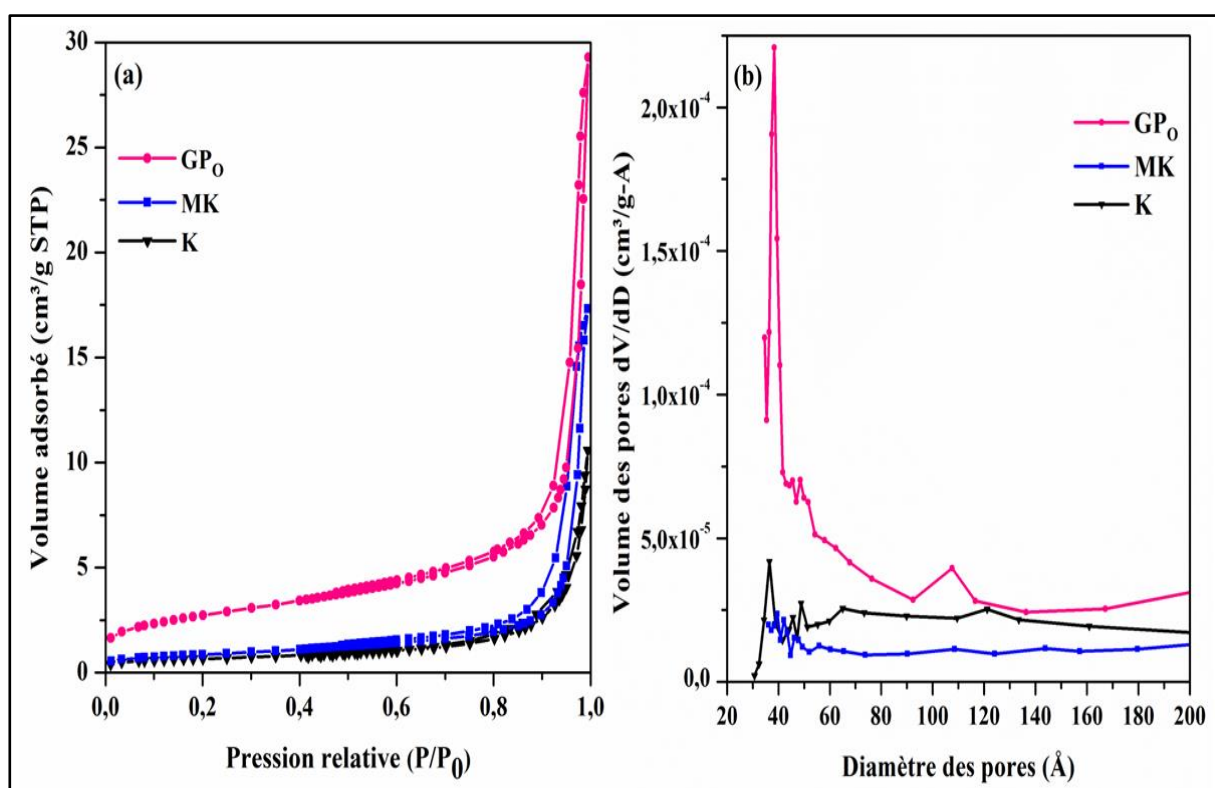


**Figure V.6.** Analyse MEB-EDX de GP<sub>0</sub> avec K et MK comme références.

Après le processus de géopolymérisation, on observe une augmentation de la teneur en sodium (Na) dans la composition du polymère inorganique (GP<sub>0</sub>). Cela est dû à l'activation des matériaux de départ (K+MK) par la solution alcaline (NaOH+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), ce qui conduit à la formation d'un gel de sodium-alumine-silicate-hydrate (N-A-S-H) au sein de la matrice

géopolymérique. Les résultats morphologiques obtenus dans ce travail sont cohérents avec les résultats d'études antérieures publiées sur des géopolymères à base de kaolin ou de métakaolin [149,256,277].

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les distributions de la taille des pores pour les échantillons K, MK et GP<sub>0</sub>, caractérisés par la modélisation (BET/BJH (Brunauer, Emmett, Teller/ Barret, Joyner, Halenda) sont illustrées dans les Figure V.7 (a) et (b), respectivement. Le Tableau V.6 reporte les valeurs de la surface BET, du volume des pores et de la taille des pores pour les trois matériaux.



**Figure V.7.** (a) Isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77 K, (b) distribution de la taille des pores BJH pour le GP<sub>0</sub> dérivé de K et MK comme source d'aluminosilicate.

Suivant la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les isothermes d'adsorption/désorption pour les trois échantillons testés ont révélé un mode intermédiaire entre le type II et le type IV ainsi qu'une boucle d'hystérésis de type H<sub>3</sub> dans la région P/P<sub>0</sub> de 0,25 à 0,96. Ces caractéristiques sont typiques pour les composés mésoporeux [333,334]. Le volume de N<sub>2</sub> adsorbé, déterminé d'après les isothermes d'adsorption/désorption d'azote, dépend principalement de la surface spécifique et de la distribution de la taille des

pores. En comparaison avec le kaolin et le métakaolin, le géopolymère GP<sub>O</sub> a absorbé une plus grande quantité de N<sub>2</sub>, ce qui explique sa surface spécifique considérablement plus élevée.

D'après le Tableau V.6, la surface spécifique est passée de 2,30 m<sup>2</sup>/g à 3,00 m<sup>2</sup>/g en passant du kaolin au métakaolin. Cette augmentation de la valeur de la surface spécifique BET peut être expliquée par l'amorphisation qui se produit lorsque le kaolin est calciné pour produire du métakaolin. Le traitement du kaolin à haute température induit une déshydroxylation et une désorganisation de sa structure cristalline, formant ainsi des phases amorphes qui augmentent la surface spécifique du métakaolin [333]. D'autre part, le géopolymère optimisé GP<sub>O</sub> se distingue par une surface spécifique élevée de 9,51 m<sup>2</sup>/g et un volume maximal des pores de 0,024 cm<sup>3</sup>/g. Ces valeurs dépassent celles des précurseurs de référence. Le géopolymère GP<sub>O</sub> a un diamètre de pore moyen très petit de l'ordre de 96,84 Å. Ces observations suggèrent le développement d'un gel aluminosilicaté hydraté résultant du processus de géopolymérisation. La distribution de la taille des pores du géopolymère GP<sub>O</sub> et de ses précurseurs est illustrée dans la Figure V.7 (b). Le kaolin et le métakaolin sont principalement constitués de micro-pores et de méso-pores. La taille moyenne des pores dans le géopolymère GP<sub>O</sub> est d'environ 39 Å, une valeur basse qui signifie que l'échantillon est classé dans la catégorie des structures poreuses (20 Å < largeur des pores < 500 Å) [334].

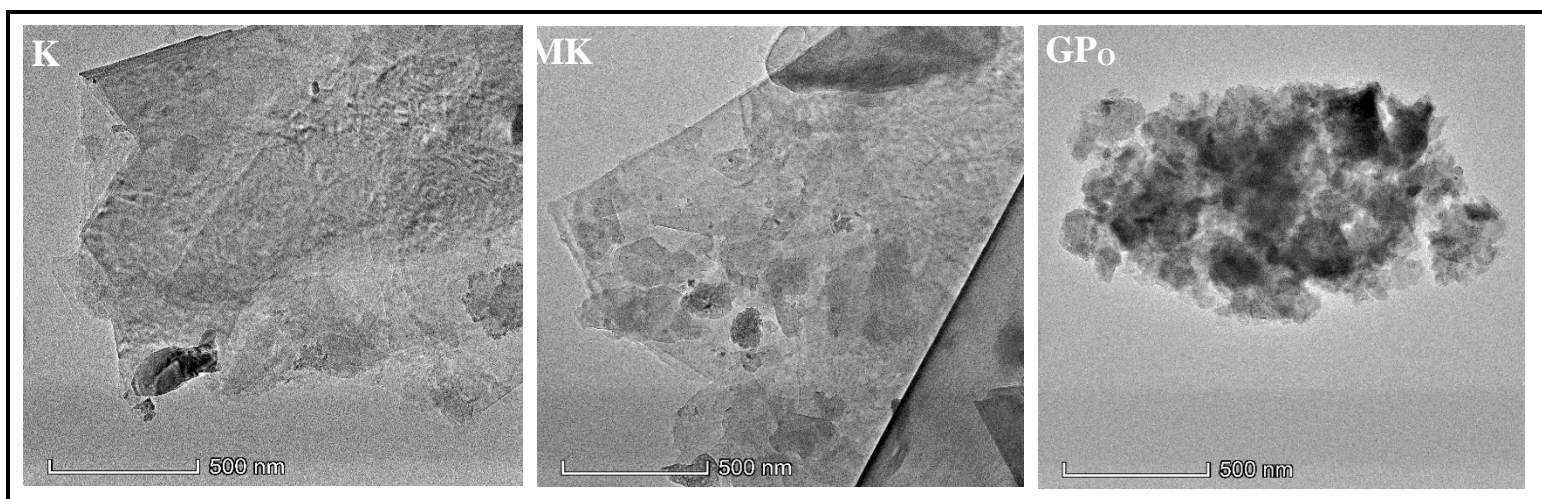
Cette approche analytique a corroboré la prédominance des systèmes mésoporeux dans les matériaux de départ et les matériaux produits. Le géopolymère optimisé révèle une structure poreuse uniforme, comme le montre la distribution de la taille des pores, ce qui permet aux molécules du colorant organique d'entrer facilement à l'intérieur des particules adsorbantes.

**Tableau V.6.** Propriétés de surface et de porosité des échantillons K, MK et GP<sub>O</sub>.

Échantillons	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume maximal des pore (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
K	2,30	0,009	146,64
MK	3,00	0,014	188,39
GP <sub>O</sub>	9,51	0,024	96,84

Des analyses de microscopie électronique à transmission MET ont été réalisées pour approfondir la compréhension des aspects microstructuraux et morphologiques. La Figure V.8 présente les micrographies MET du kaolin, du métakaolin et du géopolymère optimisé. La

première micrographie MET révèle que les particules du kaolin ont une forme spécifique hexagonale et lamellaire. Certaines particules de kaolin dans l'image MET se chevauchent, la taille unitaire moyenne de la cristallite de kaolin est de 140 nm. En revanche, la structure des particules du métakaolin présente une forme anédrique creuse, illustrant la morphologie non uniforme des particules. L'irrégularité de la forme des particules indique que le précurseur est moins cristallisé, en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) discutés précédemment. L'irrégularité de la forme microstructurale pourrait être le résultat du désordre structural du squelette de la kaolinite de départ qui se produit lors du processus de métakaolinisation [235], ce qui concorde avec les observations précédentes obtenues avec les analyses DRX, IR-TF et MEB. La taille unitaire moyenne des cristallites du métakaolin a été évaluée à 80 nm.



**Figure V.8.** Micrographies MET de GP<sub>0</sub> avec K et MK comme références.

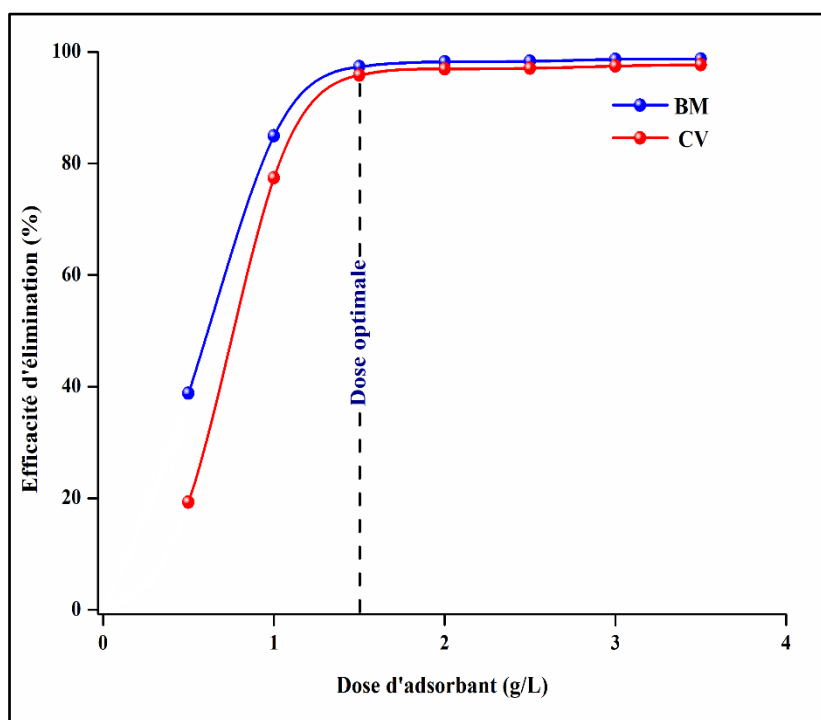
Par ailleurs, le géopolymère optimisé GP<sub>0</sub> dévoile une morphologie distincte, composée de corps sphéroïdes séparés par des nanopores, formant ainsi une microstructure semblable à une éponge. Il est à noter que la taille des particules (sphéroïdes) a diminué de manière significative après l'activation alcaline des précurseurs aluminosilicatés, avec une taille unitaire moyenne de la particule sphéroïde de 30 nm. Ces observations suggèrent que les particules du kaolin K et du métakaolin MK se dissolvent efficacement dans la solution activatrice alcaline, formant ainsi le gel aluminosilicaté N-A-S-H amorphe, qui se présente sous forme des grumeaux entrecoupés de quelques vides représentant des pores (forme spongieuse) [306]. Les données obtenues par la diffraction des rayons X (DRX), l'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) et la

microscopie électronique à balayage (MEB) sont en bon accord avec les résultats de la microscopie électronique à transmission (MET).

### V.3.7. Étude d'adsorption des colorants MB et CV par le géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>)

#### V.3.7.1. Effet de la dose de l'adsorbant GP<sub>O</sub>

En vue de déterminer la dose optimale de l'adsorbant étudié, les pourcentages d'élimination des colorants avec différentes doses de GP<sub>O</sub> (g/L) ont été testés et présentés dans la Figure V.9. Les résultats observés suggèrent qu'à mesure que la quantité d'adsorbant GP<sub>O</sub> augmente, la disponibilité des sites actifs est directement améliorée, ce qui conduit à une amélioration de l'efficacité de l'élimination. En outre, les pourcentages d'élimination ont augmenté de 38,8 % à 98,7 % pour le colorant bleu de méthylène (BM) et de 19,3 % à 98,7 % pour le colorant cristal violet (CV), quand la dose de l'adsorbant GP<sub>O</sub> augmente de 0,5 à 3,5 g/L.



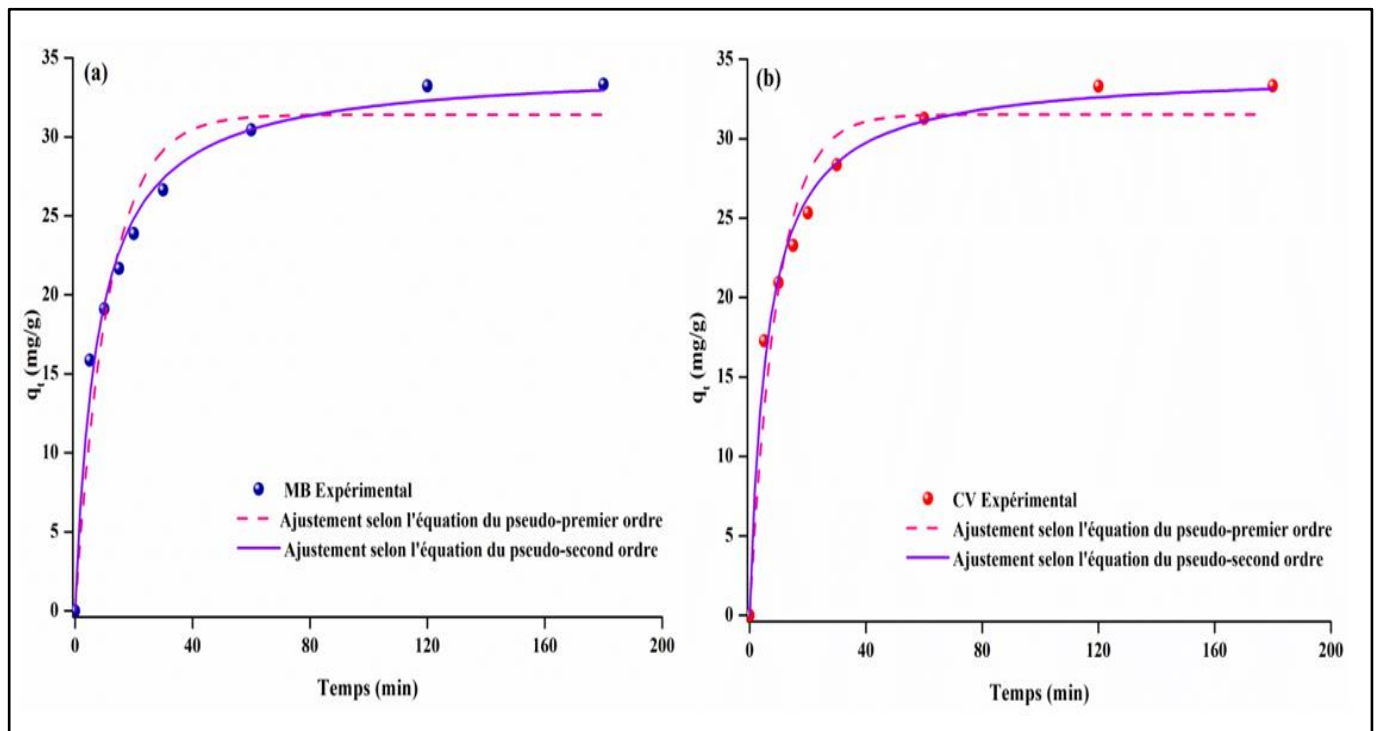
**Figure V.9.** Effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination des colorants BM et CV par l'adsorbant GP<sub>O</sub> (C<sub>i</sub> = 50 mg/L, Temps = 2 h, température ambiante).

Par ailleurs, il a été remarqué qu'à partir d'une dose de 1,5 g/L, la courbe a commencé à prendre une forme horizontale stable et quasi linéaire, ce qui signifie que la quantité d'adsorbant n'a pas d'impact sur le pourcentage d'élimination au-delà de cette valeur (saturation). Cette situation

s'explique par la disponibilité de nombreux sites actifs sur la surface géopolymérique jusqu'à saturation des sites actifs malgré les doses excessives d'adsorbant GP<sub>O</sub> [335]. Par conséquent, dans les conditions employées, l'efficacité d'adsorption est maximale pour un dosage optimal de l'adsorbant GP<sub>O</sub> de l'ordre de 1,5 g/L.

### V.3.7.2. Effet du temps de contact et cinétiques d'adsorption

L'étude de la cinétique revêt une importance cruciale dans l'opération d'adsorption, car elle permet de déterminer le temps optimal pour atteindre l'équilibre. La cinétique offre des informations précieuses sur les constantes de vitesse, la phase de contrôle de la vitesse d'adsorption ainsi que l'ordre relatif à l'opération d'adsorption [336]. La cinétique d'adsorption des colorants BM et CV sur le GP<sub>O</sub> a été étudiée en faisant varier le temps de contact dans une plage allant de 0 à 180 min. Les Figures V.10 (a) et (b) illustrent l'effet du temps de contact ainsi que les courbes cinétiques relatives à l'élimination des colorants BM et CV, respectivement.



**Figure V.10.** Effet du temps de contact et Courbes cinétiques de l'adsorption du colorant BM (a) et du colorant CV (b) sur le GP<sub>O</sub> ( $C_i = 50$  mg/L, dose de GP<sub>O</sub> = 1,5 g/L, température ambiante).

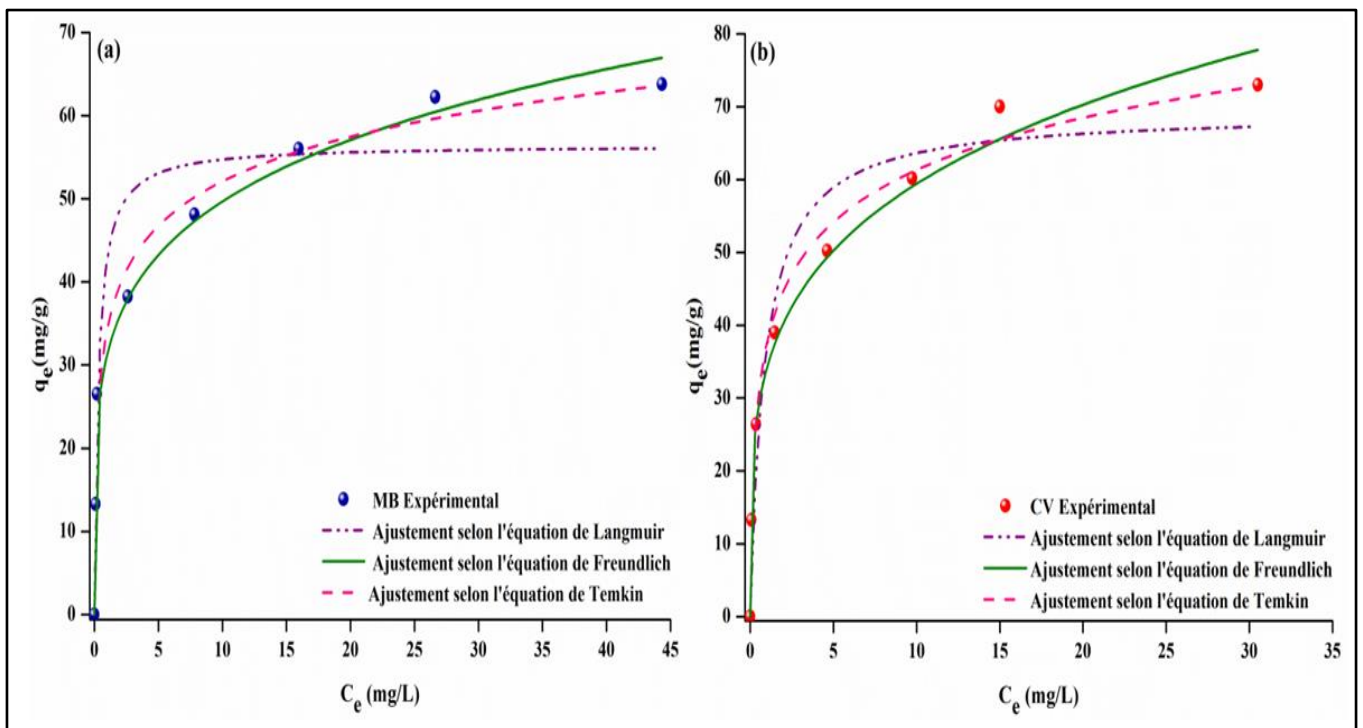
Nous remarquons que l'adsorption maximale des colorants BM et CV atteint après environ 120 minutes, suivie d'un état de saturation (équilibre) pour les deux colorants. Les effets d'adsorption du géopolymère GP<sub>O</sub> sur les colorants BM et CV sont pratiquement identiques. À l'état d'équilibre, les capacités d'adsorption du GP<sub>O</sub> sont de 33,22 et 33,31 mg/g pour les colorants BM et CV, respectivement. D'autres expériences d'adsorption ont été réalisées au temps d'équilibre optimal de 120 min

Les comportements cinétiques de l'adsorption des deux colorants sur le GP<sub>O</sub> ont été examinés plus en détail en utilisant les modèles cinétiques non linéaires du pseudo-premier ordre (PPO) et du pseudo-second ordre (PSO) pour ajuster les mesures expérimentales. Les courbes d'ajustement PPO et PSO (Figure V.10) permettent de déduire que le modèle cinétique PSO est le plus approprié, offrant une meilleure explication du processus d'adsorption. En effet, ce modèle a montré des valeurs  $R^2$  plus élevées ( $R^2 > 0,999$ ) que le modèle PPO pour les deux colorants. Il a également été observé que les courbes du modèle PSO correspondaient presque aux observations expérimentales. Avec ce modèle, les valeurs dérivées de la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_{e,2}$ , et la constante de vitesse,  $k_2$ , sont respectivement de 34,37 mg/g et 0,0038 g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> pour le colorant BM et de 34,25 mg/g et 0,0048 g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> pour le colorant CV. Les valeurs calculées de  $q_{e,1}$  et  $k_1$  à partir du modèle PPO sont respectivement de 31,41 mg/g et 0,088 min<sup>-1</sup> pour le colorant BM et de 31,53 mg/g et 0,106 min<sup>-1</sup> pour le colorant CV. Ces valeurs sont considérablement inférieures aux données expérimentales ( $q_{exp} = 33,33$  mg/g). Le choix du modèle PSO comme modèle d'adsorption le plus compatible pour les deux colorants peut être confirmé car les valeurs de  $q_i$  calculées avec le modèle PSO sont proches des valeurs expérimentales et suggèrent que l'étape limitante dans le processus d'adsorption est la chimisorption [337].

### **V.3.7.3. Effet de la concentration initiale et isothermes d'adsorption**

L'étude de l'isotherme d'adsorption axée sur la variation de la concentration initiale du colorant offre un aperçu précieux sur l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette étude revêt une importance fondamentale pour évaluer à la fois la capacité et de l'efficacité d'adsorption de l'absorbant [338]. Ainsi, la Figure V.11 illustre l'effet de la concentration initiale du colorant ainsi que les isothermes d'équilibre d'adsorption pour l'élimination du colorant BM (a) et du colorant CV (b) par l'adsorbant GP<sub>O</sub> après 180 min de temps de contact à température

ambiante. En augmentant la concentration initiale du colorant dans la solution, les capacités d'adsorption des colorants augmentent, atteignant finalement une valeur d'équilibre de 63,79 mg/g pour le bleu de méthylène (BM) et 73,00 mg/g pour le colorant Cristal violet (CV). Lorsque les concentrations de colorants augmentent, cela engendre un important gradient de concentration entre la surface de l'adsorbant et les molécules de colorants en suspension. Ce gradient est la force motrice qui favorise la migration des molécules de BM et de CV vers la surface du support GP<sub>O</sub> [339,340].



**Figure V.11.** Effet de la concentration initiale du colorant BM (a) et du colorant CV (b) sur leur adsorption sur le GP<sub>O</sub>. Les courbes non linéaires obtenues à partir des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin sont représentées par des lignes.

Afin de caractériser la distribution des espèces adsorbées sur la surface de l'adsorbant, nous avons utilisé des modèles isothermes non linéaires, proposés par Langmuir, Freundlich et Temkin. Ces modèles ont été appliqués pour comprendre le mécanisme d'adsorption [341]. Ces modèles ont été choisis pour expliquer si l'adsorption se produit principalement en formant une monocouche (Langmuir), des multicouches (Freundlich), ou sous l'effet de la chaleur (Temkin) [342]. Le modèle le plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption du

colorant sur la surface du GP<sub>O</sub> à l'état stable dépend de l'adéquation du modèle avec les données expérimentales.

Les trois modèles pour les deux colorants semblent appropriés pour reproduire les données empiriques, mais le modèle de Freundlich est le plus adéquat. Ces observations ont été confirmées par les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ), qui sont proches de 1 pour le modèle de Freundlich, comme le montre le Tableau V.7. Le comportement d'adsorption peut également être décrit par le modèle de Langmuir comme le montrent les formes des courbes théoriques et empiriques présentés dans la Figure V.11, qui semblent bien correspondre ( $R^2 \geq 0,91$ ) à l'équation de ce modèle à de faibles concentrations. Il est à noter que les capacités maximales d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir sont proches des capacités expérimentales (Tableau V.7).

**Tableau V.7.** Paramètres des modèles isothermes non linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption des colorants BM et CV sur le GP<sub>O</sub>.

Colorants		BM	CV
$q_{exp}$ (mg/g)		63,79±1,31	73,00±1,38
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	56,47±0,86	69,19±1,03
	$\beta$ (L/mg)	3,14±0,084	1,14±0,03
	$R^2$	0,91	0,94
Freundlich	$K_F$	31,31±0,25	34,06±0,20
	1/n	0,20±0,004	0,24±0,007
	$R^2$	0,98	0,98
Temkin	$B_T$ (J/mol)	28,73±0,03	64,04±0,04
	$K_T$ (L/g)	7,73±0,46	10,32±0,50
	$R^2$	0,99	0,99

Généralement, le mécanisme d'adsorption pour les colorants BM et CV implique une réaction en plusieurs étapes qui ne peut pas être entièrement décrite par un seul modèle. Selon cette proposition, il existe une compétition entre l'adsorption à l'intérieur des pores et celle à la surface externe. Cette hypothèse semble plausible pour de nombreux adsorbants poreux tels que le GP<sub>O</sub>, surtout lorsque les taux d'adsorption sont faibles ou modérés. Cette caractéristique est due à la fois à la différence entre les espèces adsorbées et à l'inhomogénéité de la surface.

Parmi les trois modèles, les modèles de Freundlich et de Temkin offrent la meilleure description des processus d'adsorption car le modèle de Langmuir suppose que la chaleur d'adsorption n'est pas liée aux taux d'élimination, ce qui est rarement le cas dans la pratique (Tableau V.7).

#### **V.3.7.4. Évaluation de la thermodynamique d'adsorption**

Les paramètres thermodynamiques ont été évalués pour prédire les comportements d'adsorption à différentes températures. Les paramètres thermodynamiques donnent des informations sur les changements d'énergie associés au processus d'adsorption. De nombreux paramètres ont été utilisés pour évaluer la faisabilité, la spontanéité et la favorabilité du processus d'adsorption, notamment la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ , KJ.mol<sup>-1</sup>), la variation de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ , KJ.mol<sup>-1</sup>) et la variation de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ , KJ.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) [149]. Ces propriétés thermodynamiques ont été déterminées pour l'adsorption des colorants BM et CV à des températures de 293, 303, 313 et 323 K en utilisant les équations suivantes (V.6, V.7, V.8) :

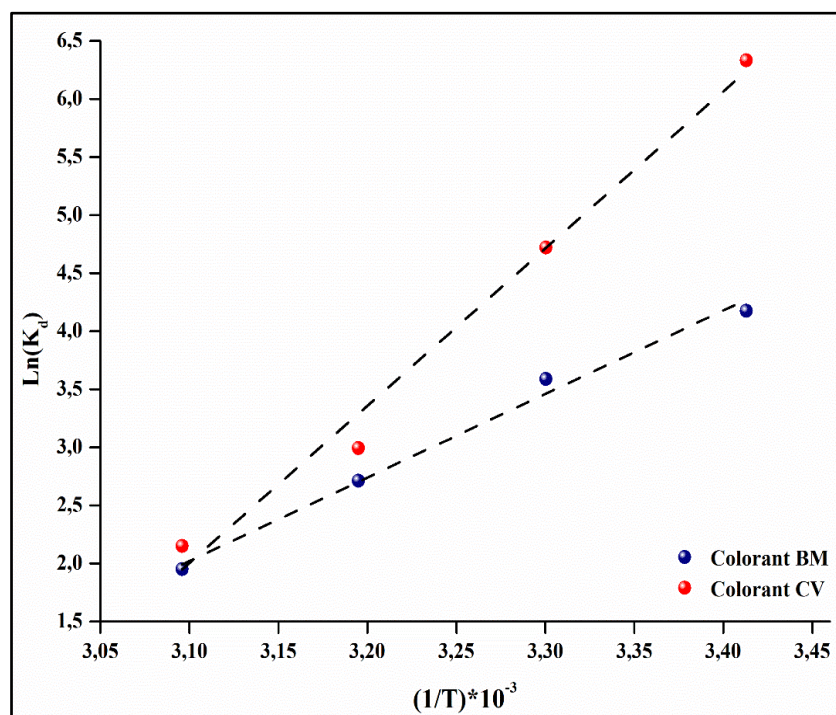
$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{V.6})$$

$$\text{Ln}(K_d) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{V.7})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{V.8})$$

Le coefficient de distribution thermodynamique est  $K_d$  (L/mg), la concentration du colorant à l'équilibre est  $C_e$  (mg/L), la capacité du colorant adsorbé sur le GP<sub>O</sub> à l'équilibre est  $q_e$  (mg/g), la constante globale des gaz est  $R$  (= 8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), et la température absolue est  $T$  (K).

Les paramètres thermodynamiques mentionnés ont été évalués en utilisant la formule de Van 't Hoff à différentes températures comme le montre la Figure V.12. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le Tableau V.8. La variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) est négative pour les colorants BM et CV, ce qui suggère la spontanéité de la réaction d'adsorption.



**Figure V.12.** Relation linéaire de l'équation de van 't Hoff à des températures variables de 293 à 323K pour l'adsorption du colorant BM et du colorant CV (concentration initiale de colorant, 50 mg/L).

La variation de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) est également négative, indiquant que l'adsorption des deux colorants sur le composite GP<sub>O</sub> est exothermique. Tout au long du processus d'adsorption, les valeurs négatives de la variation d'entropie ( $\Delta S$ ) suggèrent une diminution de la nature aléatoire de l'interface entre le composite GP<sub>O</sub> et la solution du colorant.

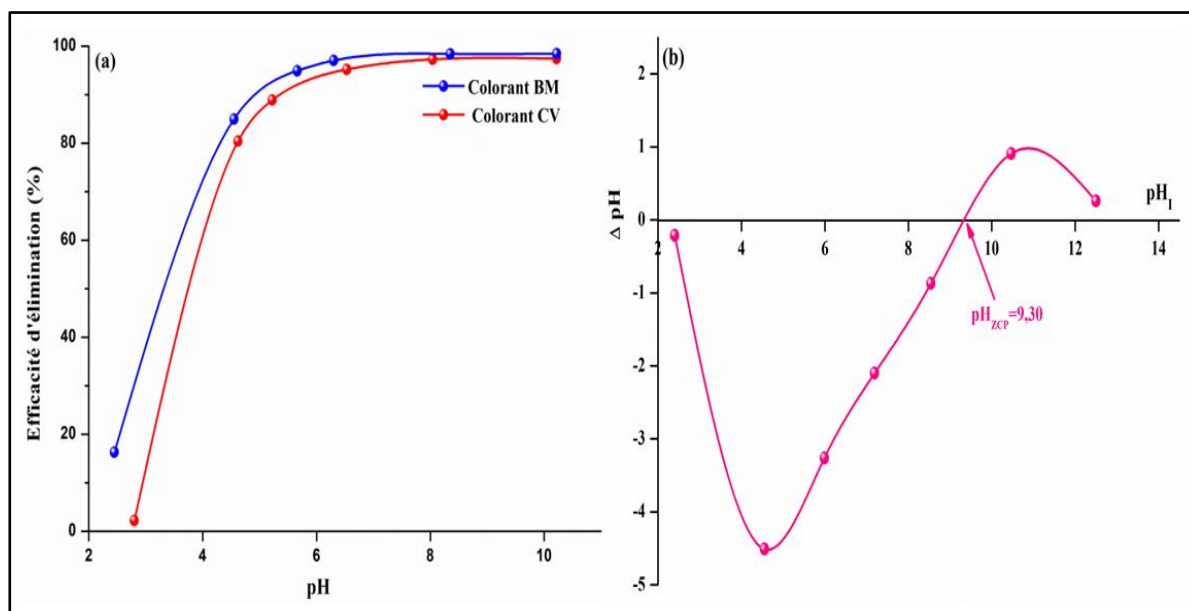
**Tableau V.8.** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM et du colorant CV sur le GP<sub>O</sub> à 293-323 K.

Paramètres thermodynamiques			
Colorants	BM	CV	
$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-59,28	-112,59	
$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	-166,86	-332,39	
$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	293 K	-108,17	-209,98
	303 K	-109,84	-213,30
	313 K	-111,51	-216,63
	323 K	-113,18	-219,95

### V.3.7.5. Effet du pH et détermination du $pH_{PCN}$ de l'adsorbant $GP_O$

Le pH initial de la solution aqueuse contenant le colorant est un paramètre critique qui exerce une forte influence sur l'opération d'adsorption et son efficacité. Ce facteur doit être évalué afin d'identifier l'environnement adéquat pour l'adsorption sur la surface extérieure d'adsorbant [343].

Les efficacités d'adsorption des colorants BM et CV sur le support  $GP_O$  à différentes valeurs de  $pH_i$  (2-10) sont illustrées dans la Figure V.13 (a). Lorsque la valeur du pH des solutions des colorants BM et CV passe de 2 à 10, les pourcentages d'élimination des deux colorants augmentent et atteignent des valeurs maximales à un pH d'environ 8, qui se situe dans la plage basique-moyenne. Par la suite, les taux d'élimination restent stables, atteignant environ 98 % pour le colorant BM et environ 97 % pour le colorant CV. Lorsque le pH augmente, le nombre des sites chargés négativement augmente. Les sites actifs chargés négativement à la surface de l'adsorbant favorisent l'élimination des deux colorants dans un environnement basique (pH supérieur à 7), dû à la présence d'anions  $OH^-$ , qui sont attirés par les cations des colorants, les conduisant vers les sites actifs de liaison. Ce mécanisme est en accord avec des travaux antérieurs [149,277].



**Figure V.13.** (a) Influence du pH sur le processus d'adsorption des colorants BM et CV, (b)  $pH_{PCN}$  de l'adsorbant  $GP_O$ .

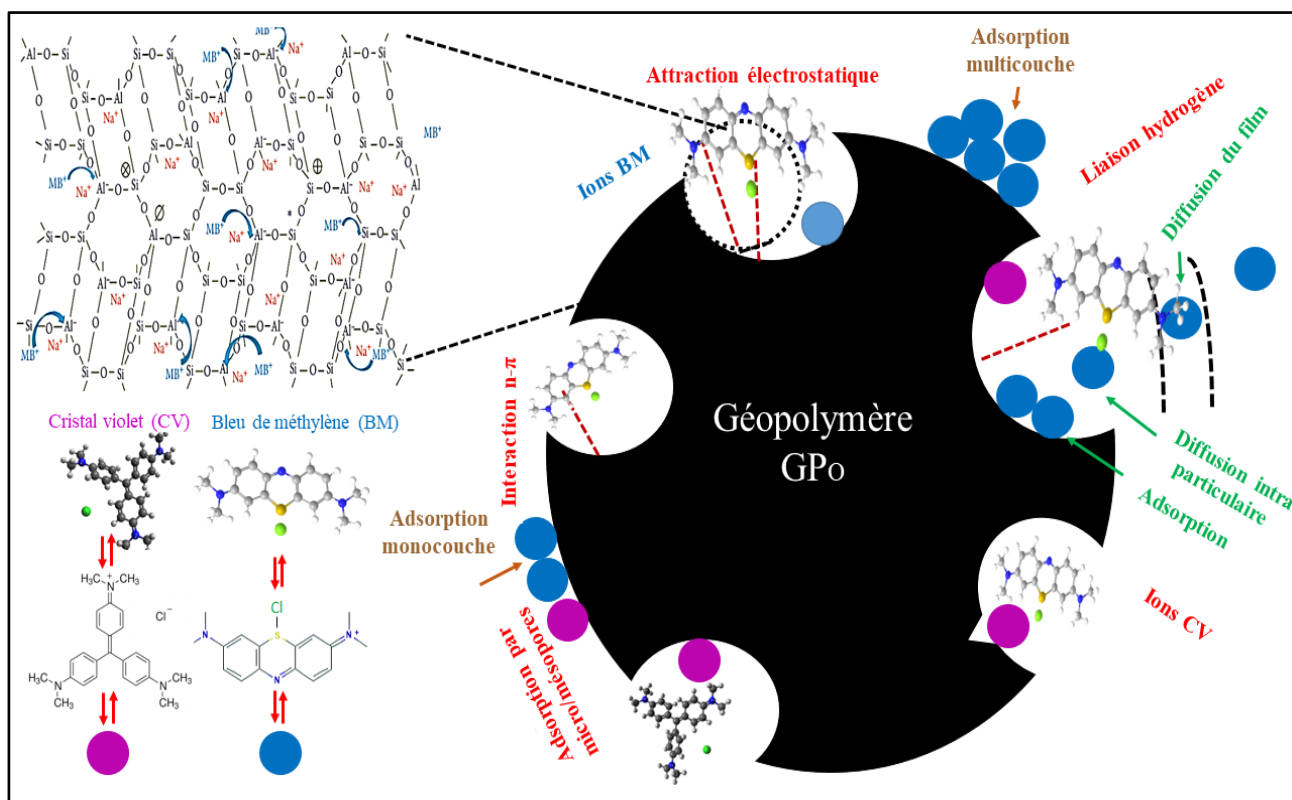
La disparité dans l'adsorption des colorants BM et CV en fonction du pH initial de la solution pourrait être expliqué par le point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) du  $GP_O$ . La détermination de la valeur du  $pH_{PCN}$  du géopolymère généré ( $GP_O$ ) fournit des informations supplémentaires sur les mécanismes d'adsorption possibles [344]. Les résultats de la détermination expérimentale de  $pH_{PCN}$  présentés dans la Figure V.13 (b), révèlent que la surface du géopolymère  $GP_O$  a une charge positive lorsque la valeur du pH est supérieure à  $pH_{PCN}$ . En revanche, la surface se charge négativement lorsque la valeur du pH est inférieure à  $pH_{PCN}$ , et devient neutre lorsque la valeur du pH est égal à  $pH_{PCN}$  [345].

La valeur du  $pH_{PCN}$  déterminée expérimentalement est de 9,30. Le fait que les colorants BM et CV sont chargés positivement à un pH inférieur à 9,30, favorise leur adsorption sur la surface chargée négativement du géopolymère ( $GP_O$ ), affirmant ainsi leur excellente efficacité d'adsorption. En revanche, le faible taux d'adsorption des colorants MB et CV sur la surface du  $GP_O$  à un pH acide est attribué à l'excès de cations  $H^+$  qui entrent en compétition avec les charges positives des molécules du colorant [346]. À des valeurs de pH élevées, la forte adsorption des colorants cationiques BM et CV par les géopolymères à base de kaolin ou de métakaolin pourrait s'expliquer par la prédominance d'unités d'alumine chargées négativement dans la structure du géopolymère. Dans ce contexte, on pourrait proposer que dans un milieu basique, le pourcentage d'élimination des colorants cationiques augmente, en raison de l'augmentation de l'affinité électrostatique entre le colorant cationique et la charge négative de la surface du géopolymère [347].

### **V.3.7.6. Mécanisme d'adsorption suggéré**

Le mécanisme du processus d'adsorption est régi par la nature des interactions entre les particules polluantes et la surface de l'adsorbant. Ces interactions peuvent être physiques (physisorption) et/ou chimiques (chimisorption) [348]. L'élimination des colorants cationiques (BM ou CV) des milieux aqueux à l'aide du géopolymère optimisé ( $GP_O$ ) est liée à des groupements fonctionnels variables. Il s'agit donc d'un processus complexe, où plusieurs types d'interactions coexistent pendant le phénomène d'adsorption. D'après les résultats de la cinétique d'adsorption et l'influence du pH, le mécanisme d'adsorption suggéré pour les deux colorants cationiques implique une interaction électrostatique entre le tétraèdre Al (-Si-O-Al-O-Si-O-) chargé négativement sur la surface géopolymérique ( $pH_{PCN} = 9,3$ ) et le colorant

cationique, qui est lui-même chargé positivement lorsqu'il est en solution aqueuse (BM<sup>+</sup> ou CV<sup>+</sup>). Le processus est également contrôlé par l'échange d'ions entre les molécules des colorants BM ou CV et les ions métalliques libres (par exemple, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>...) présents dans les cavités de la structure géopolymérique contribuant ainsi à équilibrer la surface du géopolymère chargée négativement. En outre, des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  peuvent se former entre la structure aromatique du colorant (BM ou CV) et les liaisons Si-O-Si de la structure géopolymère. La liaison hydrogène est générée par l'interaction entre le groupe hydroxyle (-OH) de la structure géopolymérique et l'atome d'azote de la molécule de colorant BM ou CV. Une autre liaison ionique est formée par l'interaction entre la molécule du BM ou CV chargée positivement et le groupe -Si-O- dans le squelette géopolymérique. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption du colorant BM ou CV sur le géopolymère optimisé GP<sub>0</sub> peut être décrit par une combinaison de différentes interactions, comme la montre la Figure V.14. Ces interactions comprennent les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène, l'échange d'ions, ainsi que les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  [277,341].



**Figure V.14.** Mécanisme proposé pour l'adsorption du colorant MB et du colorant CV sur le géopolymère optimisé (GP<sub>0</sub>).

### V.3.8. Comparaison de la capacité d'adsorption entre différents adsorbants

Le choix d'un matériau adsorbant repose principalement sur des critères tels que la disponibilité, le coût, ainsi que l'efficacité d'adsorption qui représente le critère prédominant. Les produits géopolymères peu coûteux, tels que les géopolymères GP<sub>0</sub>, qui sont élaborés de manière optimale à l'aide de la méthodologie du plan de mélange, se positionnent comme d'excellents candidats pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants organiques. De nombreux adsorbants dérivés de déchets agricoles, de sous-produits industriels ou de matériaux naturels ont récemment fait l'objet de recherches approfondies pour éliminer les contaminants organiques ou inorganiques des milieux aqueux [349–351]. Le Tableau V.9 compare les capacités d'adsorption du géopolymère optimisé pour éliminer le colorant BM et le colorant CV à celles d'autres adsorbants recommandés dans la littérature, ce qui confirme les résultats obtenus dans cette étude.

Les capacités d'adsorption élevées obtenues dans cette étude, soit 56,47 mg/g pour le bleu de méthylène et 69,19 mg/g pour le cristal violet, indiquent que le géopolymère GP<sub>0</sub> pourrait être un candidat prometteur en tant qu'adsorbant pour l'élimination de colorants des environnements aqueux. En comparaison avec les autres adsorbants répertoriés dans le Tableau V.9, le support adsorbant GP<sub>0</sub> conserve des capacités d'adsorption très compétitives pour les deux colorants.

**Tableau V.9.** Comparaison des capacités maximales d'adsorption de plusieurs adsorbants pour l'élimination des colorants bleu de méthylène et cristal violet.

Colorants	Adsorbants	Facteurs d'adsorption opérationnels					q <sub>m</sub> (mg/g)	Réf
		pH	Dose d'adsorbant (g/L)	Temps de contact (min)	Température (°C)	Concentration initiale (mg/L)		
BM	Géopolymère optimisé (GP <sub>0</sub> )	6,3	1,5	120	20	20-140	56,47	Cette étude
	Géopolymère à base de métakaolin (MKGP5)	8,6	2	120	20	10-80	27,20	[277]
	Bio-composite à base de chitosane/latérite/oxyde de fer	7,5	1	120	-	2,3-37	16	[352]
	Charbon actif dérivé de déchets d'écorces d'orange et de citron	5	4	20	-	50-200	38	[353]

	Poudre de nanocomposite magnétique clinoptilolite/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	1	60	25	10-50	45,66	[354]
	Billes d'alginate magnétique/clinoptilolite/nanocomposite de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	1	60	25	10-50	12,48	[354]
	Bio-nanocomposite bentonite/silvernanoparticules-alginate (Bent/AgNPs-Alg)	8	0,5	180	30	20-100	562,66	[355]
	Nanocomposite hybride modifié par la pectine (Pect/AILP-Kal)	7,5	0,01	180	30	20-100	204,85	[356]
	Nanocomposite hybride modifié par le chitosan	7	0,015	180	30	20-100	99,01	[357]
<b>CV</b>	Géopolymère optimisé (GP <sub>O</sub> )	6,53	1,5	120	20	20-140	69,19	<b>Cette étude</b>
	Coque de riz carbonisée (CRH)	10	0,5	180	-	25-1000	62,85	[358]
	Gomme gellane/cellulose bactérienne	7	0,3	60	25	1-10	13,49	[310]
	Biomasse sèche de Sargassum latifolium	7	1,6	180	-	5-100	4,93	[359]
	Argile naturelle (NC)	3	3,075	60	25	5-15	22,73	[360]
	Marc de Daucus carota	-	1,8	25	30	-	27	[361]
	Nanoparticules d'alginate@argent (Alg@AgNPs) bionanocomposite	7	0,01	240	30	20-100	186,93	[362]
	Bio-nanocomposite (Alg-Cst/Kal)				30	20-100	169,49	[363]
	Nanocomposite hybride modifié par la pectine (Pect/AILP-Kal)	7,5	0,01	180	30	20-100	185,24	[356]

### V.3.9. Coût du géopolymère optimisé comme adsorbant

La concurrence dans le secteur industriel, en particulier en ce qui concerne le développement d'adsorbants bon marché, représente l'un des principaux objectifs de nombreux chercheurs s'intéressant au traitement des effluents contenant des colorants. L'analyse des coûts est un facteur crucial pour évaluer le coût de l'adsorbant géopolymérique optimisé (GP<sub>O</sub>) décrit dans cette étude. Elle permet également la comparaison de la méthode d'adsorption avec les autres techniques utilisées dans le traitement des environnements aquatiques contaminés par des colorants. En revanche, une recherche bibliographique exhaustive a révélé que ce type d'étude

d'estimation des coûts des adsorbants est rarement utilisée dans le domaine de l'adsorption. La comparaison des coûts directs des adsorbants peut s'avérer complexe et parfois peu utile lorsque les capacités d'adsorption des adsorbants ne sont pas prises en compte [277]. En outre, cette analyse se concentre sur le prix unitaire de l'adsorbant géopolymérique optimisé (GP<sub>O</sub>) utilisé après l'activation alcaline de la combinaison optimale d'aluminosilicates.

**Tableau V.10.** Estimation du coût de la synthèse de l'adsorbant GP<sub>O</sub>.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de l'adsorbant GP <sub>O</sub>	Prix unitaire (\$/kg)	Prix des précurseurs utilisées pour préparer 1kg d'adsorbant GP <sub>O</sub>
<b>Kaolin</b>	0,10	$87,14 \times 10^{-3}$
<b>NaOH</b>	7,19	$304,2 \times 10^{-3}$
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	14,90	$58,67 \times 10^{-3}$
<b>Eau</b>	0,724	$12,30 \times 10^{-3}$
<b>Coût total de précurseurs (\$)</b>		<b>0,46</b>
<b>Coût de la consommation d'énergie pour la préparation de 1 kg d'adsorbant GP<sub>O</sub> (\$)</b>		<b>2,00</b>
<b>Coût total de la synthèse d'un kg d'adsorbant géopolymérique (GP<sub>O</sub>) pour cette étude (\$)</b>		<b>2,46</b>
<b>Coût d'un kg de charbon actif commercial (CAC) disponible sur le marché local (\$)</b>		<b>6,71</b>

Le Tableau V.10 présente les résultats d'une analyse conceptuelle des coûts liés aux matières premières utilisées pour produire l'adsorbant GP<sub>O</sub>. Comme on peut le constater, le coût estimé de l'adsorbant GP<sub>O</sub> est d'environ 2,46 dollars US pour 1 kilogramme d'adsorbant, permettant de traiter 1 litre de solution contenant le colorant BM ou CV. Le coût de cet adsorbant demeure significativement bas en comparaison avec le prix d'achat de certains adsorbants couramment utilisés dans le traitement des eaux, en particulier le charbon actif commercial, dont le prix local est d'environ 6,71 dollars US par kilogramme (société AQUA 6). A la lumière de ces résultats, le géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>) peut être qualifié d'adsorbant économique. En plus de ses avantages sur le plan économique, le GP<sub>O</sub> est composé d'éléments non polluants, ce qui en fait un matériau respectueux de l'environnement [364].

#### **V.4. Conclusion**

L'application d'un plan de mélange simplex centroïde augmenté a été utilisée dans cette étude pour développer un adsorbant géopolymérique optimisé, permettant d'éliminer très efficacement les colorants organiques des milieux aqueux. Douze échantillons de géopolymères ont été préparés par activation alcaline des différentes combinaisons de kaolin (K), de métakaolin (MK) et de cendres volantes de charbon (CVs), employées comme source d'aluminosilicates. Les échantillons ont été testés en tant que matériaux adsorbants pour éliminer le colorant BM et le colorant CV des solutions aqueuses à l'aide des essais en batch. Les principales conclusions à tirer de ce chapitre sont résumées ci-dessous :

- i. L'analyse statistique et mathématique a prouvé que la méthodologie du plan de mélange est une approche efficace et appropriée pour modéliser et optimiser les propriétés adsorptions en fonction de la proportion des précurseurs constituant l'adsorbant géopolymère développé.
- ii. Les analyses de variance ANOVA ont révélé que les modèles mathématiques cubiques sont hautement précis et valides, indiquant une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites pour les pourcentages d'élimination des deux colorants.
- iii. La fonction de désirabilité et l'outil d'iso-réponse ont déterminé que la formulation optimale pour développer un adsorbant géopolymérique offrant des valeurs d'efficacité d'élimination maximales était constituée de 58% de métakaolin MK et 42% de kaolin K.
- iv. Le géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>) a été synthétisé et caractérisé par différentes techniques analytiques. Les analyses DRX et IR-TF ont révélé la formation d'un gel d'aluminosilicate N-A-S-H amorphe comme principale phase liante dans le système géopolymère. Les observations microscopiques par MEB/EDX et MET ont indiqué une morphologie géopolymérique mésoporeuse comprenant un gel N-A-S-H dense prédominant avec la présence de particules de kaolin et métakaolin n'ayant pas réagi ainsi que de quelques précipités alcalins. L'analyse d'isotherme d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> a confirmé la nature mésoporeuse avec une augmentation significative de la surface spécifique et du volume maximal des pores du GP<sub>O</sub> selon la modélisation BET/BJH. Ces analyses ont révélé que le géopolymère GP<sub>O</sub> a une structure poreuse typique qui lui confère des capacités d'adsorption des colorants BM et CV.

- v. Plusieurs aspects de l'adsorption des colorants BM et CV sur le géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>) sont examinés dans le contexte du traitement des eaux usées contaminées par des colorants. Les résultats d'adsorption indiquent que l'élimination des colorants BM ou CV par l'adsorbant GP<sub>O</sub> est influencée par plusieurs facteurs, notamment la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH initial de la solution et la température.
- vi. Différents modèles isothermes, tels que Langmuir, Freundlich et Temkin, ont été utilisés pour comprendre le mécanisme d'adsorption des colorants BM et CV sur GP<sub>O</sub>. L'étude de l'isotherme d'adsorption a révélé que l'augmentation de la concentration initiale des colorants dans la solution a entraîné une augmentation de l'adsorption jusqu'à ce qu'une valeur d'équilibre soit atteinte.
- vii. La cinétique et les isothermes du processus d'adsorption des colorants BM et CV sur le support GP<sub>O</sub> sont bien décrites par le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de Freundlich, respectivement. L'évaluation thermodynamique révèle que le processus d'adsorption est exothermique, favorable et spontané.
- viii. L'effet du pH initial de la solution colorante sur l'efficacité de l'adsorption a été examiné, montrant que des valeurs de pH plus élevées favorisent l'élimination des colorants. Le point de charge nulle (pH<sub>PCN</sub>) du GP<sub>O</sub> a été déterminé, ce qui a permis de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption en fonction du pH. Le mécanisme d'adsorption des colorants BM et CV sur le GP<sub>O</sub> implique diverses interactions, telles que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène, l'échange d'ions et l'interaction  $\pi$ - $\pi$ .
- ix. Le géopolymère optimisé GP<sub>O</sub> présente une grande capacité d'adsorption pour les colorants organiques comparativement à d'autres travaux de recherche visant l'optimisation des adsorbants pour le traitement des environnements aquatiques pollués. En termes d'applicabilité, le GP<sub>O</sub> s'est avéré être un adsorbant économique, avec un coût estimé d'environ 2,46 dollars US par kilogramme, ce qui en fait une option attrayante pour l'élimination des colorants des eaux usées.

Le géopolymère optimisé (GP<sub>O</sub>), développé grâce à la méthodologie du plan de mélange, présente un grand potentiel en tant que matériau adsorbant économique pour l'élimination des colorants cationiques des effluents industriels. De plus, cet adsorbant géopolymérique est considéré comme respectueux de l'environnement, car il est constitué d'éléments non polluants.

Par conséquent, les recherches futures seront axées sur l'évaluation de l'efficacité de cet adsorbant géopolymérique dans le traitement des environnements aqueux pollués par d'autres composés toxiques tels que les métaux lourds, les agents tensioactifs, et autres.

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif fondamental de ce travail de recherche consiste à optimiser la formulation de géopolymères performants en utilisant la méthodologie du plan d'expériences. Cette approche vise à renforcer à la fois leurs propriétés mécaniques et leur capacité d'adsorption en vue de leur application dans les secteurs de la construction et du traitement des eaux.

Le premier volet de ce manuscrit porte sur l'application du plan composite centré pour optimiser la formulation de géopolymères à base de métakaolin. Dans un premier temps, l'objectif de l'optimisation est d'atteindre des performances mécaniques élevées, puis dans un deuxième temps, d'assurer une efficacité optimale dans l'élimination des colorants organiques cationiques. Les facteurs étudiés sont le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , le rapport massique solide/liquide et la concentration molaire en NaOH. Les deux réponses visées sont d'une part les résistances à la compression et d'autre part l'efficacité d'élimination du colorant bleu de méthylène. Les résultats statistiques, y compris l'analyse de variance ANOVA et la régression linéaire multiple, ont confirmé la validation des modèles mathématiques proposés pour les deux réponses étudiées. Cela démontre une bonne corrélation entre les valeurs réelles et les valeurs attendues, comme en témoignent les coefficients de corrélation de corrélation ( $R^2$ ) significatifs qui sont proches de 1.

L'équation mathématique du premier modèle exprime la résistance à la compression en fonction de coefficients statistiquement significatifs représentés par les termes linéaires  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ , les termes quadratiques  $b_{11}$  et  $b_{33}$ , ainsi que le terme d'interaction  $b_{23}$ . L'équation de deuxième modèle, relatif à l'efficacité d'élimination du colorant BM, dépend de  $b_0$ , du terme linéaire  $b_3$  et des termes d'interaction  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$  après élimination des termes non statistiquement significatifs.

Les résultats de l'optimisation, réalisée grâce à l'application du plan composite centré, ont révélé les conditions idéales pour la formulation du géopolymère MKGP5 optimisé, qui permet d'atteindre la résistance à la compression la plus élevée, soit 34,81 MPa. Ces conditions optimales sont les suivantes : le rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  doit être à sa valeur maximale de 2,5, le rapport massique solide/liquide à sa valeur minimale de 1,5 et la concentration de NaOH à sa valeur maximale de 14 M. De plus, les conditions optimales pour l'élaboration du géopolymère MKGP6 ayant l'efficacité maximale dans l'élimination du bleu de méthylène

atteignant 86,98% sont les suivantes : un rapport massique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$  de 1,5, rapport massique solide/liquide de 1,5 et concentration en NaOH de 14 mol/L.

Les analyses de caractérisation physicochimique, notamment la fluorescence X (FX), la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et la microscopie électronique à Balayage MEB/EDX, réalisées pour examiner la nature structurale et microstructurale des systèmes étudiés, ont montré que les deux géopolymères optimisés sont principalement constitués d'un gel d'aluminosilicate de sodium hydraté amorphe. La structure du géopolymère MKGP5 s'est révélée dense, homogène et moins poreuse, ce qui explique sa résistance à la compression élevée. En revanche, le géopolymère MKGP6 a présenté une morphologie poreuse et hétérogène, ce qui l'a rendu particulièrement très efficace dans l'élimination du colorant bleu de méthylène présent dans le milieu aqueux.

Des essais d'adsorption en batch ont été menés afin d'étudier l'influence de divers paramètres tels que la dose d'adsorbant, la concentration initiale de colorant en solution, le pH et le temps de contact sur le mécanisme d'adsorption du colorant BM par le géopolymère MKGP6. Il a été observé que l'augmentation de la dose d'adsorbant et un pH basique de la solution ont eu un impact positif sur l'efficacité de l'élimination du colorant BM. En raison de son coefficient de corrélation élevé, le modèle du pseudo second ordre a fourni une description plus appropriée de la cinétique d'adsorption comparativement au modèle du pseudo premier ordre. Ces résultats suggèrent la possibilité d'une adsorption chimique sur la surface du géopolymère. L'étude de l'isotherme d'adsorption, en faisant varier la concentration du colorant BM, a montré que le processus d'adsorption suit parfaitement le modèle de Freundlich. Ce modèle correspond à une adsorption multicouche avec une capacité d'adsorption maximale de 27,20 mg/g. De plus, l'analyse du coût du géopolymère MKGP6 a révélé que la production de cet adsorbant était plus économique que celle du charbon actif commercial.

Le deuxième objectif de notre travail de recherche repose sur l'application du plan de mélange en vue de développer des géopolymères de haute performance, à la fois en termes de comportement mécanique d'une part, et en ce qui concerne le traitement de l'eau contaminée par des colorants d'autre part. Pour atteindre cet objectif, un plan centroïde simplex à trois composantes a été choisi, dans lequel les trois précurseurs d'aluminosilicate, à savoir le kaolin (K), le métakaolin (MK) et les cendres volantes (CVs) sont utilisés pour la formulation des géopolymères. Les proportions des trois précurseurs dans le mélange représentent les paramètres du plan de mélange.

Les réponses ciblées pour cette optimisation étaient la densité apparente et la résistance à la compression en tant que propriétés physico-chimiques et mécaniques, et les efficacités d'élimination des colorants BM et CV en tant que propriétés d'adsorption. Les résultats des tests mécaniques et d'adsorption effectués sur les géopolymères formulés à partir de diverses combinaisons des trois précurseurs ont montré une variation de la résistance à la compression, avec des valeurs allant de 7,59 à 19,48 MPa, de la densité apparente avec des valeurs comprises entre 1,524 et 1,822 g/cm<sup>3</sup>, de l'efficacité d'élimination du colorant BM qui variait de 59,46 à 97,77% et de l'efficacité d'élimination du colorant CV avec des valeurs allant de 78,98 à 98,31%. L'échantillon GP6 synthétisé à partir d'un mélange binaire de MK (50%) et de CVs (50%) a montré la meilleure performance mécanique, tandis que l'échantillon GP4, élaboré à partir d'un mélange binaire de K (50%) et de MK (50%), a présenté l'efficacité la plus élevée dans l'élimination des colorants organiques.

L'analyse statistique des données expérimentales, basée sur l'analyse de la variance et la régression linéaire multiple, a démontré que les modèles mathématiques cubiques proposés étaient hautement précis et valides. Cette confirmation renforce la cohérence entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites des réponses examinées. Les deux modèles mathématiques adoptés, représentant la résistance à la compression et la densité apparente en fonction des proportions des trois composants contenaient des termes linéaires ( $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ) et des termes d'interaction binaires ( $b_{23}$ ). En revanche, l'efficacité d'élimination du colorant BM dépendait des termes linéaires ( $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ) et du terme d'interaction binaire ( $b_{12}$ ), tandis que l'efficacité d'élimination du colorant CV était influencée par les termes linéaires ( $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ), les termes d'interaction binaire ( $b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$ ), ainsi que le terme d'interaction ternaire ( $b_{123}$ ).

La fonction de désirabilité, les courbes des contours et les diagrammes de surface 3D ont été utilisées comme outils d'optimisation pour déterminer le mélange optimal des trois précurseurs aluminosilicatés en vue d'élaborer des géopolymères présentant des propriétés mécaniques et d'adsorption optimisées. La pâte géopolymère optimisée (GPO) a été formulée à partir d'un mélange binaire optimal constitué de 75% de CVs et de 25% MK. Cette pâte géopolymère optimale présente une densité élevée de 1,82 g/cm<sup>3</sup> et une résistance à la compression élevée de 20,80 MPa. La formulation optimale pour la conception du géopolymère avec une haute efficacité d'adsorption (GPo) consiste en un mélange binaire de 58% de MK et 42% de K. Ce géopolymère adsorbant GPo a montré des valeurs d'efficacité maximales dans l'élimination des deux colorants organiques testés, atteignant 97,74% pour le BM et 99,12% pour le CV.

Les caractéristiques structurales et morphologiques des géopolymères optimisés (GPO et GP<sub>O</sub>) ainsi que de leurs précurseurs aluminosilicatés ont fait l'objet d'une analyse approfondie par une panoplie de techniques physicochimiques. L'analyse minéralogique et structurale par la diffraction des rayons X (DRX) et par l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) a montré la formation d'un gel amorphe d'aluminosilicate de sodium hydraté (N-A-S-H) dans les deux échantillons. Il convient de noter que ce gel est plus abondant dans le géopolymère optimisé, GPO. Les observations effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) et la microscopie électronique à transmission (MET) de la microstructure du géopolymère GPO ont confirmé les résultats des autres analyses. Ces résultats ont révélé que le géopolymère GPO présentait une structure homogène et dense, comportant de petites particules n'ayant pas réagi. Cette caractéristique permet d'expliquer l'excellente performance mécanique du géopolymère GPO.

En ce qui concerne la morphologie de l'autre géopolymère optimisé, le GP<sub>O</sub>, les micrographies obtenues par le MEB et le MET ont montré une structure gélatineuse avec une porosité large et distincte. Cette porosité a contribué de manière significative à l'adsorption des colorants organiques. Les résultats de l'analyse par isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont en accord avec les observations microscopiques de l'échantillon GP<sub>O</sub>. Selon cette caractérisation, le géopolymère GP<sub>O</sub> présente une structure mésoporeuse dominante. Les données de modélisation BET/BJH ont montré que le GP<sub>O</sub> possède une surface spécifique et une taille maximale de pore significativement plus élevées que celles des précurseurs K et MK. Ce résultat confirme l'existence d'une structure mésoporeuse uniforme qui facilite l'adsorption des molécules de colorants organiques à l'intérieur de l'adsorbant optimisé GP<sub>O</sub>.

Les essais d'adsorption en batch ont révélé que l'élimination du colorant BM ou CV par l'adsorbant GP<sub>O</sub> dépendait de plusieurs paramètres, notamment la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale de colorant, le pH initial de la solution et la température. L'augmentation de la dose d'adsorbant GP<sub>O</sub> a conduit à une amélioration de l'efficacité d'élimination des deux colorants, avec des efficacités d'adsorption maximales atteintes pour la dose optimale d'adsorbant de 1,5 g/L.

L'évolution du pH de la solution de colorant vers les valeurs basiques a favorisé l'efficacité d'élimination du colorant cationique, en raison de l'augmentation de l'affinité électrostatique entre le colorant cationique et la surface chargée négativement du géopolymère ( $\text{pH}_{\text{PCN}} < \text{pH}$ ).

L'analyse de la cinétique d'adsorption en modifiant le temps de contact a révélé que le processus d'élimination des deux colorants par le GP<sub>O</sub> était relativement rapide. La cinétique d'adsorption des colorants BM et CV sur le GP<sub>O</sub> a été bien décrite par un modèle de pseudo-second ordre avec un coefficient de détermination ( $R^2$ ) proche de 1, indiquant une excellente adéquation du modèle aux données expérimentales.

La chimisorption des molécules de colorant sur la surface de l'adsorbant géopolymérique était considérée comme le mécanisme le plus probable d'après le modèle cinétique adopté. Les isothermes d'adsorption des deux colorants par le géopolymère GP<sub>O</sub> étaient en parfaite concordance avec le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption multicouche. L'efficacité d'adsorption maximale de la matrice géopolymérique GP<sub>O</sub> était de 56,47 mg.g<sup>-1</sup> pour l'élimination du colorant BM et de 69,19 mg.g<sup>-1</sup> pour l'élimination du colorant CV.

L'évaluation thermodynamique, lors de l'étude de l'effet de la température, a révélé que le processus d'adsorption des deux colorants était exothermique, favorable et spontané. La comparaison des efficacités maximales d'adsorption de plusieurs adsorbants a montré que le géopolymère optimisé possède une capacité d'adsorption élevée des colorants organiques par rapport à d'autres adsorbants. De plus, l'analyse des coûts de synthèse a montré que le prix de revient de synthèse du géopolymère était relativement bas comparativement à d'autres adsorbants élaborés par d'autres chercheurs pour le traitement des eaux usées.

En conclusion, il est important de souligner que la méthodologie du plan d'expériences s'est avérée très efficace pour modéliser et optimiser la synthèse de géopolymères aux hautes performances mécaniques et d'adsorption. L'objectif principal était d'étudier l'effet de divers facteurs de synthèse afin d'atteindre des conditions de fonctionnement optimales, ce qui pourrait valorisées dans la production de géopolymères optimisés destinés à des applications futures dans le domaine de la construction et le traitement des eaux usées contenant des colorants organiques.

Suite aux travaux effectués au cours de cette thèse, de nombreuses perspectives de recherche restent ouvertes et méritent d'être explorées. Voici quelques-unes de ces propositions :

- Etude de la stabilité thermique et les propriétés physico-chimiques de géopolymères optimisés telles que l'absorption d'eau, la perméabilité hydraulique, le retrait, la résistance au cycle gel-dégel

- Évaluation de la durabilité des géopolymères à hautes performances mécaniques et étude de leur comportement électrochimique
- Elaboration de géopolymères composites par l'ajout de fibres organiques et naturelles pour l'amélioration des performances mécaniques de la matrice géopolymère
- Formulation de géopolymères accumulateurs d'énergie par l'incorporation de matériaux à changement de phases en vue de leur application dans l'isolation thermique
- Application de géopolymères optimisés pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques.
- Elaboration de géopolymères fonctionnalisés pour l'élimination des colorants anioniques et pour la décontamination nucléaire
- Développement de géopolymères macroporeux optimisés pour leur application en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux contaminées par les déchets pharmaceutiques et les métaux lourds.
- L'utilisation des géopolymères optimisés dans le développement d'électrodes modifiées.
- Optimisation de la mécanosynthèse en tant que nouvelle méthode de développement de liants géopolymériques à haute performance en appliquant les plans d'expériences.
- Analyse de cycle de vie des géopolymères élaborés.

## Références bibliographiques

- [1] F. Gouny, F. Fouchal, O. Pop, P. Maillard, S. Rossignol, Mechanical behavior of an assembly of wood–geopolymer–earth bricks, *Construction and Building Materials* 38 (2013) 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.113>.
- [2] A. Pappu, V.K. Thakur, R. Patidar, S.R. Asolekar, M. Saxena, Recycling marble wastes and Jarosite wastes into sustainable hybrid composite materials and validation through Response Surface Methodology, *Journal of Cleaner Production* 240 (2019) 118249. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118249>.
- [3] R. Andrew, Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, (2019). <https://doi.org/10.5281/ZENODO.831454>.
- [4] M. EL Alouani, S. Alehyen, M. EL Achouri, A. Hajjaji, C. Ennawaoui, M. Taibi, Influence of the Nature and Rate of Alkaline Activator on the Physicochemical Properties of Fly Ash-Based Geopolymers, *Advances in Civil Engineering* 2020 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8880906>.
- [5] G. Sesini, C. Castiglioni, E. Lozza, New Trends and Patterns in Sustainable Consumption: A Systematic Review and Research Agenda, *Sustainability* 12 (2020) 5935. <https://doi.org/10.3390/su12155935>.
- [6] P. Bakshi, A. Pappu, R. Patidar, M.K. Gupta, V.K. Thakur, Transforming Marble Waste into High-Performance, Water-Resistant, and Thermally Insulative Hybrid Polymer Composites for Environmental Sustainability, *Polymers* 12 (2020) 1781. <https://doi.org/10.3390/polym12081781>.
- [7] I. Ben Messaoud, N. Hamdi, E. Srasra, Physicochemical Characterization of Geopolymer Binders and Foams Made from Tunisian Clay, *Advances in Materials Science and Engineering* 2018 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2018/9392743>.
- [8] J. DAVIDOVITS, *Geopolymer chemistry and applications*, 5th ed., GEOPOLYMER Institute, Place of publication not identified, 2020.
- [9] H. Guo, B. Zhang, L. Deng, P. Yuan, M. Li, Q. Wang, Preparation of high-performance silico-aluminophosphate geopolymers using fly ash and metakaolin as raw materials, *Applied Clay Science* 204 (2021) 106019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106019>.
- [10] M. Nawaz, A. Heitor, M. Sivakumar, Geopolymers in construction - recent developments, *Construction and Building Materials* 260 (2020) 120472. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120472>.
- [11] L.R. Caballero, M. das D.M. Paiva, E. de M.R. Fairbairn, R.D. Toledo Filho, Thermal, Mechanical and Microstructural Analysis of Metakaolin Based Geopolymers, *Mat. Res.* 22 (2019) e20180716. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0716>.
- [12] M. El Alouani, H. Saufi, G. Moutaoukil, S. Alehyen, B. Nematollahi, W. Belmaghraoui, M. Taibi, Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105095. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105095>.
- [13] T.R. Barbosa, E.L. Foletto, G.L. Dotto, S.L. Jahn, Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions, *Ceramics International* 44 (2018) 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193>.
- [14] M. Rahmani, J. Mabrouki, B. Regraguy, A. Moufti, M. El'Mrabet, A. Dahchour, S. El Hajjaji, Adsorption of (methylene blue) onto natural oil shale: kinetics of adsorption,

- isotherm and thermodynamic studies, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 0 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1957466>.
- [15] C. El Bekkali, H. Bouyarmane, S. Saoiabi, M. El Karbane, A. Rami, A. Saoiabi, M. Boujtita, A. Laghzizil, Low-cost composites based on porous titania-apatite surfaces for the removal of patent blue V from water: Effect of chemical structure of dye, *J Adv Res* 7 (2016) 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.05.001>.
- [16] M.J. Amiri, A. Faraji, Morteza azizi, B. GoudarziNejad, M. Arshadi, Recycling bone waste and cobalt-wastewater into a highly stable and efficient activator of peroxymonosulfate for dye and HEPES degradation, *Process Safety and Environmental Protection* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.039>.
- [17] M. Arshadi, M. Mehravar, M.J. Amiri, A.R. Faraji, Synthesis and adsorption characteristics of an heterogenized manganese nanoadsorbent towards methyl orange, *Journal of Colloid and Interface Science* 440 (2015) 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.053>.
- [18] H. Castillo, H. Collado, T. Droguett, S. Sánchez, M. Vesely, P. Garrido, S. Palma, Factors Affecting the Compressive Strength of Geopolymers: A Review, *Minerals* 11 (2021) 1317. <https://doi.org/10.3390/min11121317>.
- [19] J. Xu, M. Li, D. Zhao, G. Zhong, Y. Sun, X. Hu, J. Sun, X. Li, W. Zhu, M. Li, Z. Zhang, Y. Zhang, L. Zhao, C. Zheng, X. Sun, Research and Application Progress of Geopolymers in Adsorption: A Review, *Nanomaterials* 12 (2022) 3002. <https://doi.org/10.3390/nano12173002>.
- [20] A. Nazari, H. Khanmohammadi, M. Amini, H. Hajiallahyari, A. Rahimi, Production geopolymers by Portland cement: Designing the main parameters' effects on compressive strength by Taguchi method, *Materials & Design* 41 (2012) 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.04.045>.
- [21] A.A. Siyal, M.R. Shamsuddin, S.H. Khahro, A. Low, M. Ayoub, Optimization of synthesis of geopolymer adsorbent for the effective removal of anionic surfactant from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104949. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104949>.
- [22] M. Olivia, H. Nikraz, Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method, *Materials & Design* (1980-2015) 36 (2012) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.036>.
- [23] L. Kae-Long, K.-W. Lo, Y.-W. Lin, T.-W. Cheng, Main Factors Affecting Mechanical Characteristics of Silicon Carbide Sludge-Based Geopolymer Revealed by Experimental Design and Associated Statistical Analysis, *In Review*, 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-539718/v1>.
- [24] K. Chen, D. Wu, Z. Zhang, C. Pan, X. Shen, L. Xia, J. Zang, Modeling and optimization of fly ash-slag-based geopolymer using response surface method and its application in soft soil stabilization, *Construction and Building Materials* 315 (2022) 125723. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125723>.
- [25] H. Yong-Jie, H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M.M. Al Bakri Abdullah, L. Yeng-Seng, K. Ern-Hun, O. Shee-Ween, O. Wan-En, N. Hui-Teng, N. Yong-Sing, Strength optimization and key factors correlation of one-part fly ash/ladle furnace slag (FA/LFS) geopolymer using statistical approach, *Journal of Building Engineering* 63 (2023) 105480. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2022.105480>.

- [26] L. Oakes, B. Magee, A. McIlhagger, M. McCartney, Strength prediction and mix design procedures for geopolymer and alkali-activated cement mortars comprising a wide range of environmentally responsible binder systems, *Journal of Structural Integrity and Maintenance* 4 (2019) 135–143. <https://doi.org/10.1080/24705314.2019.1622189>.
- [27] M.S. Mert, H.H. Mert, M. Sert, Investigation of thermal energy storage properties of a microencapsulated phase change material using response surface experimental design methodology, *Applied Thermal Engineering* 149 (2019) 401–413. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.12.064>.
- [28] A.A. Ramezaniapour, F. Alapour, COMPRESSIVE STRENGTH OF FLY ASH GEOPOLYMER PASTE DESIGNED BY TAGUCHI METHOD, (n.d.) 10.
- [29] S. Karthik, K.S.R. Mohan, A Taguchi Approach for Optimizing Design Mixture of Geopolymer Concrete Incorporating Fly Ash, Ground Granulated Blast Furnace Slag and Silica Fume, *Crystals* 11 (2021) 1279. <https://doi.org/10.3390/cryst11111279>.
- [30] H.A. Santana, J.S. Andrade Neto, N.S. Amorim Júnior, D.V. Ribeiro, M.S. Cilla, C.M.R. Dias, Self-compacting geopolymer mixture: Dosing based on statistical mixture design and simultaneous optimization, *Construction and Building Materials* 249 (2020) 118677. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118677>.
- [31] C. Dong, N. Zhou, J. Zhang, W. Lai, J. Xu, J. Chen, R. Yu, Y. Che, Optimized preparation of gangue waste-based geopolymer adsorbent based on improved response surface methodology for Cd(II) removal from wastewater, *Environmental Research* 221 (2023) 115246. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115246>.
- [32] F. Demir, E.M. Derun, Modelling and optimization of gold mine tailings based geopolymer by using response surface method and its application in Pb<sup>2+</sup> removal, *Journal of Cleaner Production* 237 (2019) 117766. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117766>.
- [33] H. Khan, S. Hussain, R. Zahoor, M. Arshad, M. Umar, M.A. Marwat, A. Khan, J.R. Khan, M.A. Haleem, Novel modeling and optimization framework for Navy Blue adsorption onto eco-friendly magnetic geopolymer composite, *Environmental Research* 216 (2023) 114346. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114346>.
- [34] R. Pouhet, Formulation and durability of metakaolin-based geopolymers, (n.d.) 264.
- [35] I. Amer, M. Kohail, M.S. El-Feky, A. Rashad, M.A. Khalaf, A review on alkali-activated slag concrete, *Ain Shams Engineering Journal* 12 (2021) 1475–1499. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.12.003>.
- [36] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering* 20 (2007) 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
- [37] P. Krivenko, Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials, *J. Ceram. Sci. Technol.* (2017). <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00042>.
- [38] M.M.A.B. Abdullah, L.Y. Ming, H.C. Yong, M.F.M. Tahir, Clay-Based Materials in Geopolymer Technology, in: H.E.-D.M. Saleh, R.O.A. Rahman (Eds.), *Cement Based Materials*, InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74438>.
- [39] M. Grant Norton, J.L. Provis, 1000 at 1000: Geopolymer technology—the current state of the art, *J Mater Sci* 55 (2020) 13487–13489. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04990-z>.

- [40] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1305–1314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>.
- [41] A. Favier, Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles, phdthesis, Université Paris-Est, 2013. <https://pastel.hal.science/tel-00878911> (accessed July 23, 2023).
- [42] L.B. de Oliveira, A.R.G. de Azevedo, M.T. Marvila, E.C. Pereira, R. Fediuk, C.M.F. Vieira, Durability of geopolymers with industrial waste, *Case Studies in Construction Materials* 16 (2022) e00839. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00839>.
- [43] O.K. Wattimena, Antoni, D. Hardjito, A review on the effect of fly ash characteristics and their variations on the synthesis of fly ash based geopolymer, in: *East Java, Indonesia, 2017*: p. 020041. <https://doi.org/10.1063/1.5003524>.
- [44] N. Hu, Geopolymerization of illite/smectite (Friedland Clay) - An investigation of reaction processes, microstructure and strength development, (2015). <https://epub.ub.uni-greifswald.de/frontdoor/index/index/docId/1681> (accessed July 23, 2023).
- [45] S. T., K.R. P.r., S. M., S. A., J. R., A state-of-the-art on development of geopolymer concrete and its field applications, *Case Studies in Construction Materials* 16 (2022) e00812. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00812>.
- [46] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, (n.d.).
- [47] E.H. Kim, UNDERSTANDING EFFECTS OF SILICON/ALUMINUM RATIO AND CALCIUM HYDROXIDE ON CHEMICAL COMPOSITION, NANOSTRUCTURE AND COMPRESSIVE STRENGTH FOR METAKAOLIN GEOPOLYMERS, (n.d.).
- [48] P.K. Hervé, Spécialité: Chimie Inorganique Option: Physico-Chimie des Matériaux Minéraux, (n.d.).
- [49] J. Davidovits, Inorganic polymerie new materials, (n.d.) 24.
- [50] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3932–3941. <https://doi.org/10.1021/ie980804b>.
- [51] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems, *J Mater Sci* 42 (2007) 2997–3006. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0820-2>.
- [52] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Materials Letters* 57 (2003) 1477–1482. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01009-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01009-1).
- [53] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000) 309–317. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).
- [54] M.R. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H. O'Connor, <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H and <sup>23</sup>Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers, *Appl Magn Reson* 32 (2007) 663–689. <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0043-y>.
- [55] H. Castillo, H. Collado, T. Droguett, M. Vesely, P. Garrido, S. Palma, State of the art of geopolymers: A review, *E-Polymers* 22 (2022) 108–124. <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0015>.

- [56] V.D. Glukhovskii, I.A. Pashkov, E.A. Starchevskaya, G.S. Rostovskaya, Soil-silicate concrete for hydraulic and irrigation structures, *Hydrotechnical Construction* 1 (1967) 120–124. <https://doi.org/10.1007/BF02379128>.
- [57] B.E. Moustapha, Formulation et étude d'un géopolymère accumulateur d'énergie thermique dans le cadre de l'éco-construction des bâtiments, (n.d.).
- [58] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *J Mater Sci* 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [59] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (2005) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [60] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Elsevier, 2009.
- [61] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (2005) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
- [62] P. Rovnaník, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 1176–1183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>.
- [63] Y. Wu, B. Lu, T. Bai, H. Wang, F. Du, Y. Zhang, L. Cai, C. Jiang, W. Wang, Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges, *Construction and Building Materials* 224 (2019) 930–949. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>.
- [64] N.B. Mansur, *GEOPOLYMER FORMATION ANALYSIS*, (n.d.).
- [65] A. Bourlon, *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers*, (n.d.).
- [66] C.A. Rees, *Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers*, (n.d.).
- [67] M.A. Guenbour, *Synthèse et caractérisation des matériaux inorganiques de type géopolymères à base de cendres volantes et de métakaolin*, (n.d.).
- [68] A.B. Pascual, A. Tagnit-Hamou, A. Yahia, P.-C. Nkinamubanzi, M.T. Tognonvi, *ÉLABORATION DE NOUVEAUX LIANTS MINÉRAUX POUR LA FORMULATION DE BÉTONS ÉCOLOGIQUES ET DURABLES*, (n.d.).
- [69] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 2318–2329. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>.
- [70] J. Faimon, Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 2901–2907. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00130-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00130-5).
- [71] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292 (2007) 8–20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>.

- [72] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.
- [73] A. Autef, E. Prud'Homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, *J Sol-Gel Sci Technol* 67 (2013) 534–544. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3111-9>.
- [74] P. Duxson, J.L. Provis, Designing Precursors for Geopolymer Cements, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>.
- [75] O. Ayeni, MASTER OF SCIENCE AND ENGINEERING, (n.d.).
- [76] B. Elbahri, Année Universitaire 2012/2013, (n.d.).
- [77] M.J. Wilson, L. Wilson, I. Patey, The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights, *Clay Miner.* 49 (2014) 147–164. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.2.02>.
- [78] R.L. Frost, J. Kristof, Raman and Infrared Spectroscopic Studies of Kaolinite Surfaces Modified by Intercalation, in: *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2004: pp. 184–215. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80041-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80041-3).
- [79] S.C. Aboudi Mana, M.M. Hanafiah, A.J.K. Chowdhury, Environmental characteristics of clay and clay-based minerals, *Geology, Ecology, and Landscapes* 1 (2017) 155–161. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>.
- [80] Z. Adamis, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, eds., Bentonite, kaolin, and selected clay materials, World Health Organization, Geneva, 2005.
- [81] M. Koneshloo, Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes, (n.d.).
- [82] J. Mañosa, J.C. La Rosa, A. Silvello, A. Maldonado-Alameda, J.M. Chimenos, Kaolinite structural modifications induced by mechanical activation, *Applied Clay Science* 238 (2023) 106918. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106918>.
- [83] A.M. Rashad, A COMPREHENSIVE OVERVIEW, (n.d.).
- [84] Q. Wan, F. Rao, S. Song, Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 460 (2017) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024>.
- [85] F. Moodi, A.A. Ramezani pour, A.Sh. Safavizadeh, Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins, *Scientia Iranica* 18 (2011) 906–912. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.07.011>.
- [86] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, (n.d.).
- [87] G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsivilis, E. Badogiannis, The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars, *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.041>.
- [88] M.O. Amiri, Titre: Faisabilité d'élaboration des poudres pré-géopolymères par mécanosynthèse – Caractérisation physico-chimique et application aux pâtes, mortiers et enrobés bitumineux., (n.d.).
- [89] B. Zhang, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate, *J Mater Sci* 44 (2009) 4668–4676. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3715-1>.

- [90] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, *Construction and Building Materials* 30 (2012) 794–802. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.079>.
- [91] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia, Y.Q. Xi, A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth-Science Reviews* 141 (2015) 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>.
- [92] T.U.J. Ganiron, Effect of Sawdust as Fine Aggregate in Concrete Mixture for Building Construction, *IJAST* 63 (2014) 73–82. <https://doi.org/10.14257/ijast.2014.63.07>.
- [93] A. Stoch, Fly ash from coal combustion - characterization, (n.d.).
- [94] ASTM C618: Standard Specification for Coal Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, (n.d.). [https://global.ihs.com/doc\\_detail.cfm?document\\_name=ASTM%20C618&item\\_s\\_key=0014875](https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?document_name=ASTM%20C618&item_s_key=0014875) (accessed July 24, 2023).
- [95] R. Rajamma, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends, *Fuel* 98 (2012) 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.006>.
- [96] M. Thomas, Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete, (n.d.).
- [97] S.N.F. Zulu, Optimizing the usage of fly ash in concrete mixes, Master of Engineering: Civil Engineering, Durban University of Technology, 2017. <https://doi.org/10.51415/10321/2673>.
- [98] J. Roby, A. Tagnit-Hamou, R. Gagné, A. Pavoine, N. Mikanovic, PROPRIÉTÉS DE BÉTONS DE CENDRES VOLANTES PROVENANT DE L'INCINÉRATION DES BOUES DE DÉSENCRAGE DES USINES DE COGÉNÉRATION, (n.d.).
- [99] S.V. Vassilev, R. Menendez, D. Alvarez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona, Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes☆, *Fuel* 82 (2003) 1793–1811. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00123-6).
- [100] H. Danjuma, Fly Ash, Slag, Silica Fume, and Natural Pozzolans, (n.d.). [https://www.academia.edu/30022231/Fly\\_Ash\\_Slag\\_Silica\\_Fume\\_and\\_Natural\\_Pozzolans](https://www.academia.edu/30022231/Fly_Ash_Slag_Silica_Fume_and_Natural_Pozzolans) (accessed July 24, 2023).
- [101] M. Tangüler, OF MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY, (n.d.).
- [102] N. Garg, Raman spectroscopy for characterizing and determining the pozzolanic reactivity of fly ashes, Master of Science, Iowa State University, Digital Repository, 2012. <https://doi.org/10.31274/etd-180810-1904>.
- [103] M. Halka, B. Nordstrom, Alkali and alkaline earth metals, Facts on File, New York, 2010.
- [104] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1984–1992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>.
- [105] Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *J Mater Sci* 42 (2007) 2967–2973. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0531-8>.
- [106] D. Hardjito, C.C. Cheak, C.H. Lee Ing, Strength and Setting Times of Low Calcium Fly Ash-based Geopolymer Mortar, *MAS* 2 (2008) p3. <https://doi.org/10.5539/mas.v2n4p3>.

- [107] T. Bakharev, Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1233–1246. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.002>.
- [108] D. Dimas, I. Giannopoulou, D. Papias, Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology, *J Mater Sci* 44 (2009) 3719–3730. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5>.
- [109] A.M. Rashad, S.R. Zeedan, The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 3098–3107. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.044>.
- [110] A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, A. Palomo, Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, *J Mater Sci* 42 (2007) 3055–3065. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0584-8>.
- [111] T. Phoo-Ngernkham, T. Sinsiri, Workability and Compressive Strength of Geopolymer Mortar from Fly Ash Containing Diatomite, *Engineering and Applied Science Research* (2011). <https://www.semanticscholar.org/paper/Workability-and-Compressive-Strength-of-Geopolymer-Phoo-Ngernkham-Sinsiri/54423f67a066c5fe0a2f88b9e0ba39bb5270b559> (accessed July 24, 2023).
- [112] B.H.A. Hisseini, Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paris-Est Ecole Doctorale Science, Ingénierie et Environnement, (n.d.).
- [113] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta* 493 (2009) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- [114] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.003>.
- [115] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel* 90 (2011) 2118–2124. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.018>.
- [116] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59 (2000) 247–266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [117] D.B. Raijiwala, H.S. Patil, Geopolymer concrete A green concrete, in: 2010 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, IEEE, Cairo, Egypt, 2010: pp. 202–206. <https://doi.org/10.1109/ICBEE.2010.5649609>.
- [118] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 268 (2005) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.01.016>.
- [119] A. Mishra, D. Choudhary, N. Jain, M. Kumar, N. Sharda, D. Dutt, Effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete, 3 (2008).
- [120] S.K. Nath, S. Mukherjee, S. Maitra, S. Kumar, Ambient and Elevated Temperature Geopolymerization Behaviour of Class F Fly Ash, *Transactions of the Indian Ceramic Society* 73 (2014) 126–132. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2014.922428>.
- [121] S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Materials Letters* 47 (2001) 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3).

- [122] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. Van Assche, B. Van Mele, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers, *J Mater Sci* 42 (2007) 2982–2996. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>.
- [123] T. Suwan, Development of self-cured geopolymer cement, Ph.D., Brunel University London, 2016. <http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/12975> (accessed July 25, 2023).
- [124] C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, Y.M. Liew, Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers, *Construction and Building Materials* 35 (2012) 912–922. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102>.
- [125] M.S. Morsy, S.H. Alsayed, Y. Al-Salloum, T. Almusallam, Effect of Sodium Silicate to Sodium Hydroxide Ratios on Strength and Microstructure of Fly Ash Geopolymer Binder, *Arab J Sci Eng* 39 (2014) 4333–4339. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1093-8>.
- [126] M. Verma, N. Dev, Sodium hydroxide effect on the mechanical properties of FLYASH-SLAG based geopolymer concrete, *Structural Concrete* 22 (2021). <https://doi.org/10.1002/suco.202000068>.
- [127] A. Bouaissi, SYNTHESIS AND MANUFACTURE OF HIGH PERFORMANCE FA-GGBS-HMNS BASED GEOPOLYMER CONCRETE, (n.d.).
- [128] J. Davidovits, Mineral polymers and methods of making them, US4349386A, 1982. <https://patents.google.com/patent/US4349386A/en> (accessed October 21, 2023).
- [129] A. Danish, T. Ozbakkaloglu, M. Ali Mosaberpanah, M.U. Salim, M. Bayram, J.H. Yeon, K. Jafar, Sustainability benefits and commercialization challenges and strategies of geopolymer concrete: A review, *Journal of Building Engineering* 58 (2022) 105005. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105005>.
- [130] A.C. Constâncio Trindade, R. Ribeiro de Avillez, S. Letichevsky, F. de Andrade Silva, Influence of precursor materials on the fresh state and thermo-chemo-mechanical properties of sodium-based geopolymers, *Ceramics International* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.255>.
- [131] R. Churata, J. Almirón, M. Vargas, D. Tupayachy-Quispe, J. Torres-Almirón, Y. Ortiz-Valdivia, F. Velasco, Study of Geopolymer Composites Based on Volcanic Ash, Fly Ash, Pozzolan, Metakaolin and Mining Tailing, *Buildings* 12 (2022) 1118. <https://doi.org/10.3390/buildings12081118>.
- [132] S. Samantasinghar, S.P. Singh, Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag blended geopolymer, *Construction and Building Materials* 170 (2018) 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.026>.
- [133] H. Zhu, G. Liang, H. Li, Q. Wu, C. Zhang, Z. Yin, S. Hua, Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes, *Applied Clay Science* 202 (2021) 105968. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105968>.
- [134] K. Zulkifly, H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M.M.A.B. Abdullah, O. Shee-Ween, M.S.B. Khalid, Effect of phosphate addition on room-temperature-cured fly ash-metakaolin blend geopolymers, *Construction and Building Materials* 270 (2021) 121486. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121486>.
- [135] N. Koshy, K. Dondrob, L. Hu, Q. Wen, J.N. Meegoda, Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud, *Construction and Building Materials* 206 (2019) 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.076>.

- [136] A.M. Rashad, Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview, *Construction and Building Materials* 41 (2013) 751–765. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>.
- [137] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Composites* 23 (2001) 441–454. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5).
- [138] S. Hanjitsuwan, S. Hunpratub, P. Thongbai, S. Maensiri, V. Sata, P. Chindaprasirt, Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cement and Concrete Composites* 45 (2014) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.012>.
- [139] C. Bai, P. Colombo, Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review, *Ceramics International* 44 (2018) 16103–16118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219>.
- [140] D.J. Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs., (n.d.) 16.
- [141] S. Amari, Innovative natural zeolite-based geopolymers for water treatment, PhD, Queensland University of Technology, 2021. <https://doi.org/10.5204/thesis.eprints.209312>.
- [142] A. Nikolov, I. Rostovsky, H. Nugteren, Geopolymer materials based on natural zeolite, Case Studies in Construction Materials 6 (2017) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.001>.
- [143] Y.-M. Liew, C.-Y. Heah, A.B. Mohd Mustafa, H. Kamarudin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, *Progress in Materials Science* 83 (2016) 595–629. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>.
- [144] M.M. Ahmed, K.A.M. El-Naggar, D. Tarek, A. Ragab, H. Sameh, A.M. Zeyad, B.A. Tayeh, I.M. Maafa, A. Yousef, Fabrication of thermal insulation geopolymer bricks using ferrosilicon slag and alumina waste, *Case Studies in Construction Materials* 15 (2021) e00737. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00737>.
- [145] S. Wang, H. Li, S. Zou, L. Liu, C. Bai, G. Zhang, L. Fang, Experimental study on durability and acoustic absorption performance of biomass geopolymer-based insulation materials, *Construction and Building Materials* 361 (2022) 129575. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129575>.
- [146] K. Neupane, Evaluation of environmental sustainability of one-part geopolymer binder concrete, *Cleaner Materials* 6 (2022) 100138. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100138>.
- [147] A.M. Aguirre-Guerrero, R.A. Robayo-Salazar, R.M. de Gutiérrez, A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion, *Applied Clay Science* 135 (2017) 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.029>.
- [148] Z. Zhang, K. Wang, B. Mo, X. Li, X. Cui, Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers, *Energy and Buildings* 87 (2015) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.11.028>.
- [149] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, M. Taibi, Preparation, Characterization, and Application of Metakaolin-Based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution, *Journal of Chemistry* 2019 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/4212901>.

- [150] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, M. Taibi, Comparative study of the adsorption of micropollutant contained in aqueous phase using coal fly ash and activated coal fly ash: Kinetic and isotherm studies, *Chemical Data Collections* 23 (2019) 100265. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100265>.
- [151] M.I. Khan, Teoh.K. Min, K. Azizli, S. Sufian, H. Ullah, Z. Man, Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: synthesis, characterizations and adsorption studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 61410–61420. <https://doi.org/10.1039/C5RA08255B>.
- [152] A. Purbasari, D. Ariyanti, E. Fitriani, Adsorption of Methyl Orange Dye by Modified Fly Ash-Based Geopolymer – Characterization, Performance, Kinetics and Isotherm Studies, *J. Ecol. Eng.* 24 (2023) 90–98. <https://doi.org/10.12911/22998993/157541>.
- [153] M. Elapasery, D. Ahmed, A. Aly, Decolorization of Reactive Dyes, Part III: Eco-Friendly Approach of Reactive Dye Effluents Decolorization Using Geopolymer Cement Based on Metakaolin, Egypt. *J. Chem.* 0 (2022) 0–0. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2022.146023.6356>.
- [154] Z. Carmen, S. Daniel, Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, in: T. Puzyn (Ed.), *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/32373>.
- [155] D. Liu, Water Treatment by Adsorption and Electrochemical Regeneration Development of a Liquid-Lift Reactor, (n.d.).
- [156] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 231 (2022) 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [157] R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratale, R.G. Saratale, L.F.R. Ferreira, M. Bilal, R. Chandra, R.N. Bharagava, Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105012. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>.
- [158] Y. Li, S. Wang, Z. Shen, X. Li, Q. Zhou, Y. Sun, T. Wang, Y. Liu, Q. Gao, Gradient Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet onto Compound Microporous Silica from Aqueous Medium, *ACS Omega* 5 (2020) 28382–28392. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04437>.
- [159] D.A. Yaseen, Treatment of synthetic wastewater containing textile dyes with experimental constructed wetlands, (n.d.). <https://salford-repository.worktribe.com/output/1380992/treatment-of-synthetic-wastewater-containing-textile-dyes-with-experimental-constructed-wetlands> (accessed July 25, 2023).
- [160] H. Ferkous, K. Rouibah, N.-E.-H. Hammoudi, M. Alam, C. Djilani, A. Delimi, O. Laraba, K.K. Yadav, H.-J. Ahn, B.-H. Jeon, Y. Benguerba, The Removal of a Textile Dye from an Aqueous Solution Using a Biocomposite Adsorbent, *Polymers* 14 (2022) 2396. <https://doi.org/10.3390/polym14122396>.
- [161] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, phdthesis,

- COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc), 2016. <https://theses.hal.science/tel-01452518> (accessed July 25, 2023).
- [162] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*, in: *Dyes and Pigments*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 13–29. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2).
- [163] L. Malinauskiene, *Contact allergy to textile dyes: clinical and experimental studies on disperse azo dyes*, Skåne University Hospital, Lund University, Malmö, 2012.
- [164] M. El Haddad, R. Slimani, R. Mamouni, S. ElAntri, S. Lazar, *Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones*, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 14 (2013) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.002>.
- [165] F.M. Drumond Chequer, G.A.R. de Oliveira, E.R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M.V. Boldrin Zanoni, D.P. de Oliveir, *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, in: M. Gunay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/53659>.
- [166] P. Velmurugan, V. Kumar, G. Dhinakaran, *Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent*, *Int. J. Environ. Sci.* 1 (2011) 1492–1503.
- [167] N.M.B.P.C. DE, *NOVEL MATERIALS BASED ON FLY ASH FOR ADVANCED INDUSTRIAL WASTEWATERS TREATMENT*, (n.d.).
- [168] A.M. Salih, *The purification of industrial wastewater to remove heavy metals and investigation into the use of zeolite as a remediation tool*, (n.d.).
- [169] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *The removal of heavy metal cations by natural zeolites*, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>.
- [170] P.A.M. Freitas, K. Iha, M.C.F.C. Felinto, M.E.V. Suárez-Iha, *Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins: Characteristics and isotherms*, *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.001>.
- [171] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas, *Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (2009) 783–842. <https://doi.org/10.1080/10643380801977610>.
- [172] B.H. Hameed, *Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution*, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.019>.
- [173] G.R. Delpiano, *Synthesis and characterization of nanostructured adsorbents for the removal of inorganic and organic pollutants from water*, (n.d.).
- [174] R. Kecili, *Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials*, (n.d.).
- [175] H. Sukmana, N. Bellahsen, F. Pantoja, C. Hodur, *Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review*, *Progress* 17 (2021) 49–68. <https://doi.org/10.1556/446.2021.00029>.
- [176] K.S. Bharathi, S.T. Ramesh, *Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review*, *Appl Water Sci* 3 (2013) 773–790. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0117-y>.

- [177] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination* 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [178] R. Mallampati, BIOMIMETIC SYNTHESIS OF HYBRID MATERIALS FOR POTENTIAL APPLICATIONS, (n.d.).
- [179] M.R. Mafra, L. Igarashi-Mafra, D.R. Zuim, É.C. Vasques, M.A. Ferreira, Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent, *Braz. J. Chem. Eng.* 30 (2013) 657–665. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000300022>.
- [180] A. Adamu, Adsorption Removal of Reactive Azo Dyes using Industrial Residue, (n.d.).
- [181] M.T.A. Yagub, Removal of Methylene Blue Contaminant by Natural and Modified Low Cost Agricultural By-Product, (n.d.).
- [182] U.A. Qureshi, A THESIS SUBMITTED TOWARDS THE PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE AWARD OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN ANALYTICAL CHEMISTRY, (n.d.).
- [183] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>.
- [184] J.O.M. Amarah, Removal of Methylene Blue from Industrial Wastewater in Palestine Using Polysiloxane Surface Modified with Bipyrzolic Tripodal Receptor, (n.d.).
- [185] N. Jemal, A thesis submitted to the School of Graduate Studies of Addis Ababa University in partial fulfillment of the Degree of Master of Science in Environmental Engineering, (2015).
- [186] N.S. Ng'Ang'A, KINETIC, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC ADSORPTION STUDIES OF SELECTED HEAVY METAL IONS BY RAW AND MODIFIED JACKFRUIT SEEDS FROM AQUEOUS MEDIA, (n.d.).
- [187] A. Cuevas, Using the Taguchi Design and the Central Composite Design to Increase the Robustness of a Process from its Raw Material Variability, (n.d.).
- [188] K.A. Al-Ghamdi, IMPROVING THE PRACTICE OF EXPERIMENTAL DESIGN IN MANUFACTURING ENGINEERING, (n.d.).
- [189] *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11472-4>.
- [190] M. Fadil, Etude chimiométrique pour l'optimisation de l'extraction et la formulation des huiles essentielles par la méthodologie des plans d'expériences et analyse de l'individualité par ACP et RLM: cas de *Thymus vulgaris L.*, *Rosmarinus officinalis L.* et *Myrtus communis L.*, 2015.
- [191] S. Germain-Tourbier, Y. Tourbier, D. Benoist, *Plans d'expériences: Construction et analyse*, Tec & Doc, Paris, 1994.
- [192] P. Schimmerling, J.C. Sisson, A. Zaïdi, *Pratique des plans d'expériences*, TEC & DOC, 1998.
- [193] S. Vivier, *Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis*, (n.d.).
- [194] J. Goupy, *PLANS D'EXPERIENCES POUR SURFACES DE REPONSE*, Dunod, 1999. <https://www.decitre.fr/livres/plans-d-experiences-pour-surfaces-de-reponse-9782100039937.html> (accessed July 26, 2023).
- [195] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*, Wiley, New York, 1978.

- [196] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod, 2006.
- [197] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables, *Technometrics* 2 (1960) 455–475. <https://doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>.
- [198] H. Scheffé, Experiments with Mixtures, *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)* 21 (1959) 238–238. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1959.tb00335.x>.
- [199] D.P. Obeng, S. Morrell, T.J. Napier-Munn, Application of central composite rotatable design to modelling the effect of some operating variables on the performance of the three-product cyclone, *International Journal of Mineral Processing* 76 (2005) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.01.002>.
- [200] M. Fadil, K. Fikri-Benbrahim, S. Rachiq, B. Ihssane, S. Lebrazi, M. Chraibi, T. Haloui, A. Farah, Combined treatment of *Thymus vulgaris* L., *Rosmarinus officinalis* L. and *Myrtus communis* L. essential oils against *Salmonella typhimurium*: Optimization of antibacterial activity by mixture design methodology, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 126 (2018) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2017.06.002>.
- [201] E.D. Castillo, D. Montgomery, D.R. McCarville, Modified desirability functions for multiple response optimization, *Journal of Quality Technology* 28 (1996) 337–345. <https://doi.org/10.1080/00224065.1996.11979684>.
- [202] Statistical Analysis Software for Mac and Windows, (n.d.). [https://www.jmp.com/en\\_us/offers/statistical-analysis-software.html](https://www.jmp.com/en_us/offers/statistical-analysis-software.html) (accessed May 17, 2020).
- [203] R. Rr, Effect of Various Factors on the Manufacturing of Geopolymer Mortar, *Arch Sci* 1 (2017) 8.
- [204] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan, Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, *Australian Journal of Structural Engineering* 6 (2005) 77–86. <https://doi.org/10.1080/13287982.2005.11464946>.
- [205] O.A. Abdulkareem, M. Ramli, Optimization of Alkaline Activator Mixing and Curing Conditions for A fly Ash-Based Geopolymer Paste System, *Modern Applied Science* 9 (2015) 61. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n12p61>.
- [206] C. Villa, E.T. Pecina, R. Torres, L. Gómez, Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 2084–2090. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.052>.
- [207] A.M. Mustafa Al Bakri, O.A. Abdulkareem, H. Kamarudin, I. Khairul Nizar, A.R. Rafiza, Y. Zarina, A. Alida, Microstructure Studies on the Effect of the Alkaline Activators of Fly Ash-Based Geopolymer at Elevated Heat Treatment Temperature, *AMM* 421 (2013) 342–348. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.421.342>.
- [208] M. Ibrahim, M.A. Megat Johari, M.K. Rahman, M. Maslehuddin, Effect of alkaline activators and binder content on the properties of natural pozzolan-based alkali activated concrete, *Construction and Building Materials* 147 (2017) 648–660. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.163>.
- [209] N.A. Jaya, Y.M. Liew, C.Y. Heah, M.M.A.B. Abdullah, Effect of solid-to-liquid ratios on metakaolin geopolymers, in: *Bandung, Indonesia, 2018*: p. 020099. <https://doi.org/10.1063/1.5080912>.

- [210] N. Ye, J. Yang, S. Liang, Y. Hu, J. Hu, B. Xiao, Q. Huang, Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud, *Construction and Building Materials* 111 (2016) 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.099>.
- [211] H.A. Gasteiger, W.J. Frederick, R.C. Streisel, Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1183–1190. <https://doi.org/10.1021/ie00004a031>.
- [212] G.S. Ryu, Y.B. Lee, K.T. Koh, Y.S. Chung, The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators, *Construction and Building Materials* 47 (2013) 409–418. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069>.
- [213] A.R.M. Ridzuan, A.A. Khairulniza, M.A. Fadzil, J. Nurliza, M.A.M. Fauzi, W.M.F.W. Yusoff, Alkaline Activators Concentration Effect to Strength of Waste Paper Sludge Ash-Based Geopolymer Mortar, in: R. Hassan, M. Yusoff, Z. Ismail, N.M. Amin, M.A. Fadzil (Eds.), *InCIEC 2013*, Springer, Singapore, 2014: pp. 169–175. [https://doi.org/10.1007/978-981-4585-02-6\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-4585-02-6_15).
- [214] A. Sathonsaowaphak, P. Chindapasirt, K. Pimraksa, Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.120>.
- [215] P. Chindapasirt, C. Jaturapitakkul, W. Chalee, U. Rattanasak, Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, *Waste Management* 29 (2009) 539–543. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.023>.
- [216] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 997–1004. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5).
- [217] H. Nur Hamzah, M.M.A.B. Abdullah, H. Cheng Yong, M.R.R. Mohd Arif Zainol, A. Mahmad Nor, A.Z. Warid Wazien, Correlation of the  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  to NaOH Ratios and Solid to Liquid Ratios to the Kedah's Soil Strength, *MATEC Web Conf.* 78 (2016) 01071. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20167801071>.
- [218] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M.M.A. Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I.K. Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Influence of Solids-to-liquid and Activator Ratios on Calcined Kaolin Cement Powder, *Physics Procedia* 22 (2011) 312–317. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.049>.
- [219] Y. Zhang, W. Zhang, W. Sun, Z. Li, Z. Liu, Preparation of metakaolin based geopolymer and its three-dimensional pore structural characterization, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 30 (2015) 550–555. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1187-5>.
- [220] A. PALOMO, F.P. GLASSER, Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *Br. Ceram., Trans. j* 91 (1992) 107–112.
- [221] H. Rahier, B. Van Mele, J. Wastiels, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part II Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 31 (1996) 80–85. <https://doi.org/10.1007/BF00355129>.
- [222] M. Choquettem, A.-Andreberube. Jacqueslocat, BEHAVIOR OF COMMON ROCK-FORMING MINERALS IN A STRONGLY BASIC NaOH SOLUTION, *THE CANADIAN MINERALOGIST* (n.d.) 11.
- [223] P. Palmero, A. Formia, P. Antonaci, S. Brini, J.-M. Tulliani, Geopolymer technology for application-oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization,

- Ceramics International 41 (2015) 12967–12979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.140>.
- [224] I. Ozer, S. Soyer-Uzun, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, *Ceramics International* 41 (2015) 10192–10198. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.125>.
- [225] L. Chen, Z. Wang, Y. Wang, J. Feng, Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer, *Materials* 9 (2016) 767. <https://doi.org/10.3390/ma9090767>.
- [226] W. Mozgawa, M. Król, J. Dyczek, J. Deja, Investigation of the coal fly ashes using IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 132 (2014) 889–894. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.052>.
- [227] H.K. Tchakouté, C.H. Rüscher, M. Hinsch, J.N.Y. Djobo, E. Kamseu, C. Leonelli, Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement, *Geochemistry* 77 (2017) 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.04.003>.
- [228] M.H. Repacholi, ed., *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Springer Netherlands, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3>.
- [229] A.P. dos S. Pereira, M.H.P. da Silva, É.P. Lima Júnior, A. dos S. Paula, F.J. Tommasini, Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, *Mat. Res.* 20 (2017) 411–420. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0734>.
- [230] P. Rożek, M. Król, W. Mozgawa, Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 198 (2018) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>.
- [231] M. Król, P. Rożek, W. Mozgawa, Synthesis of the Sodalite by Geopolymerization Process Using Coal Fly Ash, *Pol. J. Environ. Stud.* 26 (2017) 2611–2617. <https://doi.org/10.15244/pjoes/70231>.
- [232] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, Identification of silicoxygen rings in SiO<sub>2</sub> based on IR spectra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56 (2000) 1819–1823. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00241-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00241-9).
- [233] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, I. Galuskina, The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations, *Journal of Molecular Structure* 555 (2000) 357–362. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00621-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00621-9).
- [234] M.L. Kumar, V. Revathi, Microstructural Properties of Alkali-Activated Metakaolin and Bottom Ash Geopolymer, *Arab J Sci Eng* 45 (2020) 4235–4246. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04417-6>.
- [235] N. Salahudeen, Metakaolinization Effect on the Thermal and Physiochemical Properties of Kankara Kaolin, *J.Ijast* (2018). <https://doi.org/10.14416/j.ijast.2018.04.003>.
- [236] D. Panias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301 (2007) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>.
- [237] E. Gengec, M. Kobya, E. Demirbas, A. Akyol, K. Oktor, Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation, *Desalination* 286 (2012) 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.023>.

- [238] M.J. Amiri, M. Bahrami, B. Beigzadeh, A. Gil, A response surface methodology for optimization of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid removal from synthetic and drainage water: a comparative study, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 34277–34293.
- [239] M.J. Amiri, M. Bahrami, F. Dehkodaie, Optimization of Hg (II) adsorption on bioapatite based materials using CCD-RSM design: characterization and mechanism studies, *Journal of Water and Health* 17 (2019) 556–567.
- [240] G. Varank, S. Yazici Guvenc, G. Gurbuz, G. Onkal Engin, Statistical optimization of process parameters for tannery wastewater treatment by electrocoagulation and electro-Fenton techniques, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 25460–25473. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1157042>.
- [241] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod : L'Usine nouvelle, Paris, 2006.
- [242] İ. Baştürk, G. Varank, S. Murat Hocaoglu, S. Yazıcı, E. Can-Güven, E. Oktem-Olgun, O. Canli, Multivariate Optimization of Cephalexin, Ciprofloxacin, and Clarithromycin Degradation in Medical Laboratory Wastewater by Ozonation, *Ozone: Science & Engineering* 44 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1080/01919512.2021.1935209>.
- [243] J. Goupy, W.L. Creighton, *Introduction to design of experiments with JMP examples*, 3rd ed, SAS Institute, Cary, N.C, 2007.
- [244] M.B. Kasiri, N. Modirshahla, H. Mansouri, Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology, *Int J Ind Chem* 4 (2013) 3. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-3>.
- [245] A.R. Khataee, M. Fathinia, S. Aber, M. Zarei, Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles by central composite design: Intermediates identification, *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 886–897. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.096>.
- [246] M. EL Alouani, S. Alehyen, M. EL Achouri, M. Taibi, Removal of Cationic Dye – Methylene Blue - from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash - based Geopolymer, *Jmes* 9 (2018) 32–46. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.5>.
- [247] K. Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam, K. Balu, Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.018>.
- [248] C.E. White, J.L. Provis, T. Proffen, D.P. Riley, J.S.J. van Deventer, Density Functional Modeling of the Local Structure of Kaolinite Subjected to Thermal Dehydroxylation, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4988–4996. <https://doi.org/10.1021/jp911108d>.
- [249] V.C. Farmer, *The Layer Silicates*, (1974). <https://doi.org/10.1180/mono-4.15>.
- [250] T.W. Cheng, J.P. Chiu, Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Minerals Engineering* 16 (2003) 205–210. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6).
- [251] A. Hajimohammadi, J.S.J. van Deventer, Solid Reactant-Based Geopolymers from Rice Hull Ash and Sodium Aluminate, *Waste Biomass Valor* 8 (2017) 2131–2140. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9735-6>.
- [252] S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Geopolymers Based on Phosphoric Acid and Illite-Kaolinitic Clay, *Advances in Materials Science and Engineering* 2016 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.

- [253] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 198 (2018) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>.
- [254] M. Król, J. Minkiewicz, W. Mozgawa, IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, *Journal of Molecular Structure* 1126 (2016) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.027>.
- [255] Z. Yunsheng, S. Wei, L. Zongjin, Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement, *Applied Clay Science* 47 (2010) 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.002>.
- [256] B. Aouan, S. Alehyen, M. Fadil, M. EL Alouani, A. Khabbazi, A. Atbir, M. Taibi, Compressive strength optimization of metakaolin-based geopolymer by central composite design, *Chemical Data Collections* 31 (2021) 100636. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100636>.
- [257] M. Meftah, W. Oueslati, N. Chorfi, A. Ben Haj Amara, Intrinsic parameters involved in the synthesis of metakaolin based geopolymer: Microstructure analysis, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 946–956. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.297>.
- [258] K. Kaya-Özkipper, A. Uzun, S. Soyer-Uzun, Red mud- and metakaolin-based geopolymers for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue: Towards self-cleaning construction materials, *Journal of Cleaner Production* 288 (2021) 125120. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125120>.
- [259] M.E. Alouani, M.E.A.M.T. S. Alehyen, Elaboration of Inorganic Polymer for Removal of Organic Compound by Dynamic Column Test, *Moroccan Journal of Chemistry* 7 (2019) 7–16. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v7i1.13890>.
- [260] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Lightweight geopolymer-expanded glass composites for removal of methylene blue from aqueous solutions, *Ceramics International* 46 (2020) 19785–19791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.011>.
- [261] R.M. Novais, G. Ascensão, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters, *Journal of Cleaner Production* 171 (2018) 783–794. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.078>.
- [262] D.T. Hermann, T. Sylvain, V.O. Shikuku, J.T. Tchuigwa, A. Spieß, C. Janiak, M.A. Etoh, D. Dina, Enhanced Performance of Hydrogen Peroxide Modified Pozzolan-based Geopolymer for Abatement of Methylene blue from Aqueous Medium, *In Review*, 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-511676/v1>.
- [263] T. Hertel, R.M. Novais, R. Murillo Alarcón, J.A. Labrincha, Y. Pontikes, Use of modified bauxite residue-based porous inorganic polymer monoliths as adsorbents of methylene blue, *Journal of Cleaner Production* 227 (2019) 877–889. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.084>.
- [264] S. Yan, P. He, D. Jia, Q. Wang, J. Liu, J. Yang, Y. Huang, Synthesis of novel low-cost porous gangue microsphere/geopolymer composites and their adsorption properties for dyes, *Int J Appl Ceram Technol* 15 (2018) 1602–1614. <https://doi.org/10.1111/ijac.13045>.
- [265] F.M. Maingi, H.M. Mbuvi, M.M. Ng'ang'a, H. Mwangi, Adsorption Kinetics and Isotherms of Methylene Blue by Geopolymers Derived from Common Clay and Rice Husk Ash, *Physical Chemistry* 7 (2017) 87–97.

- [266] M. Falah, K.J.D. MacKenzie, R. Knibbe, S.J. Page, J.V. Hanna, New composites of nanoparticle Cu (I) oxide and titania in a novel inorganic polymer (geopolymer) matrix for destruction of dyes and hazardous organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 318 (2016) 772–782. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.016>.
- [267] R.A. Al-husseiny, S.E. Ebrahim, Effective Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Magnetite/Geopolymer Composite: Synthesis, Characterization and Column Adsorption Study, *Inorganic Chemistry Communications* 139 (2022) 109318. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109318>.
- [268] R.M. Novais, J. Carvalheiras, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters, *Journal of Cleaner Production* 207 (2019) 350–362. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>.
- [269] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environmental Pollution* 252 (2019) 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- [270] A.A. Siyal, M.R. Shamsuddin, M.I. Khan, N.E. Rabat, M. Zulfiqar, Z. Man, J. Siame, K.A. Azizli, A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes, *Journal of Environmental Management* 224 (2018) 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046>.
- [271] A. Khmiri, B. Samet, M. Chaabouni, A cross mixture design to optimise the formulation of a ground waste glass blended cement, *Construction and Building Materials* 28 (2012) 680–686. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.032>.
- [272] M.A. Rahman, C.K. Saha, A.J. Ward, H.B. Møller, M.M. Alam, Anaerobic co-digestions of agro-industrial waste blends using mixture design, *Biomass and Bioenergy* 122 (2019) 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.036>.
- [273] V.B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Optimisation of hybridisation effect in graphene reinforced polymer nanocomposites, *Advanced Composite Materials* 27 (2018) 349–365. <https://doi.org/10.1080/09243046.2017.1384143>.
- [274] H.P.A. Alves, A.J.M. Araújo, R.M. Andrade, R.A. Junior, H.S. Ferreira, W. Acchar, L.F.A. Campos, D.A. Macedo, Processing of mullite–glass ceramics using simplex-centroid design: Densification process dominated by liquid-phase sintering, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 61 (2022) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.09.002>.
- [275] Z. Liu, M. Li, Y. Weng, T.N. Wong, M.J. Tan, Mixture Design Approach to optimize the rheological properties of the material used in 3D cementitious material printing, *Construction and Building Materials* 198 (2019) 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.252>.
- [276] W.N.F. Wan Hassan, M.A. Ismail, H.-S. Lee, M.S. Meddah, J.K. Singh, M.W. Hussin, M. Ismail, Mixture optimization of high-strength blended concrete using central composite design, *Construction and Building Materials* 243 (2020) 118251. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118251>.
- [277] B. Aouan, M. El Alouani, S. Alehyen, M. Fadil, H. Saufi, A. Laghzizil, M. Taibi, J.-M. Nunzi, Application of central composite design for optimisation of the development of metakaolin based geopolymer as adsorbent for water treatment, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 0 (2022) 1–19. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2070010>.

- [278] B. Kursuncu, O. Gencil, O.Y. Bayraktar, J. Shi, M. Nematzadeh, G. Kaplan, Optimization of foam concrete characteristics using response surface methodology and artificial neural networks, *Construction and Building Materials* 337 (2022) 127575. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127575>.
- [279] P. Perez-Cortes, J.I. Escalante-Garcia, Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers, *Journal of Cleaner Production* 273 (2020) 123118. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123118>.
- [280] J. Babu, A. Madarapu, T. Sunny, M. Venkata Ramana, Multi characteristic optimization of high-speed machining of GFRP laminate by hybrid Taguchi desirability approach, *Materials Today: Proceedings* 58 (2022) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.097>.
- [281] B. Aouan, S. Alehyen, M. Fadil, M. El Alouani, H. Saufi, E.H. El Herradi, F. El Makhoukhi, M. Taibi, Development and optimization of geopolymer adsorbent for water treatment: Application of mixture design approach, *Journal of Environmental Management* 338 (2023) 117853. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117853>.
- [282] M. Kalaw, A. Culaba, H. Hinode, W. Kurniawan, S. Gallardo, M. Promentilla, Optimizing and Characterizing Geopolymers from Ternary Blend of Philippine Coal Fly Ash, Coal Bottom Ash and Rice Hull Ash, *Materials* 9 (2016) 580. <https://doi.org/10.3390/ma9070580>.
- [283] H.T. Nguyen, D. Quang Minh, H. Hinode, S. Gallardo, F. Bacani, M. Angelo, M.A. Promentilla, Development of geopolymer-based materials from a ternary blend of red mud, rice husk ash and diatomaceous earth using the statistical mixture design modeling approach, *Philippine Institute of Chemical Engineers (PIChE) Journal* (ISSN: 1656-5916) 15 (2014).
- [284] A. Driouich, F. Chajri, S.E.A.E. Hassani, O. Britel, S. Belouafa, A. Khabbazi, H. Chaair, Optimization synthesis geopolymer based mixture metakaolin and fly ash activated by alkaline solution, *Journal of Non-Crystalline Solids* 544 (2020) 120197. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120197>.
- [285] M. El Alouani, S. Alehyen, B. Aouan, J. Mabrouki, H. Saufi, Application of mesoporous fly ash as a low-cost adsorbent for effective removal and immobilization of hazardous pollutants in aqueous environments, *Model. Earth Syst. Environ.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s40808-023-01715-4>.
- [286] S. Alehyen, M.E. Achouri, M. Taibi, Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer, (2017) 14.
- [287] B. Lee, G. Kim, R. Kim, B. Cho, S. Lee, C.-M. Chon, Strength development properties of geopolymer paste and mortar with respect to amorphous Si/Al ratio of fly ash, *Construction and Building Materials* 151 (2017) 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.078>.
- [288] I.P. Segura, P.A. Jensen, A.J. Damø, N. Ranjbar, L.S. Jensen, M. Canut, Influence of sodium-based activators and water content on the fresh and hardened properties of metakaolin geopolymers, *SN Appl. Sci.* 4 (2022) 283. <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05167-w>.
- [289] L.H. Buruberri, D.M. Tobaldi, A. Caetano, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Evaluation of reactive Si and Al amounts in various geopolymer precursors by a simple method,

- [290] M.A. Gómez-Casero, C. De Dios-Arana, J.S. Bueno-Rodríguez, L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, Physical, mechanical and thermal properties of metakaolin-fly ash geopolymers, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 26 (2022) 100620. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100620>.
- [291] A. Atbir, M. Taibi, B. Aouan, A. Khabbazi, O. Ansari, M. Cherkaoui, T. Cherradi, Physicochemical and thermomechanical performances study for Timahdite sheep wool fibers application in the building's insulation, *Sci Rep* 13 (2023) 5038. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31516-9>.
- [292] M.X. Peng, Z.H. Wang, S.H. Shen, Q.G. Xiao, Synthesis, characterization and mechanisms of one-part geopolymeric cement by calcining low-quality kaolin with alkali, *Mater Struct* 48 (2015) 699–708. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0350-3>.
- [293] S.O. Sore, A. Messan, E. Prud'homme, G. Escadeillas, F. Tsobnang, Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash, *Construction and Building Materials* 124 (2016) 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.102>.
- [294] C. Rodrigue Kaze, A. Adesina, T. Alomayri, H. Assaedi, E. Kamseu, U. Chinje Melo, C. Leonelli, Characterization, reactivity and rheological behaviour of metakaolin and Meta-halloysite based geopolymer binders, *Cleaner Materials* 2 (2021) 100025. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100025>.
- [295] K.U. Ambikakumari Sanalkumar, M. Lahoti, E.-H. Yang, Investigating the potential reactivity of fly ash for geopolymerization, *Construction and Building Materials* 225 (2019) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.140>.
- [296] S. Yaseri, V. Masoomi Verki, M. Mahdikhani, Utilization of high volume cement kiln dust and rice husk ash in the production of sustainable geopolymer, *Journal of Cleaner Production* 230 (2019) 592–602. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.056>.
- [297] M. Jin, Z. Zheng, Y. Sun, L. Chen, Z. Jin, Resistance of metakaolin-MSWI fly ash based geopolymer to acid and alkaline environments, *Journal of Non-Crystalline Solids* 450 (2016) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.036>.
- [298] N. Meite, L.K. Konan, D. Bamba, B.I.H. Goure-Doubi, S. Oyetola, Structural and Thermomechanical Study of Plastic Films Made from Cassava-Starch Reinforced with Kaolin and Metakaolin, *Materials Sciences and Applications* 9 (2018) 41–54. <https://doi.org/10.4236/msa.2018.91003>.
- [299] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Applied Clay Science* 73 (2013) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.019>.
- [300] T. Wang, T. Ishida, R. Gu, A comparison of the specific surface area of fly ash measured by image analysis with conventional methods, *Construction and Building Materials* 190 (2018) 1163–1172. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.131>.
- [301] P. Ghosh, H. Kumar, K. Biswas, Fly ash and kaolinite-based geopolymers: processing and assessment of some geotechnical properties, *International Journal of Geotechnical Engineering* 10 (2016) 377–386. <https://doi.org/10.1080/19386362.2016.1151621>.
- [302] M. Kaur, J. Singh, M. Kaur, Microstructure and strength development of fly ash-based geopolymer mortar: Role of nano-metakaolin, *Construction and Building Materials* 190 (2018) 672–679. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.157>.

- [303] F.A. Shilar, S.V. Ganachari, V.B. Patil, K.S. Nisar, A.-H. Abdel-Aty, I.S. Yahia, Evaluation of the Effect of Granite Waste Powder by Varying the Molarity of Activator on the Mechanical Properties of Ground Granulated Blast-Furnace Slag-Based Geopolymer Concrete, *Polymers* 14 (2022) 306. <https://doi.org/10.3390/polym14020306>.
- [304] F.A. Shilar, S.V. Ganachari, V.B. Patil, T.M.Y. Khan, S. Dawood Abdul Khadar, Molarity activity effect on mechanical and microstructure properties of geopolymer concrete: A review, *Case Studies in Construction Materials* 16 (2022) e01014. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01014>.
- [305] M.B. Ogundiran, S. Kumar, Synthesis of fly ash-calcined clay geopolymers: Reactivity, mechanical strength, structural and microstructural characteristics, *Construction and Building Materials* 125 (2016) 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.076>.
- [306] N. Belmokhtar, M. Ammari, J. Brigui, L. Ben allal, Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge, *Construction and Building Materials* 146 (2017) 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.127>.
- [307] M. Maiti, M. Sarkar, S. Maiti, M.A. Malik, S. Xu, Modification of geopolymer with size controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticle for enhanced durability and catalytic dye degradation under UV light, *Journal of Cleaner Production* 255 (2020) 120183. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120183>.
- [308] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science* 408 (2013) 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.024>.
- [309] T.R. Barbosa, E.L. Foletto, G.L. Dotto, S.L. Jahn, Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions, *Ceramics International* 44 (2018) 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193>.
- [310] K.D. Nguyen, Q.N.V. My, A.P.T. Kim, P.T. Tran, D.T.K. Huynh, O.T.K. Le, Coal fly ash-slag and slag-based geopolymer as an absorbent for the removal of methylene blue in wastewater, *VNUHCM J. Sci. Tech. Dev.* 25 (2022) 2215–2223. <https://doi.org/10.32508/stdj.v25i1.3421>.
- [311] V.O. Shikuku, S. Tome, D.T. Hermann, G.A. Tompsett, M.T. Timko, Rapid Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye onto Volcanic Ash-metakaolin Based Geopolymers, *Silicon* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01637-9>.
- [312] N. Li, C. Shi, Z. Zhang, H. Wang, Y. Liu, A review on mixture design methods for geopolymer concrete, *Composites Part B: Engineering* 178 (2019) 107490. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107490>.
- [313] M. Fadil, S. Lebrazi, A. Aboulghazi, F.-E. Guaouguaou, C. Rais, C. Slimani, N.E. Es-safi, Multi-response optimization of extraction yield, total phenols-flavonoids contents, and antioxidant activity of extracts from moroccan *Lavandula stoechas* leaves: Predictive modeling using simplex-centroid design, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 43 (2022) 102430. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102430>.
- [314] M. Chraibi, M. Fadil, A. Farah, S. Lebrazi, K. Fikri-Benbrahim, Antimicrobial combined action of *Mentha pulegium*, *Ormenis mixta* and *Mentha piperita* essential oils against *S.*

- aureus, E. coli and C. tropicalis: Application of mixture design methodology, *LWT* 145 (2021) 111352. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111352>.
- [315] R. Kachkoul, G. Benjelloun Touimi, B. Bennani, R. El Habbani, G. El Mouhri, M. Mohim, T. Sqalli Houssaini, M. Chebaibi, A. Koulou, A. Lahrichi, The Synergistic Effect of Three Essential Oils against Bacteria Responsible for the Development of Lithiasis Infection: An Optimization by the Mixture Design, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* 2021 (2021) e1305264. <https://doi.org/10.1155/2021/1305264>.
- [316] F. Yuksel, B. Yavuz, C. Baltacı, Some physicochemical, color, bioactive and sensory properties of a pestil enriched with wheat, corn and potato flours: An optimization study based on simplex lattice mixture design, *International Journal of Gastronomy and Food Science* 28 (2022) 100513. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100513>.
- [317] O.J. Odejobi, A.A. Oladunni, J.A. Sonibare, I.O. Abegunrin, Oil yield optimization from co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET) using simplex lattice mixture design, *Fuel Communications* 2–5 (2020) 100006. <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2020.100006>.
- [318] C. Talens, M. Lago, L. Simó-Boyle, I. Odriozola-Serrano, M. Ibarguen, Desirability-based optimization of bakery products containing pea, hemp and insect flours using mixture design methodology, *LWT* 168 (2022) 113878. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113878>.
- [319] L. Bouna, A. Ait El Fakir, A. Benlhachemi, K. Draoui, M. Ezahri, B. Bakiz, S. Villain, F. Guinneton, N. Elalem, Synthesis and characterization of mesoporous geopolymer based on Moroccan kaolinite rich clay, *Applied Clay Science* 196 (2020) 105764. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105764>.
- [320] P. Arokiasamy, M.M.A.B. Abdullah, S.Z. Abd Rahim, M. Sadique, L.Y. Ming, M.A.A. Mohd Salleh, M.R.R. Mohd Arif Zainol, C.M.R. Ghazali, Diverse material based geopolymer towards heavy metals removal: a review, *Journal of Materials Research and Technology* 22 (2023) 126–156. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.100>.
- [321] L. Spessato, V.A. Duarte, P. Viero, H. Zanella, J.M. Fonseca, P.A. Arroyo, V.C. Almeida, Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin, *Journal of Hazardous Materials* 411 (2021) 125166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125166>.
- [322] E. Gasparini, S.C. Tarantino, P. Ghigna, M.P. Riccardi, E.I. Cedillo-González, C. Siligardi, M. Zema, Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions, *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.017>.
- [323] G. Lukey, J. Van Deventer, J. Provis, P. Duxson, Design of Geopolymeric Materials Based on Nanostructural Characterization and Modeling, (2006) 68.
- [324] A. Nmiri, O. yazoghli, M. Duc, N. Hamdi, E. Srasra, Temperature effect on mechanical and physical proprieties of Na or K alkaline silicate activated metakaolin-based geopolymers, *Italian Journal of Engineering Geology and Environment* 1 (2016) 5–15. <https://doi.org/10.4408/IJEGE.2016-01.O-01>.
- [325] J.N. Yankwa Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakouté, S. Kumar, Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 39106–39117. <https://doi.org/10.1039/C6RA03667H>.

- [326] M. Merabtene, L. Kacimi, P. Clastres, Elaboration of geopolymer binders from poor kaolin and dam sludge waste, *Heliyon* 5 (2019) e01938. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01938>.
- [327] M. Ivanović, L. Kljajević, M. Nenadović, N. Bundaleski, I. Vukanac, B. Todorović, S. Nenadović, Physicochemical and radiological characterization of kaolin and its polymerization products, *Materiales de Construcción* 68 (2018) e155–e155. <https://doi.org/10.3989/mc.2018.00517>.
- [328] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *J Mater Sci* 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [329] C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, Y.M. Liew, Kaolin-based geopolymers with various NaOH concentrations, *Int J Miner Metall Mater* 20 (2013) 313–322. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0729-0>.
- [330] A. Manaenkov, M. Steinerová, E. Kukleva, J. Litoš, EFFECT OF KAOLIN ADDITION INTO METAKAOLIN GEOPOLYMER COMPOSITE, *CEJ* 29 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.14311/CEJ.2020.01.0001>.
- [331] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.W. Salzberg, Adsorption Surface Area and Porosity, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 279Ca. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>.
- [332] Z. ALOthman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials* 5 (2012) 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- [333] E. Güneyisi, M. Gesoğlu, T. Özturan, K. Mermerdaş, Microstructural properties and pozzolanic activity of calcined kaolins as supplementary cementing materials, *Can. J. Civ. Eng.* 39 (2012) 1274–1284. <https://doi.org/10.1139/cjce-2011-0586>.
- [334] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Open Chemistry* 5 (2007) 385–395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>.
- [335] A. salah omer, G. A.El Naem, A.I. Abd-Elhamid, O. O.M. Farahat, A. A. El-Bardan, H. M.A. Soliman, A.A. Nayl, Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugercane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies, *Journal of Materials Research and Technology* 19 (2022) 3241–3254. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.045>.
- [336] A. Supong, P.C. Bhomick, M. Baruah, C. Pongener, U.B. Sinha, D. Sinha, Adsorption removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 13 (2019) 100159. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100159>.
- [337] É.C. Lima, M.A. Adebayo, F.M. Machado, Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, in: C.P. Bergmann, F.M. Machado (Eds.), *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 33–69. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3).
- [338] M.A. Adebayo, J.I. Adebomi, T.O. Abe, F.I. Areo, Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite, *Colloid and Interface Science Communications* 38 (2020) 100311. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100311>.

- [339] M. Auta, B.H. Hameed, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.075>.
- [340] H. Ullah, M. Nafees, F. Iqbal, M. Awan, A. Shah, A. Waseem, Adsorption Kinetics of Malachite Green and Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Surfactant-modified Organoclays, *Acta Chim Slov* 64 (2017) 449–460. <https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3285>.
- [341] H. Saufi, M.E. Alouani, J. Aride, M. Taibi, Rhodamine B biosorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* powders: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Data Collections* 25 (2020) 100330. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100330>.
- [342] A.O. Adesina, O.A. Elvis, N.D.S. Mohallem, S.J. Olusegun, Adsorption of Methylene blue and Congo red from aqueous solution using synthesized alumina–zirconia composite, *Environmental Technology* 42 (2021) 1061–1070. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1652696>.
- [343] H.A. Altaleb, B.M. Thamer, M.M. Abdulhameed, H. El-Hamshary, S.Z. Mohammady, A.M. Al-Enizi, Efficient electrospun terpolymer nanofibers for the removal of cationic dyes from polluted waters: A non-linear isotherm and kinetic study, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105361. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105361>.
- [344] E. Darezereshki, A. Behrad Vakylabad, S. Pourseyedi, E. Zarea, Z. Moravvej, Methylene Blue Degradation Over Green Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalyst Fabricated Using Leaf Extract of *Rosmarinus officinalis*, *Top Catal* (2022). <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01524-y>.
- [345] R.A.K. Rao, U. Khan, Adsorption of Ni(II) on alkali treated pineapple residue (*Ananas comosus* L.): Batch and column studies, *Groundwater for Sustainable Development* 5 (2017) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.08.002>.
- [346] N.B. Mohamed, N. Ngadi, S. Wong, N.Y. Yahya, O. Hassan, I.M. Inuwa, L.A. Opotu, N. Ali, Facile synthesis of polyethylenimine-modified sugarcane bagasse adsorbent for removal of anionic dye in aqueous solution, *Scientific African* 16 (2022) e01135. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01135>.
- [347] Z. Jiang, D. Hu, Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes, *Journal of Molecular Liquids* 276 (2019) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.153>.
- [348] M. El Alouani, H. Saufi, G. Moutaoukil, S. Alehyen, B. Nematollahi, W. Belmaghraoui, M. Taibi, Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105095. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105095>.
- [349] R. Subramaniam, S. Kumar Ponnusamy, Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology, *Water Resources and Industry* 11 (2015) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.07.002>.
- [350] P. Murugan, R. S. T., B. V. M., Characterization, morphology and stability assessment of low-cost industrial by-product as an adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution, *Separation Science and Technology* 55 (2020) 471–486. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1567549>.

- [351] A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study, *Surfaces and Interfaces* 18 (2020) 100422. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100422>.
- [352] M.N. Sakib, N. Hano, M. Takafuji, S. Ahmed, Preparation of chitosan/laterite/iron oxide-based biocomposite and its application as a potential adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 17 (2022) 100658. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100658>.
- [353] D. Ramutshatsha-Makhwedzha, A. Mavhungu, M.L. Moropeng, R. Mbaya, Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater, *Heliyon* 8 (2022) e09930. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09930>.
- [354] M. Noori, M. Tahmasebpour, R. Foroutan, Enhanced adsorption capacity of low-cost magnetic clinoptilolite powders/beads for the effective removal of methylene blue: Adsorption and desorption studies, *Materials Chemistry and Physics* 278 (2022) 125655. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125655>.
- [355] R. Ahmad, M. Ejaz, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution onto synthesized bentonite/silvernanoparticles-alginate (Bent/AgNPs-Alg) bio-nanocomposite, *Biomass Conversion and Biorefinery* (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03350-y>.
- [356] R. Ahmad, K. Ansari, Enhanced sequestration of methylene blue and crystal violet dye onto green synthesis of pectin modified hybrid (Pect/AILP-Kal) nanocomposite, *Process Biochemistry* 111 (2021) 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.10.009>.
- [357] R. Ahmad, K. Ansari, Comparative study for adsorption of congo red and methylene blue dye on chitosan modified hybrid nanocomposite, *Process Biochemistry* 108 (2021) 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.05.013>.
- [358] P.L. Homagai, R. Poudel, S. Poudel, A. Bhattarai, Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk, *Heliyon* 8 (2022) e09261. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09261>.
- [359] H.T. Abd El-Hamid, A.E. AlProl, M.A. Hafiz, The efficiency of adsorption modelling and Plackett-Burman design for remediation of crystal violet by *Sargassum latifolium*, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 44 (2022) 102459. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102459>.
- [360] M. Boulahbal, M.A. Malouki, M. Canle, Z. Redouane-Salah, S. Devanesan, M.S. AlSalhi, M. Berkani, Removal of the industrial azo dye crystal violet using a natural clay: Characterization, kinetic modeling, and RSM optimization, *Chemosphere* 306 (2022) 135516. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135516>.
- [361] R. Rehman, S. Majeed, Biosorptive removal of crystal violet dye from aqueous solutions by *Ficus religiosa* leaves and *Daucus carota* pomace in ecofriendly way, *Int J Phytoremediation* 24 (2022) 1004–1013. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1991269>.
- [362] R. Ahmad, K. Ansari, Fabrication of alginate@silver nanoparticles (Alg@AgNPs) bionanocomposite for the sequestration of crystal violet dye from aqueous solution, *International Journal of Biological Macromolecules* 218 (2022) 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.092>.
- [363] J. Mittal, R. Ahmad, M.O. Ejaz, A. Mariyam, A. Mittal, A novel, eco-friendly bio-nanocomposite (Alg-Cst/Kal) for the adsorption removal of crystal violet dye from its

- aqueous solutions, *International Journal of Phytoremediation* 24 (2022) 796–807. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1977778>.
- [364] M. El Alouani, B. Aouan, Y. Rachdi, S. Alehyen, E.H. El Herradi, H. Saufi, J. Mabrouki, N. Barka, Porous geopolymers as innovative adsorbents for the removal of organic and inorganic hazardous substances: a mini-review, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 0 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2115891>.
- [365] A. Sennaoui, *Dégradation des colorants azoïques et des acides carboxyliques aromatiques par les procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels textiles et agroalimentaires*, 2017.
- [366] Unit-2 Factorial Design, in: IGNOU, 2017. <http://egyankosh.ac.in/handle/123456789/20920> (accessed July 26, 2023).
- [367] J.G. Eisenhauer, Degrees of Freedom, *Teaching Statistics* 30 (2008) 75–78. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9639.2008.00324.x>.
- [368] A. Dean, D. Voss, *Design and analysis of experiments*, Springer, New York, 1999.
- [369] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiments: With Applications to Engineering and Science*, John Wiley & Sons, 2003.

## **ANNEXES**

Dans cette annexe, et après avoir présenté les définitions d'un ensemble de termes relatifs au plan d'expériences, nous allons décrire les matières premières utilisées pour optimiser les propriétés mécaniques et d'adsorption des pâtes géopolymères aluminosilicatées. Plusieurs sources d'aluminosilicates ont été sélectionnées comme précurseurs pour la synthèse de matériaux géopolymères, en combinaison avec des solutions d'activation alcaline. Nous allons également présenter les différentes techniques d'analyse employées pour caractériser ces précurseurs et les produits géopolymériques développés. En outre, les conditions expérimentales relatives à l'adsorption de colorants par les géopolymères synthétisés en mode batch sont également présentées.

## **A. Définitions des termes relatifs au plan d'expériences**

### **A.1. Concept d'expériences**

Le terme "expérience" est défini comme une procédure systématique menée dans des conditions contrôlées dans le but de découvrir un effet inconnu, de tester ou d'établir une hypothèse, ou d'illustrer un effet connu. Elle consiste en une investigation de la relation causale entre la cause et l'effet, en se basant sur un processus avec des entrées influentes et des réactions en sortie. Les variables qui décrivent ces influences sont appelées des variables prédictives, tandis que celles qui dénotent les réactions sont appelées des variables de réponse [188].

Autrement dit, une expérience consiste à examiner de manière empirique la relation causale entre les variables prédictives et les variables de réponse d'un système. Cet examen se fait en observant et en mesurant les éléments concernés, dans le but d'acquérir des connaissances.

Les expériences peuvent être classées en deux types selon la possibilité de contrôler ou non les variables prédictives :

- a- Les expériences sous conditions contrôlées**, sont menées dans un environnement de laboratoire où les variables prédictives peuvent être ajustées selon un plan prédéfini.
- b- Les expériences sous conditions non contrôlées**, également appelées essais sur le terrain, se déroulent dans des conditions réelles où le réglage des variables peut être impossible pour des raisons physiques, économiques, éthiques ou autres.

Il est préférable d'utiliser le premier type de test autant que possible, car il permet une intervention ciblée pour acquérir rapidement et efficacement des connaissances. Le deuxième type de test est nettement plus difficile à gérer car il ne permet pas une intervention aussi ciblée et rentable [188].

## **A.2. Concept des variables indépendantes (facteurs) et ses niveaux**

Le terme "facteur" est défini comme une variable ou un attribut susceptible d'influencer ou soupçonné d'affecter une caractéristique étudiée. En d'autres termes, toutes les variables d'entrée qui ont un impact sur la sortie d'un système sont considérées comme des facteurs. Au cours de l'expérience, ces facteurs peuvent varier et être contrôlés à des niveaux fixes, ou variés et fixés à des niveaux qui nous intéressent. Ces facteurs peuvent être qualitatifs (par exemple, le type de matériau ou d'outil) ou quantitatifs (comme la température ou la pression). Ils sont également connus sous le nom de variables indépendantes.

Les niveaux d'un facteur correspondent aux différentes valeurs examinées lors d'une expérience portant sur une variable indépendante. Si le facteur est un attribut, chacun de ses états représente un niveau. En revanche, s'il s'agit d'une variable, l'intervalle est divisé en un nombre prédéterminé de niveaux. Ces derniers peuvent être fixes ou bien choisis de manière aléatoire [193].

## **A.3. Concept de variable dépendante (réponse)**

La réponse ("sortie"), également connue sous le nom de variable dépendante, correspond aux résultats expérimentaux observés après l'application du traitement à une unité expérimentale. Cette réponse est influencée par les facteurs du processus réglés lors de l'expérience.

Autrement dit, la réponse correspond aux mesures utilisées pour évaluer les résultats de l'expérience. Il peut y avoir plusieurs mesures pour refléter les besoins de l'expérimentateur. Dans les études d'ingénierie de la qualité, la réponse est considérée comme une propriété ou une mesure de performance essentielle pour la qualité du processus. C'est une caractéristique mesurable clé qui permet d'évaluer la performance du processus [193].

## **A.4. Concept d'espace expérimental**

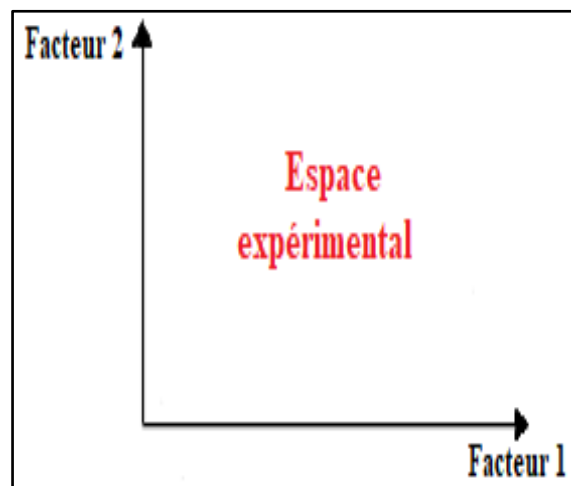
L'espace expérimental est généralement représenté par un graphique en deux dimensions qui facilite la visualisation des données. Dans une étude à deux facteurs en PE, cet espace expérimental est défini par un système de coordonnées cartésiennes, formant ainsi un espace euclidien à deux dimensions.

L'espace expérimental représenté à la Figure A.1 résulte de l'intersection entre un axe horizontal gradué représentant le premier facteur et un axe vertical également gradué représentant le

second facteur. Ce système de facteurs 1 x 2 inclut tous les points de cet espace, où chaque point correspond à une expérience spécifique [193].

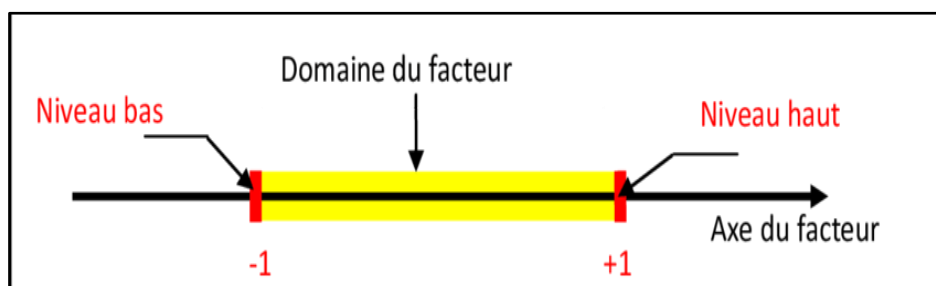
### A.5. Concept du domaine d'un facteur

Lorsque l'on étudie l'effet d'un facteur, en général, on restreint sa variation pour qu'elle soit comprise entre deux limites. L'expérimentateur définit ces deux niveaux en fonction des spécificités de l'étude. La limite inférieure est le niveau bas. La limite supérieure est le niveau élevé. L'ensemble contenant toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut que peut prendre le facteur est appelé le domaine de variation du facteur ou, plus simplement, le domaine du facteur.



**Figure A.1.** Illustration de l'espace expérimental défini par deux facteurs.

En cas de plusieurs facteurs étudiés, chacun possède son propre domaine de variation. Étant donné que ces facteurs peuvent avoir des unités de mesure différentes, il est utile d'avoir une représentation commune pour tous les facteurs, comme illustré dans la Figure A.2.



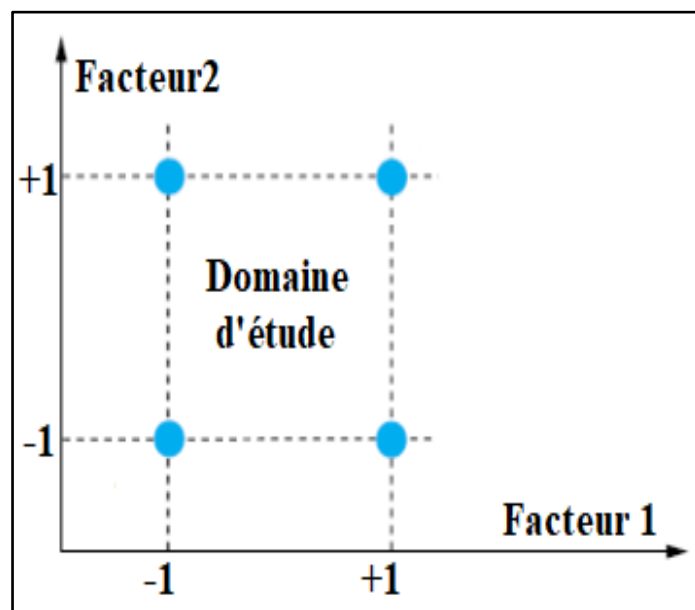
**Figure A.2.** Illustration graphique du domaine de variation d'un facteur [196].

Dans les plans d'expérience, les niveaux bas sont souvent désignés par -1, et les niveaux élevés par +1. Le domaine d'un facteur regroupe toutes les valeurs qu'il peut théoriquement prendre.

Selon les besoins de l'étude, il est possible de sélectionner deux, trois ou plusieurs niveaux de ce facteur [196].

### A.6. Concept du domaine d'étude (domaine expérimental)

En pratique, l'expérimentateur sélectionne une zone particulière de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone est appelée le « domaine d'étude », comme l'illustre la Figure A.3. Ce domaine est défini par les niveaux bas et les niveaux hauts de chaque facteur, et peut également être soumis à des contraintes entre les facteurs si nécessaire [365].



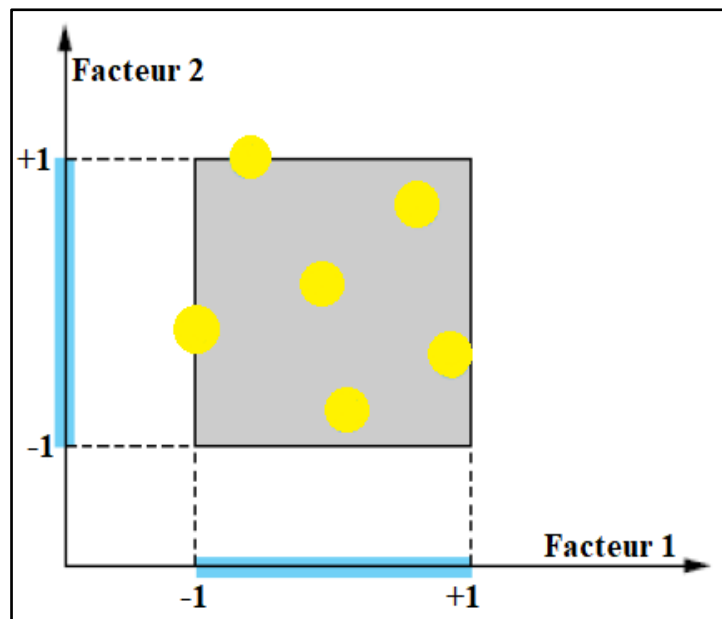
**Figure A.3.** Illustration du domaine de l'étude défini par l'union des domaines des deux facteurs [365].

L'expérimentateur mène une étude qui se compose d'une série d'expériences bien déterminées. Ces expériences sont représentées par un ensemble de points expérimentaux distribués dans le domaine d'étude, comme on peut le voir sur la Figure A.4. Pour chaque point expérimental, une valeur de réponse est mesurée, qui est représentée sur un axe orthogonal à l'espace expérimental [365].

### A.7. Concept de l'interaction

L'interaction entre facteurs se produit lorsque l'effet d'un facteur sur une réponse dépend du niveau d'un ou de plusieurs autres facteurs. Il est parfois trompeur de tirer des conclusions sur la base des effets principaux de deux variables indépendantes (facteurs), sans prendre également en compte leur effet d'interaction. On dit qu'il y a interaction entre deux facteurs lorsque la

variable de réponse change en fonction de la modification simultanée des deux facteurs. De plus, la différence de réponse entre les niveaux d'un facteur ne demeure pas la même à tous les niveaux des autres facteurs [366].



**Figure A.4.** Illustration des points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude défini [365].

### A.8. Concept de contrainte

Les contraintes se réfèrent aux conditions opérationnelles particulières qui excluent l'exécution de certaines expériences. Ce terme peut désigner des interdictions d'effectuer des expériences ou des restrictions que l'expérimentateur s'impose volontairement. Il existe deux types de contraintes :

- Le premier type ne concerne que des variables non indépendantes (facteurs) et, dans la plupart des cas, relie les facteurs entre eux. Ces contraintes, connues avant la réalisation des expériences, sont appelées **contraintes de position**.
- Le deuxième type de contraintes, qui implique également les réponses en plus des facteurs, représente les **contraintes de valeurs atteintes** [193].

### A.9. Concept de degrés de liberté (ddl) d'un modèle

Le degré de liberté (ddl) est un concept statistique qui correspond au nombre de variables qui peuvent varier indépendamment dans un modèle. Il représente le nombre d'observations ou de mesures indépendantes qui peuvent être utilisées pour calculer différents paramètres statistiques

comme la moyenne, l'écart-type, le chi-deux, le t-score, etc. Le degré de liberté d'un modèle avec  $n$  variables est égal à  $n+1$ , car il y a  $n$  variables plus un degré de liberté lié à la constante  $\beta_0$  du modèle, qui représente la moyenne des réponses. Il est important de noter que la régression linéaire n'est possible que si le degré de liberté du modèle est inférieur ou égal au nombre de tests disponibles [367].

### **A.10. Concept de résidus**

Les résidus représentent les estimations de l'erreur expérimentale obtenues en calculant la différence entre les réponses observées et les réponses prédites. Les réponses prédites sont calculées à partir du modèle choisi, après l'estimation de tous les paramètres inconnus du modèle à partir des données expérimentales. Cette erreur peut être observée lorsque le nombre d'essais est supérieur au nombre de degrés de liberté (ddl) du modèle, ce qui signifie que l'on dispose de plus d'informations qu'il n'en faut pour la détermination des coefficients du modèle [190].

Le résidu ( $r$ ) pour chaque observation correspond donc la différence entre les valeurs prédites de  $y$  (variable dépendante) et les valeurs observées de  $y$ .

$$\text{Résidu} = \text{Valeur observée de } y - \text{Valeur prédites de } y$$

Le résidu s'écrit sous la forme de l'équation A.1 suivante :

$$r_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{A.1})$$

### **A.11. Concept du Critère d'orthogonalité**

L'orthogonalité est une propriété importante des plans d'expériences car elle permet de déterminer l'impact de chaque variable indépendamment des autres facteurs. Une matrice d'expériences  $X$  est orthogonale lorsque sa matrice d'information  $X'X$  est diagonale, ce qui garantit l'indépendance des facteurs et facilite l'analyse de leur effet sur la réponse globale. En bref, l'orthogonalité est une condition clé pour une analyse précise des plans d'expériences [190].

L'orthogonalité signifie en particulier que :

- Les coefficients du modèle correspondant sont parfaitement non-corrélés ;
- Les coefficients estimés possèdent la meilleure précision possible.

Les plans d'expériences, tels que les plans factoriels complets et fractionnaires, ainsi que les plans de Plackett-Burman et de Taguchi, sont élaborés à partir de matrices de Hadamard. Ces matrices se distinguent par leur orthogonalité [190].

Ce type de matrice est généralement représenté par l'équation qui suit :

$$X'X = I_n \quad (\text{A.2})$$

Où  $I_n$  correspond à la matrice d'identité  $n$ .

### A.12. Concept de la fonction désirabilité

La fonction de désirabilité est l'une des méthodes les plus utilisées pour optimiser les processus expérimentaux qui impliquent plusieurs réponses.

Cette méthode est basée sur l'idée que la qualité d'un produit ou d'un processus qui comporte plusieurs caractéristiques de qualité, dont l'une se situe en dehors des limites souhaitées, est totalement inacceptable. La fonction de désirabilité permet de déterminer les conditions de fonctionnement ( $x$ ) qui produisent les valeurs de réponse ( $y$ ) les plus souhaitables. Cet outil a été initialement conçu par Harrington, puis développée par Derringer et Suich [188,194,195]. Elle est incluse dans plusieurs programmes de planification d'expériences.

Selon la nature du système expérimental à optimiser, la fonction de désirabilité peut être appliquée à une seule réponse ou à plusieurs réponses.

- Dans le cas d'une mono-réponse, la fonction de désirabilité varie de 0 à 1, où la valeur maximale 1 représente un taux de satisfaction maximal et la valeur minimale 0 indique un rejet complet. En réalité, la fonction reste à 0 tant que la valeur de la réponse n'est pas satisfaisante, puis elle passe instantanément à 1 dès que la valeur de la réponse est acceptable. Les valeurs intermédiaires sont généralement linéaires [190].

La valeur de la fonction de désirabilité, notée "d", pour la réponse étudiée entre  $Y_{\text{bon}}$  et  $Y_{\text{mauvais}}$  est généralement déterminée par la formule suivante [190] :

$$d = \frac{Y - Y_{\text{mauvais}}}{Y_{\text{bon}} - Y_{\text{mauvais}}} \quad (\text{A.3})$$

Où  $Y_{\text{bon}}$  représente la valeur la plus basse de la réponse appropriée et  $Y_{\text{mauvais}}$  la valeur la plus haute de la réponse inappropriée, tandis que  $Y$  est l'expression de la réponse étudiée entre  $Y_{\text{mauvais}}$  et  $Y_{\text{bon}}$ .

- Si plusieurs réponses  $Y_i$  sont étudiées simultanément, leurs désirabilités individuelles sont combinées en utilisant la moyenne géométrique pour obtenir la désirabilité totale, notée  $D$ . Cette désirabilité totale peut être calculée en utilisant la formule suivante [190]:

$$D = (d_1(Y_1)d_2(Y_2) \dots d_k(Y_k))^{1/k} \quad (\text{A.4})$$

Avec  $k$  indiquant le nombre de réponses  $Y_i$ .

La désirabilité totale intègre les exigences relatives à toutes les réponses grâce à la combinaison des désirabilités individuelles.

## **B. Matériaux de base**

### **B.1. Poudres d'aluminosilicates**

Dans ce travail de recherche, différents précurseurs aluminosilicates sous forme de poudre ont été utilisés, englobant des ressources naturelles comme le kaolin et le métakaolin, ainsi que des déchets industriels comme les cendres volantes. Avant leur utilisation, tous les précurseurs ont été séchés à une température de 105 °C pendant 24 heures. Leur composition chimique a été déterminée par fluorescence X sur poudre.

#### **B.1.1. Kaolin**

Le kaolin (K) utilisé dans cette étude est une argile naturelle originaire du Maroc, fournie par la société OUISELSAT Mines sous le nom commercial de PYRO White Kaolin. Cette argile est caractérisée par une couleur blanche jaunâtre, comme illustré dans la Figure B.1. D'après l'analyse par fluorescence X reportée dans le Tableau B.1, le kaolin contient 66% en silice  $\text{SiO}_2$  et 20% en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **B.1.2. Métakaolin**

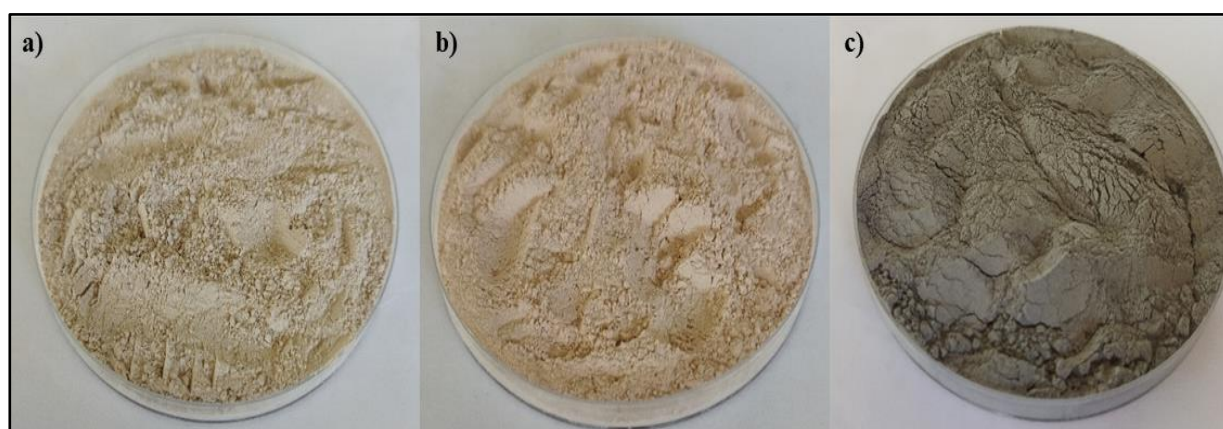
La poudre de métakaolin (MK) utilisée dans cette étude a été obtenue en calcinant de kaolin à 750 °C pendant trois heures pour le déshydroxyler. Cette poudre se caractérise par sa couleur brune (voir Figure B.1). Le MK qui est riche en kaolinite et possède une teneur importante en oxydes de silicium et d'aluminium (80%) avec un rapport massique (Silice/Alumine) de 3,3 (voir Tableau B.1).

#### **B.1.3. Cendres volantes**

Les cendres volantes (CVs) utilisées dans le cadre de ce travail de thèse ont été prélevées des dépoussiéreurs de la centrale thermique de Jorf Lasfar au Maroc. Elles présentent une couleur

grise foncée (voir Figure B.1) et sont principalement composées d'oxydes de silicium et d'aluminium (voir Tableau B.1), avec une faible teneur en CaO (inférieure à 7%). Cette composition permet de les classer en tant que cendres volantes de classe "F" selon la norme ASTM-C618.

Le taux de CaO et le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la matière première sont des éléments clés dans la formulation des géopolymères, car ils ont un impact direct sur les propriétés physico-chimiques et les performances mécaniques du produit final. Afin d'optimiser ces performances grâce à un plan d'expériences, nous avons choisi d'utiliser des matières premières diversifiées en termes de nature, de teneur en CaO et de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , comme présenté dans le Tableau B.1.



**Figure B.1.** Photos des matières premières utilisés (a) K, (b) MK, (c) CVs.

**Tableau B.1.** Composition chimique (% en poids) des trois précurseurs identifiés par FRX.

Précurseurs	Oxydes										$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	MgO	$\text{P}_2\text{O}_5$	LOI	
K	66,95	19,93	2,02	1,14	1,71	3,04	1,26	2,0	0,98	0,97	3,36
MK	66,42	20,13	2,04	1,12	2,23	3,09	1,23	1,8	1,02	0,92	3,30
CVs	55,39	23,34	3,98	6,09	0,26	0,84	1,29	1,16	0,32	7,16	2,37

## B.2. Solution d'activation alcaline

Dans le cadre de ce travail, un mélange de deux types d'activateurs alcalins, le silicate de sodium (métasilicate alcalin) et l'hydroxyde de sodium (hydroxydes alcalins), a été utilisé.

Le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) utilisé dans cette étude est sous forme liquide, composé de  $\text{SiO}_2$  (~26,9%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (~10,6%) et  $\text{H}_2\text{O}$  (~62,9%) et importé par la société marocaine Cadilhac.

Les pastilles de soude blanche (NaOH) ont été acquises auprès de la société française Honeywell Fluka pour la préparation des solutions alcalines d'hydroxyde de sodium.

**Tableau B.2.** Propriétés des produits chimiques utilisés dans ce travail.

<b>Produit chimique</b>	<b>Formule</b>	<b>Source</b>
Silicate de sodium	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Cadilhac
Hydroxyde de sodium	NaOH	Honeywell Fluka

## **C. Les méthodes analytiques utilisées**

Différentes méthodes d'analyses physicochimiques ont été utilisées pour caractériser les échantillons cibles. Elles ont permis d'évaluer la composition minéralogique et chimique, les groupements fonctionnels, la microstructure, la morphologie, la taille des particules et la porosité des échantillons. Ces propriétés structurales, microstructurales ainsi que les propriétés mécaniques des géopolymères obtenus ont été analysées à l'aide de techniques détaillées ci-dessous.

Les pâtes géopolymères ont été analysées après 28 jours. Elles ont été écrasées et tamisées pour obtenir des grains de 200  $\mu\text{m}$ , avant d'être caractérisées sous forme de poudre.

### **C.1. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX)**

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse qui utilise des rayonnements X pour identifier et quantifier les atomes présents dans un échantillon solide ou liquide. Cette technique permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon de manière non destructive, tant qualitativement que quantitativement. Toutefois, elle ne permet qu'une analyse élémentaire de l'échantillon étudié, sans fournir une caractérisation minéralogique exacte.

Lors de cette étude, un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'onde (WDXRF) de type Panalytical Axios (Laboratoire d'analyse par Fluorescence X, UATRS, CNRST) a été utilisé (voir Figure C.1). Ce spectromètre est équipé de trois détecteurs : à scintillation, à flux gazeux et scellé Xénon. Les échantillons ont été préparés en pastilles à l'aide d'une presse automatique de 20 tonnes avant d'être analysés.



**Figure C.1.** Image du spectromètre de fluorescence X de type Panalytical Axio.

## **C.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation structurale qui se base sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et un échantillon solide. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Lorsque la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du rayonnement incident est proche des distances inter-réticulaires ( $d$ ) d'un cristal ou d'une poudre, il se produit une interaction entre le rayonnement et la matière selon la relation de Bragg (C.1). Grâce à cette méthode, il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon, de déterminer les paramètres de mailles d'une structure, ainsi que de quantifier la cristallinité d'un composé.

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda n \quad (\text{C.1})$$

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD (Laboratoire de Diffraction de Rayons-X, UATRS, CNRST), représenté sur la Figure C.2 pour effectuer les analyses de diffraction des rayons X. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X contenant une anticathode de cuivre Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). La plage angulaire analysée des échantillons est comprise entre 5 et 70° ( $2\theta$ ), avec un intervalle de 0,04° et un temps d'acquisition de 2 secondes. Pour l'évaluation des données, nous avons utilisé le logiciel X'Pert HighScore Plus, qui contient la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF4 (PDF : Powder Diffraction File).

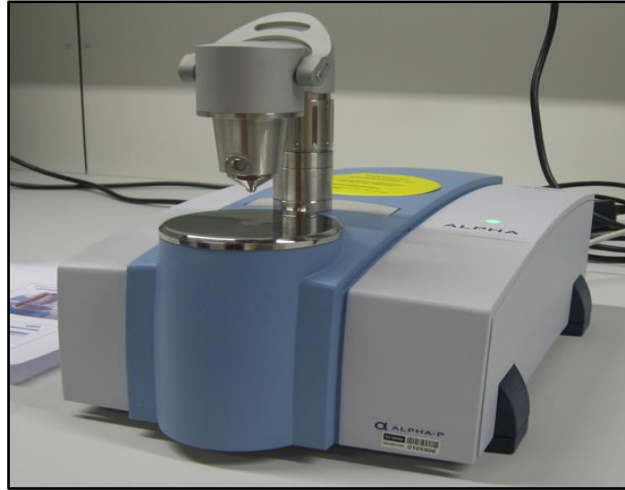


**Figure C.2.** Diffractomètre aux rayons X de type PANalytical X'Pert PRO MPD.

### **C.3. Identification des groupements fonctionnels chimiques par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR)**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de caractériser la structure moléculaire d'un échantillon en mesurant les vibrations des liaisons chimiques présentes. En effet, lorsque l'échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge, certaines fréquences de vibration sont absorbées, ce qui permet d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons présentes. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode couramment utilisée en spectroscopie infrarouge, qui mesure l'absorption des fréquences infrarouges dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette technique est très utile dans l'identification de matériaux inconnus et le contrôle de la qualité des échantillons. Les vibrations moléculaires observées peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'organisation structurale des matériaux.

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) de type Bruker Alpha Platinum-ATR (voir la Figure C.3) a été utilisé pour effectuer les analyses infrarouges (IR) sur des échantillons sous forme de poudres. Les spectres ont été enregistrés sur une plage de longueurs d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  en mode transmittance.



**Figure C.3.** Spectromètre IR-TF de type Bruker Platinum-ATR.

#### **B.4. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est un outil de caractérisation microstructurale et élémentaire, très utile pour l'analyse de la morphologie et de la composition de surface en trois dimensions (3D).

Le MEB utilise un faisceau d'électrons à haute énergie pour balayer la surface de l'échantillon solide selon un motif de balayage. Ce processus crée des signaux qui contiennent des informations sur la topographie, la composition et d'autres propriétés, telles que la conductivité électrique, de l'échantillon. Ces signaux sont ensuite utilisés pour générer des images en haute résolution de la surface de l'échantillon. L'EDX utilise la même source d'électrons pour produire des rayons X qui sont dispersés par les atomes de l'échantillon, permettant ainsi de déterminer les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Les échantillons de pâtes géopolymères ont été analysés au Laboratoire Microscopie Electronique à balayage, UATRS, CNRST, en utilisant un microscope QUATTRO S-FEG-Thermofisher scientific (voir la Figure C.4) couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS). Avant l'analyse, les échantillons ont été métallisés à l'aide d'un évaporateur de carbone haute résolution pour minimiser la profondeur de pénétration du faisceau afin d'améliorer la qualité de l'image et autoriser un plus fort grossissement jusqu'à 5 000 fois. Les images MEB ont été obtenues avec le même microscope. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a été également réalisée pour déterminer la composition chimique et la répartition des différents éléments dans plusieurs zones d'échantillon.



**Figure C.4.** Microscope électronique à balayage de type QUATTRO S-FEG-Thermofisher scientifique.

### **C.5. Analyse morphologique par microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique utilisée pour l'analyse morphologique des échantillons. Elle repose sur le principe d'un microscope photonique classique, mais au lieu d'utiliser des photons de lumière visible, elle utilise un faisceau d'électrons. Les électrons sont concentrés sur une partie de l'échantillon, généralement de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. L'interaction des électrons avec la matière traversée permet de former une image agrandie de l'objet grâce à un jeu de lentilles magnétiques. La principale amélioration par rapport à un microscope optique réside dans la très faible longueur d'onde associée aux électrons accélérés, qui est de l'ordre de 1 picomètre ( $10^{-12}$  m). En comparaison, les photons de la lumière visible ont une longueur d'onde d'environ 500 à 800 nanomètres ( $10^{-6}$  m). Cette différence de longueur d'onde permet d'obtenir une résolution bien plus élevée avec la MET. Ainsi, cette technique joue un rôle crucial dans la détermination de la taille des particules. En observant les images produites par le microscope à une échelle nanométrique, il est possible de mesurer précisément les dimensions des particules présentes dans l'échantillon. Cela permet d'obtenir des informations détaillées sur la taille et la distribution des particules.

Les micrographies MET ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à transmission Talos F200S (voir Figure C.5), qui est installé au Laboratoire de Microscopie Electronique en Transmission UATRS, CNRST. Ce microscope fonctionne à une tension d'accélération de 200 kV et offre une résolution de 0,12 nm en mode imagerie.



**Figure C.5.** Microscope électronique à transmission de type Talos F200S.

### **C.6. Analyse de la texture par la méthode BET**

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est une méthode analytique largement utilisée pour caractériser la texture des échantillons poudres. Elle permet de déterminer la surface spécifique, la porosité et la taille des pores de ces échantillons. Cette méthode repose sur la mesure de la quantité d'azote gazeux adsorbé en fonction de sa pression relative à la température de l'azote liquide ( $T = -77\text{K}$ ) et sous une pression atmosphérique normale. Elle implique l'adsorption physique en multicouches du gaz sur la poudre analysée. Les courbes d'adsorption et de désorption obtenues représentent les isothermes d'adsorption.

Les propriétés de texture des échantillons ont été déterminées au centre commun d'analyse de la faculté des sciences de Meknès à l'aide d'un appareil Micromeritics de type ASAP 2010 (voir Figure C.6). Les mesures ont été effectuées en utilisant l'azote comme gaz à une température de 77 K, à laquelle il se trouve à l'état liquide. Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés à 200 °C pour éliminer les molécules d'eau de leur surface. Les échantillons ont ensuite été placés dans une cellule de mesure immergée dans l'azote liquide, permettant ainsi l'adsorption/désorption de l'azote pendant une période de 3 heures.



**Figure C.6.** Appareillage micrométrique d'adsorption de type ASAP 2010.

### **C.7. Mesure de la résistance mécanique (test de compression)**

La résistance à la compression est une mesure de la capacité d'un matériau, tel que le béton ou le mortier, à supporter une charge axiale qui tend à le comprimer. Elle est généralement exprimée en mégapascals (MPa) et est souvent déterminée après une période de 28 jours. Cet essai est utilisé pour évaluer les performances mécaniques d'un mélange de ciment, de béton ou de géopolymère. Elle est essentielle dans la conception de structures, car elle permet de déterminer si un matériau ou un composant peut supporter les charges appliquées sans se déformer de manière irréversible ou se rompre complètement. Ainsi, la résistance à la compression est souvent associée à la limite de déformation d'un matériau ductile, où il atteint sa capacité maximale à résister à la compression sans se rompre.

La mesure de la résistance à la compression des pâtes géopolymères se fait sur des éprouvettes cylindriques de dimensions 20 x20 x40 mm<sup>3</sup>. Ces échantillons, préalablement durcis, sont conservés à température ambiante pendant une période de 28 jours. Les essais sont réalisés au laboratoire d'Environnement, Matériaux et Développement Durable de l'EST de Salé, à l'aide d'une presse électrohydraulique de type COMPACT-LINE CONTROLS, dont la capacité maximale de force est de 300 kN (voir Figure C.7). La mesure de résistance à la compression est obtenue en écrasant les échantillons sur cette presse, après le temps de cure spécifié. Pour chaque série d'essais, la moyenne des résistances à la compression de trois éprouvettes est calculée. La résistance à la compression ( $\delta$ ) est déterminée en divisant la charge de rupture par la section transversale de l'éprouvette, selon la relation (C.2) mentionnée.

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^3 F}{\pi d^2} \quad (\text{C.2})$$

Avec :

F : Charge maximale qu'elle supporte jusqu'à la rupture (K) ;

d : Diamètre (mesuré avec le pied à coulisse) de l'éprouvette cylindrique (mm) ;

$\delta$  : Résistance à la compression de l'éprouvette (MPa).



**Figure C.7.** Presse électromécanique de type PILOT COMPACT-LINE CONTROLS.

### **C.8. Mesure de la densité apparente par poussée d'Archimède**

La densité apparente est une mesure utilisée pour évaluer la compacité d'un matériau de construction, qui prend en compte à la fois sa masse et son volume. La densité apparente (exprimée en  $\text{g/cm}^3$ ) est définie comme la masse du matériau par unité de volume, incluant à la fois les particules solides et les vides présents dans la structure du matériau. La porosité quantifie la quantité d'espace vide ou de pores présents dans le matériau, et elle est directement liée à la densité apparente. Plus la porosité d'un matériau est élevée, plus sa densité apparente sera faible, ce qui indique une plus grande quantité de vides.

La mesure de la densité apparente peut être réalisée à l'aide du principe de la poussée d'Archimède. Cette méthode repose sur le fait que tout corps immergé dans un fluide subit une force de poussée égale au poids du fluide déplacé. Pour mesurer la densité apparente d'un

géopolymère, un échantillon du matériau est pesé à l'air libre, puis il est immergé dans un liquide, tel que l'eau. La poussée d'Archimède provoque une force de flottabilité qui contrecarre le poids de l'échantillon, et cette force peut être mesurée à l'aide d'un dispositif approprié, comme une balance hydrostatique. En connaissant la masse de l'échantillon et la force de flottabilité, il est possible de calculer la densité apparente du matériau en utilisant la formule suivante :

$$d = \frac{m}{v} \quad (\text{C.3})$$

Avec :

m : masse de l'échantillon en g ;

v : volume occupé par l'échantillon en cm<sup>3</sup>.

d : densité apparente de l'échantillon analysé en g/cm<sup>3</sup>.

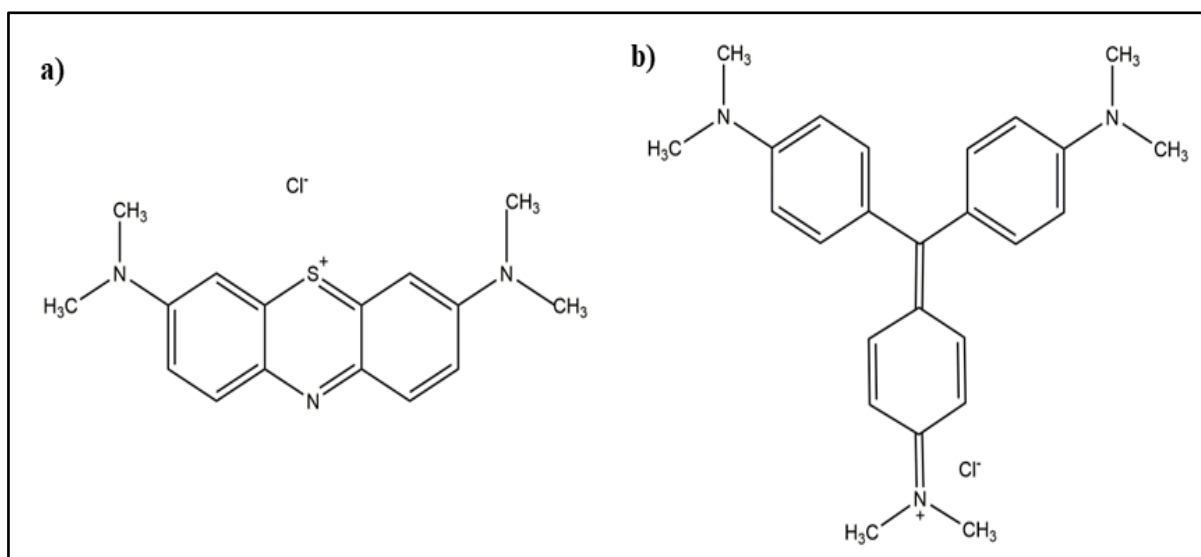
## **D. Démarche expérimentale adoptée pour l'adsorption des colorants**

Les géopolymères optimisés ont été employés en tant qu'adsorbants pour l'élimination de bleu de méthylène et de cristal violet, qui sont couramment utilisés comme colorants basiques de référence.

### **D.1. Colorants utilisés et leurs propriétés physico-chimiques**

Les colorants sélectionnés pour les tests d'adsorption dans notre étude sont le bleu de méthylène et le cristal violet. La justification de ce choix repose sur plusieurs critères importants. Premièrement, ces colorants se dissolvent facilement dans l'eau. De plus, ils présentent des absorptions maximales distinctes (590 nm pour le violet de cristal et 664 nm pour le bleu de méthylène), et ne sont pas influencés par la concentration, le pH ou la présence de sels. En outre, ils sont non toxiques et leurs solutions aqueuses demeurent stables.

Le bleu de méthylène et le cristal violet font partie de la famille des colorants cationiques. En solution aqueuse, ces deux colorants acquièrent une charge positive. Le bleu de méthylène est classé parmi les thiazines, tandis que le cristal violet appartient à la famille des triarylméthanés. Ils sont tous deux des composés organiques. Ces colorants sont fabriqués par la société allemande Aldrich Chemistry. Les formules semi-développées de ces colorants sont illustrées dans la Figure D.1.



**Figure D.1.** Structures chimiques du bleu de méthylène (a) et du cristal violet (b).

Les caractéristiques physico-chimiques clés de ces colorants sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau D.1).

**Tableau D.1.** Caractéristiques physico-chimiques essentielles du bleu de méthylène et du cristal violet.

Colorant	Bleu de méthylène	Cristal violet
Apparence	Solide (poudre)	Solide (petits cristaux)
Formule moléculaire	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319,852 g/mol	407,979 g/mol
Absorbance maximale ( $\lambda_{max}$ )	663 nm	590 nm
Degré de solubilité	Forte	Forte
Ph	6,30	6,5
Odeur	Sans odeur	Sans odeur
Inflammabilité	Incombustible	Incombustible

## D.2. Dispositif expérimental utilisé

Les tests d'adsorption des deux colorants étudiés (le bleu de méthylène et le cristal violet) par les matériaux optimisés sont menées dans un système discontinu. Ce dispositif expérimental est composé d'un réacteur fermé d'une capacité de 250 mL, doté d'un agitateur électronique de modèle MS 300 HS et d'un thermomètre. Afin d'évaluer les impacts de divers paramètres tels que la quantité d'adsorbant, la durée de contact, la concentration initiale du colorant, le pH et la température, des tests ont été réalisés sous une agitation constante de 250 tr/min.

Lors de l'étude de l'effet de la variation de chaque paramètre séparément, il est nécessaire de maintenir les autres paramètres constants. Les paramètres expérimentaux associés aux essais d'adsorption sur les géopolymères optimisés pour le bleu de méthylène ou cristal violet varient dans les intervalles suivants :

- Masse de l'adsorbant (en g) : 0,025 - 0,175.
- Temps de contact (en min) : 5 - 120 min.
- Concentration initiale du colorant (en mg g<sup>-1</sup>) : 20 - 100 mg g<sup>-1</sup>.
- pH de la solution : 2 - 12
- Température (en °C) : 25 - 50 °C.

### D.3. Outils d'analyse

Après l'adsorption, la concentration résiduelle du colorant est déterminée à l'aide d'une méthode d'analyse spectrophotométrique dans la plage de longueurs d'onde visibles, en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{D.1})$$

Où, A est l'absorbance ; I<sub>0</sub> représente l'intensité initiale de la source lumineuse ; I correspond à l'intensité après absorption par les atomes ; ε désigne le coefficient d'extinction spécifique molaire exprimé en mol<sup>-1</sup>.l.cm<sup>-1</sup> ; L représente la longueur de la cuve ; C indique la concentration de l'espèce à doser.

Un spectromètre de type JASCO V-630 UV/VIS a été utilisé pour les mesures d'absorbance. Les maximums d'absorption ont été mesurés à une longueur d'onde de 664 nm pour le bleu de méthylène et de 590 nm pour le cristal violet (Figure D.2). Afin de réaliser l'étalonnage, différentes concentrations de soluté allant de 0 à 25 mg/L ont été préparées. Les courbes d'étalonnage spécifiques à chaque colorant sont illustrées dans la Figure D.3.

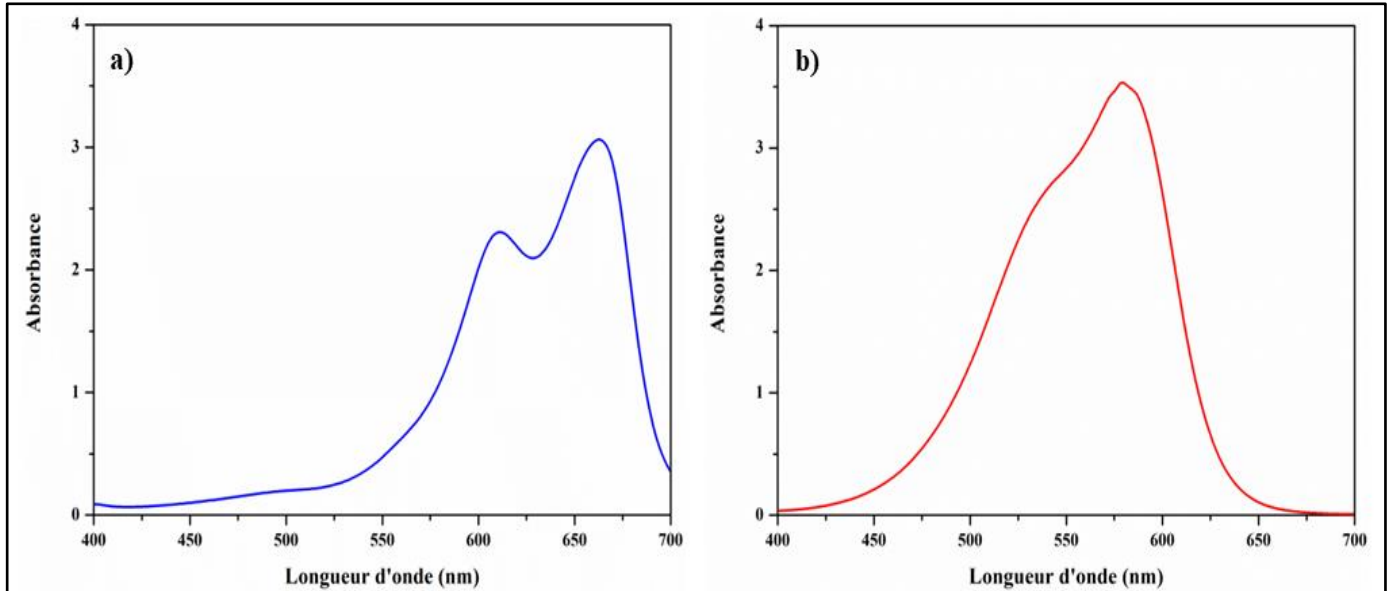
Les quantités de colorant adsorbées par unité de masse de solide (mesurées en mg.g<sup>-1</sup>) sont déterminées en utilisant la formule D.2 suivante :

$$Q_a = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{D.2})$$

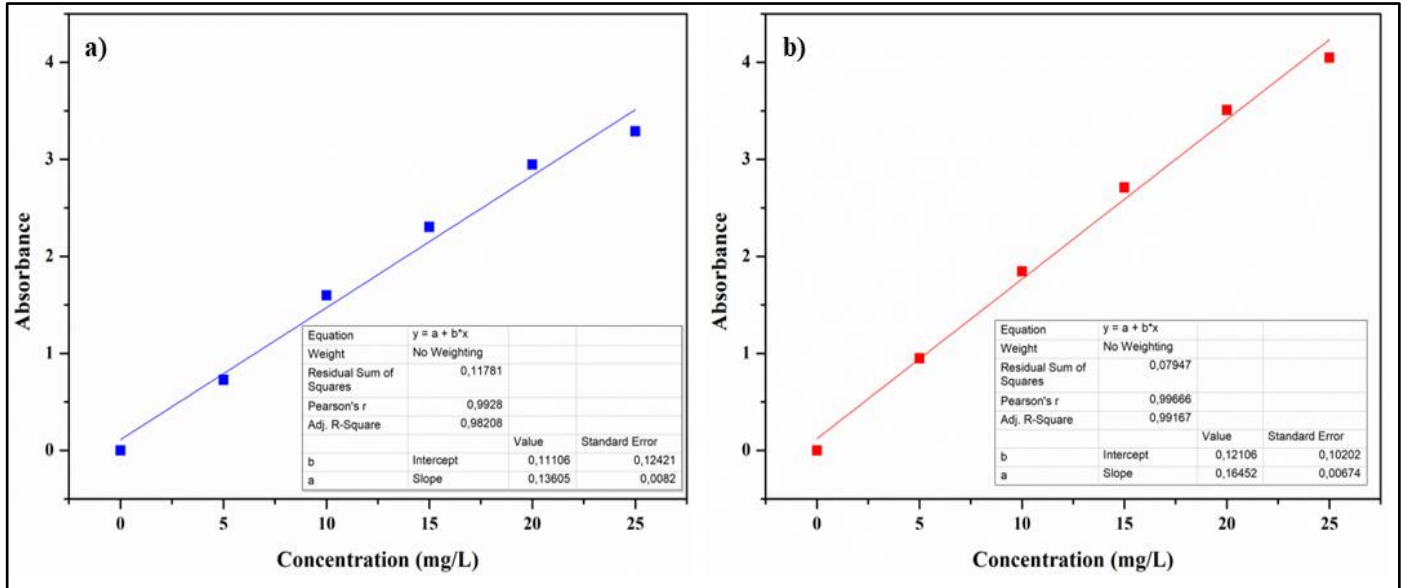
Le pourcentage d'élimination est déterminé en utilisant la relation D.3 suivante :

$$\text{PE (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{D.3})$$

Avec :  $C_0$  représente la concentration initiale en  $\text{mg L}^{-1}$ , tandis que  $C_e$  désigne la concentration à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$  ;  $V$  fait référence au volume de l'adsorbant en L, et  $m$  correspond à la masse de l'adsorbant en g.



**Figure D.2.** Spectres d'absorption des colorants (a) bleu de méthylène et (b) cristal violet dans la plage visible ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ , pH initial).



**Figure D.3.** Courbes d'étalonnage des colorants (a) bleu de méthylène et (b) cristal violet.

### **Résumé**

Cette thèse a pour objectif l'optimisation de la formulation de géopolymères performants destinés aux applications dans les domaines de construction et de traitement des eaux en utilisant la méthodologie des plans d'expérience.

La première partie du travail s'est concentrée sur l'application du plan composite centré pour optimiser le développement de géopolymères à base de métakaolin. L'objectif est de formuler des géopolymères dotés d'excellentes performances mécaniques dans un premier axe et d'optimiser la formulation de géopolymères présentant de bonnes propriétés d'adsorption pour l'élimination des colorants organiques des milieux aqueux dans un second axe. Les résultats statistiques et d'optimisation ainsi que les propriétés structurales et morphologiques des géopolymères optimisés (MKGP5 et MKGP6) sont présentés et discutés.

La deuxième partie du travail s'est focalisée sur l'application du plan de mélange pour l'optimisation des propriétés mécaniques des géopolymères ainsi que leur capacité d'adsorption pour l'élimination des colorants organiques cationiques. Les trois variables étudiées étant les proportions du kaolin, du métakaolin et des cendres volantes en tant que précurseurs aluminosilicatés. Des méthodes statistiques et d'optimisation ont été adoptées pour déterminer la combinaison optimale des trois composants afin de développer des géopolymères optimisés présentant les propriétés recherchées. Les caractéristiques structurales et microstructurales des géopolymères optimisés (GPO et GP<sub>O</sub>) ainsi que de leurs précurseurs constitutifs ont été analysées.

**Mots-clefs :** *Géopolymère, plans d'expériences, optimisation, caractérisation, application.*

### **Abstract**

This thesis aims to optimize the formulation of high-performance geopolymers for construction and water treatment applications, using experimental design methodology.

The first part of the work focused on applying the central composite design to optimize the development of metakaolin-based geopolymers. The objective is firstly the formulation of geopolymers with excellent mechanical performance, and secondly the optimization of geopolymers with good adsorption properties to remove organic dyes from aqueous media. Statistical and optimization results as well as structural and morphological properties of the optimized geopolymers (MKGP5 and MKGP6) are reported and discussed.

The second part of the work concentrated on applying the mixture design to optimize the mechanical properties of geopolymers and their adsorption capacity for the removal of cationic organic dyes. The three variables studied were the proportions of kaolin, metakaolin, and fly ash as aluminosilicate precursors. Statistical and optimization methods have been adopted to define the optimum combination of the three components in order to develop optimized geopolymers with the required properties. The structural and microstructural characteristics of the optimized geopolymers (GPO and GP<sub>O</sub>) and their constituent precursors have been analyzed.

**Key Words :** *Geopolymer, design of experiments, optimization, characterization, application.*