



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Université Echahid HAMMA Lakhdar d'El-Oued
Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des Procédés & Pétrochimie

Spécialité: Génie Chimique

Présenter par:

DJEROUNI Kanza

TAHRINE Amani Farah

SERHANE Khouloud

Thème

Modélisation de l'élimination d'un polluant
par un déchet agricole

Devant le jury composé de:

Dr. BOUGHZAL Abdesslam

Univ. ELOUED

Président

Dr. HACHANI Salaheddine

Univ. ELOUED

Examineur

Dr. LAMI Nassima

Univ. ELOUED

Encadreur

Année universitaire : 2023-2024



REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions Allah Tout-Puissant de nous avoir accordé la capacité et la volonté de mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude envers notre superviseure, la professeur superviseur LAMI Nassima, qui nous a guidés et conseillés. Nous la remercions pour ses orientations et son assistance tout au long de notre recherche, en nous soutenant lors de l'exécution de ce modeste travail.

Nous tenons également à remercier sincèrement les membres du jury mrs: BOUGHZALA et HACCHANIS qui ont accepté de passer en revue notre travail et de l'enrichir de leurs suggestions.

Nous n'oublions pas de remercier dr: OUCIF Khaled et tous les enseignants de la faculté de Technologie pour leur patience et leur dévouement, car ils ont contribué à transmettre leur savoir pour garantir notre formation. Nous les remercions tous pour ce qu'ils sont, ce qu'ils savent et ce qu'ils offrent.

Nous remercions également les membres du laboratoire en particulier madame KAROUJ. R pour leur gentillesse, leur humilité et leur aide.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail





Dédicace

*Je dédie le fruit de mon humble effort
À ceux qui m'ont donné la vie et l'espoir, et qui m'ont appris à gravir
les échelons de la vie avec sagesse et patience .
Pour eux : mon cher père, et ma chère mère
Et ceux qui m'ont aidé au stade de mes recherches: mes frères, sœurs
et ma gentille belle-sœur " Hadjer"
À ceux qui m'ont soutenu et nous travaillons ensemble pour réussir
dans notre carrière scientifique :
Bohnik Roufida, Fahrine Amani Farah, Kalfaoui nadia
Et enfin à tous ceux qui m'ont aidé et ont joué un rôle dans la
réalisation de cette étude
Qu'Allah récompense chacun avec la meilleure récompense dans ce
monde et dans l'au-delà.*

Serhane khouloud



Dédicace

Louange à Dieu qui a facilité les débuts et accompli les fins et nous a fait atteindre nos objectifs.

Le voyage n'a pas été court et la route n'a pas été pavée de facilités, mais je l'ai fait. Et avec tout mon amour, je dédie le fruit de mon succès à celui qui a été mon soutien et mon aide, mon cher père "Khalil", et à celle qui me soulageait des difficultés du chemin avec son sourire et ses prières, ma mère "Houria".

Je dédie mon diplôme à ceux avec qui je partage mes joies et mes peines, mes frères Charef Eddine, Massoud, et Nidal, et à la joie de la maison, Mohamed Raed, et à ma chère sœur Riham.

À celui que Dieu m'a donné comme compagnon de route, "Cussama".

Et à toutes mes amies : Kholoud, Siham, Romaisa, Dounia, Kenza, Ikram, Maryam, Hajar, Aicha.

Et à tous les professeurs du parcours scolaire et à celle qui a été mon guide tout au long de ce voyage, la professeur superviseur "Lami Nasima".

Je dédie mon diplôme à tous ceux que mon cœur a portés mais que ma plume n'a pas nommés.

Tahrine amani farah

Dédicace

*Avec tout mon amour, je dédie ce travail à ma chère mère Nadira,
la femme forte qui m'a donné la vie et m'a élevé. Mes mots ne
peuvent pleinement exprimer ma gratitude et mon amour pour toi.
À mon cher père Abdelhafid, qui me donne confiance et sécurité par
sa présence, et me fait sentir capable de réaliser tant de choses.
Mes parents, merci pour votre présence et vos sacrifices qui m'ont
permis d'arriver là où je suis aujourd'hui. J'espère vous rendre
fiers de moi, et je prie Dieu de vous protéger.
À mes petits frères et sœurs.
À tous les membres de ma famille.
À tous ceux qui m'aiment.*

djerouni kanza

Résumé :

L'objectif de cette étude était de chercher des matériaux naturels pour l'adsorption des colorants textiles. Ce travail vise la valorisation d'un résidu agricole et son application dans l'élimination par adsorption de Bleu de Méthylène (BM) contenus dans l'eau. Ce déchet naturel expérimenté est coques d'arachides qui entrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bon marché, qui peuvent concurrencer les matériaux classiques : charbon, silicagel, alumine etc.

L'étude de l'élimination de bleu de méthylène sur les adsorbants préparés a été effectuée par la méthode de plan d'expérience afin d'étudier plusieurs paramètres tels que: le pH, la concentration et la température. L'analyse des résultats a été effectuée selon le plan de Box Behnken. Le travail a montré que le matériau utilisé, un matériau abondant dans la nature, peut être utilisé en tant qu'un matériau de remplacement pour l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses est donc confirmé. Et l'analyse du plan utilisé pour la modélisation de l'adsorption a montré la fiabilité de ce modèle pour la prédiction des conditions optimales.

Mots clés: Dépollution, adsorption, résidu agricoles, coques d'arachides, colorant, bleu de méthylène.

ملخص:

إن الطلب المتزايد على المازات المستخدمة في تنقية المياه المستعملة أدى إلى ارتفاع ثمنها مما دفع إلى البحث عن مازة أخرى ذات تكلفة أقل وفعالية ملموسة. الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن مواد مازة بديلة عضوية لغرض تثمينها واستعمالها في ادمصاص أزرق الميثيلين المذاب في الماء واخترنا من هذه البقايا قشور الفول السوداني والذي يندرج تحت مجموعة السيليلوزيك المتوفرة وغير المكلفة والتي بإمكانها ان تنافس المازات التقليدية: سيليسكا جال، الألومينا، الفحم ... تمت دراسة إزالة أزرق الميثيلين بطريقة التصميم التجريبي وذلك لدراسة عدة عوامل مثل: الرقم الهيدروجيني والتركيز ودرجة الحرارة وتم تحليل النتائج حسب خطة صندوق بهنكين. وقد أظهر العمل أن المادة المستخدمة، وهي مادة متوفرة بكثرة في الطبيعة، يمكن استخدامها كمادة بديلة لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية، مؤكدة بذلك. وأظهر تحليل الخطة المستخدمة لنمذجة الامتزاز موثوقية هذا النموذج للتنبؤ بالظروف المثلى

الكلمات المفتاحية: تنقية، ادمصاص، بقايا عضوية، قشور الفول السوداني، أزرق الميثيلين.

Remerciement

Dédicaces

Résumé

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....	01
-----------------------------------	-----------

I. POLLUTION PAR LES COLORANTS

I.1. INTRODUCTION.....	03
I.2. LES TYPES DE POLLUTION D'EAU.....	03
I.3. LES SOURCES DE POLLUTION D'EAU.....	04
I.3.1. La pollution domestique.....	04
I.3.2. La pollution industrielle.....	04
I.3.3. La pollution agricole.....	04
I.3.4. La pollution accidentelle.....	04
I.4. LES POLLUANTS D'EAU.....	05
I.4.1. Les polluants biologiques.....	05
I.4.2. Les polluants chimiques.....	05
I.4.3. Les polluants physiques.....	05
I.5. IMPACT DE LA POLLUTION D'EAU.....	05
I.5.1. Les mortalités liées aux altérations de la physico-chimie.....	05
I.5.2. L'eutrophisation des milieux.....	06
I.5.3. Des effets toxiques sur les être vivants.....	06
I.5.4. La contamination microbiologique des êtres vivants.....	06
I.5.5. Les perturbations endocriniennes.....	06
I.6. POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANTS.....	06
I.6.1. Définition.....	07
I.6.2. Les types de colorants.....	07
a. Les colorants naturels.....	07
b. Les colorants synthétiques.....	08

I.6.3.1. Classification des colorants.....	08
I.6.3.1. Classification chimique.....	08
I.6.3.2. Classification tinctoriale.....	10
I.6.4. Toxicité des colorants.....	12
I.6.5. Impact environnemental des effluents textiles	12
I.7. TECHNIQUES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS.....	13

II. ADSORPTION & BIOADSORPTION

I.1. ADSORPTION.....	16
II.1.1. LES TYPES D'ADSORPTION.....	16
II.1.1.1. Adsorption physique.....	16
II.1.1.2. Adsorption chimique.....	16
II.1.2.applications d'adsorption.....	17
II.1.3. Isotherme d'adsorption.....	17
II.1.3.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
II.1.4. Mécanisme d'adsorption.....	19
II.1.5. Cinétique d'adsorption.....	20
II.1.6. Critères de choix d'adsorbants.....	20
I.2. LA BIOADSORPTION.....	21
II.2.1. Définition de la biosorption.....	21
II.2.2. Les biosorbants.....	22
II.2.3. Propriétés des biosorbants.....	22
II.2.3.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique.....	22
II.2.3.2. Propriétés chimiques des biosorbants.....	23
II.2.4. Classification des biosorbants.....	24
II.2.4.1. Biosorbants d'origine aquatique.....	24
II.2.4.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	25

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.1. INTRODUCTION.....	26
III.2. LE BIO ADSORBANT.....	26

III.3. PRÉPARATION DU MATÉRIAU.....	26
III.4. CHIOSE DE COLORANT ÉTUDIÉS.....	28
III.4.1. Utilisation du bleu de méthylène.....	29
III.4.2. Toxicité du bleu de méthylène.....	30
III.5. MATÉRIELS ET PRODUITS.....	30
III.6. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	31
III.6.1. Préparation des solutions.....	31
III.6.2. Préparation des différentes concentrations initiales du BM à partir de la solution mère	31
III.6.3. Processus d'adsorption.....	32
III.6.4. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	32
III.6.5. Calcul du pourcentage d'élimination.....	34
III.6.6. Calcul de la quantité adsorbée.....	34
III.7. MÉTHODE D'ANALYSE.....	35
III.7.1. Spectromètre UV visible.....	35
III.7.1.1. Loi de Beer-Lambert.....	35
III.7.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale.....	36
III.7.1.3. Courbe d'étalonnage.....	36
III.8. Méthodologie des plans d'expérience.....	37
III.8.1. Plan de surface de réponse (Box-Behnken).....	38

IV. RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION PAR BOX BEHNKEN

IV.1. RESULTATS DE CARACTÉRISATION DE COQUES D'ARACHIDE.....	40
IV.1.1. Spectre (IRTF) du matériau brut.....	40
IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
IV.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
IV.2. OPTIMISATION DES FACTEURS INFLUENTS ET MODELISATION DU RENDEMENT D'ÉLIMINATION DU BLEU DE METHYLENE.....	43
IV.2.1. Réponse expérimentale.....	43
IV.2.2. Domaine expérimental étudié.....	44
IV.2.3. Modèle final et analyses statistiques.....	44
a) Résultats expérimentaux obtenus.....	44
b) Analyse statistiques des résultats expérimentaux.....	45

c) Le diagramme des valeurs résiduelles.....	47
CONCLUSION GENERALE.....	53

N° de figure	Titre	Page
I.1	Les dangers potentiels liés aux rejets de l'industrie textile.....	13
II.1	Classification des isothermes d'adsorption.....	18
III.1	Coques d'Arachide.....	26
III.2	Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de préparation du matériau.....	27
III.3	Lavage des coques d'arachide.....	28
III.4	Solution mère du bleu de méthylène.....	32
III.5	Solutions préparées avec la solution mère de bleu de méthylène.....	32
III.6	Agitateur plaque chauffant.....	33
III.7	pHmètre.....	34
III.8	Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.....	35
III.9	Loi de Beer-Lambert.....	36
III.10	Courbe d'étalonnage de BM.....	37
IV.1	Spectre IR de matériau brut.....	40
IV.2	Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau brut.....	41
IV.3	Image MEB du matériau brut.....	42
IV.4	Spectre EDS de l'échantillon brut.....	43
IV.5	Graphique des valeurs résiduelles.....	47
IV.6	Diagramme des effets principaux.....	48
IV.7	Diagramme des interactions.....	49
IV.8	les diagrammes de surfaces et contours : (a) de % vs T, pH, (b) de % vs pH, C, (c) de % vs T, C.....	51
IV.9	Détermination des valeurs optimales.....	52

N° du tableau	Titre	Page
I.1	Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines.....	03
I.2	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	07
I.3	Classification chimique des colorants.....	09
I.4	Classification tinctoriale des colorants.....	11
I.5	Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques dedépollution des effluents textiles.....	13
II.1	La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption Chimique.....	17
II.2	Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g-1).....	23
II.3	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	24
III.1	regroupe principales propriétés du bleu de méthylène.....	29
III.2	Les produits utilisés dans ce travail Matrice d'expérience donnée par le plan Box-Behnken.....	31
IV.1	Domaine d'étude du plan Box-Behnken.....	44
IV.2	Matrice d'expérience du plan Box-Behnken.....	44
IV.2	Résultats de test de signification du plan Box-Behnken.....	46
IV.3	Essais de validation dans des conditions idéales: (pH= 5,6768, CBM= 10 mg/L, T= 34,9495°C).....	52

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quelque soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. [1]

Plusieurs industries telles que textiles, papiers, pharmaceutiques, alimentaires et plastiques utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Au cours du processus de teinture, une grande quantité d'eau est consommée [2] et 10-15% de ces colorants sont perdus dans les effluents. En conséquence, un grand volume d'effluents chargés en colorants est généré et rejeté dans l'environnement. Il est très important d'éliminer les colorants des effluents car leurs présences posent de graves problèmes à de nombreuses formes de vie. Il existe plusieurs méthodes pour traiter les effluents chargés des colorants incluant méthodes physiques, chimiques, électrochimiques ainsi que biologiques. [3]

Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter mais l'adsorption est une technique couramment employée. Cette technique semble être bien adaptée à l'industrie à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques. Le principe de traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. [4]

Récemment, des matériaux naturels, des biosorbants et des déchets provenant de l'industrie et de l'agriculture, considérés comme des adsorbants à faible coût, ont été proposés par plusieurs chercheurs pour l'élimination des colorants des effluents industriels. Cependant, dans la plupart des cas, ils sont modifiés en utilisant différents traitements physiques et/ou chimiques qui améliorent les performances d'adsorption mais introduisent de nouveaux coûts. Pour cela l'utilisation de ces matériaux (à faible coût) à l'état naturel détermine des économies significatives dans le coût d'acquisition d'adsorbants qui représente l'un des coûts le plus important pour le procédé d'adsorption. [5]

Notre étude est basée sur l'utilisation d'un déchet agricole des Coques d'arachides (CAr) sous sa forme naturelle pour l'élimination de Bleu de Méthylène (BM).

En effet, l'Algérie, plus précisément la wilaya d'ELOUED, produit environ 12400 tonnes par an (dans l'année 2021) d'arachides,(6) cette production génère une quantité importante de déchet solide, dénommé le coque d'arachides. L'utilisation de ce dernier en tant qu'adsorbant à faible coût est donc avantageuse non seulement pour l'élimination des colorants (traitement des eaux usées) mais aussi pour réduire le problème d'élimination des déchets solides.

Pour une exploitation en profondeur de ce nouvel adsorbant, l'étape la plus importante consiste à évaluer sa capacité d'adsorption, dans des conditions expérimentales analogues à celles des effluents industriels chargés en colorants. En effet, ce paramètre définit les limites thermodynamiques pour l'application d'un adsorbant donné, son potentiel et son efficacité. La capacité d'adsorption dépend du pH de la solution, de la concentration initiale en colorant et de la température. Pour cela l'étude est menée avec l'optimisation des paramètres expérimentaux par méthodologie des plans d'expériences.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail commence par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé, suivie par :

- ✦ Le premier chapitre qui rassemble des généralités sur la pollution et les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants.
- ✦ Le deuxième chapitre parle de l'adsorption et la biosorption par des déchets agricoles et leurs applications dans le domaine de l'élimination des colorants.
- ✦ Dans le troisième chapitre, nous présenterons tout d'abord la description du mode de préparation de l'adsorbant à base de déchet agricole ensuite sa caractérisation physico-chimique et spectroscopique et la méthode de plan d'expériences appliquée pour modéliser l'adsorption.
- ✦ L'étude de la fiabilité du modèle étudié pour la modélisation et l'optimisation de l'adsorption fera l'objet du quatrième chapitre.
- ✦ Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

- [1] Hammami, S., Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [2] Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraju N., Review Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 629–641.
- [3] Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresource Technology 97 (2006) 1061–1085.
- [4] TAYAR chafia, Synthèse et caractérisation des matériaux naturels et mésoporeux : Application à l'élimination des micropolluants, Thèse doctorat université ferhat abbas setif-1, 2016.
- [5] TOUMI Khadra-Hanane, Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques: Etude expérimentale et modélisation. Thèse doctorat université ferhat abbas setif-1, 2020.
- [6] <https://www.aps.dz/regions/133512-el-oued-enregistre-une-production-de-124-000-qx-d-arachides#:~:text=La%20culture%20d'arachides%20est,a%2Dt%2Dil%20ajout%C3%A9>. Consulté le 26/05/2024.

CHAPITRE I

Pollution par les Colorants

I. POLLUTION PAR LES COLORANTS

I.1. INTRODUCTION

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, à travers effets directs ou indirects altérants les critères de réparation des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. [1]

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur terre. Elle est composée d'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et d'eau souterraine [2]. La pollution d'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [3], la pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavage et nettoyages divers, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour fournir les aliments et biens dont nous avons besoin. [4]

I.2. LES TYPES DE POLLUTION D'EAU

Le tableau suivant regroupe la majorité des types de pollution existants

Tableau (I.1) : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines. [5]

<i>Type de pollution</i>	<i>Nature</i>	<i>source ou agent causal</i>
<i>Pollution thermique</i>	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
<i>Pollution radioactive</i>	Radio-isotopes	Installations nucléaires
<i>Pollution mécanique</i>	Matières en suspension	Eaux résiduaires industrielles
<i>Fertilisants</i>	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
<i>Métaux et métalloïdes</i>	Mercure, cadmium, plomb...	Industries, agriculture
<i>Pesticides</i>	Insecticides, herbicides	Agriculture, industries
<i>Organochlorés</i>	PCB, solvants	Industries
<i>Composés organiques de synthèse</i>	Nombreuses molécules	Industries

<i>Détergents</i>	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
<i>Hydrocarbures</i>	Pétroles et dérivés	Industrie pétrolière, transports
<i>Biologique : Matières fermentescibles</i>	Glucides, lipides, protéines	Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaire
<i>Pollution microbiologique</i>	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevages
<i>Espèces invasives</i>	Espèces végétales, espèces animales, OGM	Jardins botaniques, laboratoires de recherche

I.3. LES SOURCES DE POLLUTION D'EAU

Il existe des sources naturelles de contamination des eaux, tels que les ressorts des poisons, les coulées de pétroles, l'érosion et la sédimentation mais la plupart des discussions sur la pollution d'eau se rapportent aux changements d'origine humaine qui affectent la qualité de l'eau ou son utilisation. [6]

I.3.1. La pollution domestique

Effluents (rejets d'eaux usées), germes fécaux, des sels minéraux, détergents [7], elle provient des utilisations d'eau par les habitants. On distingue les eaux vannes et les eaux ménagères. [8]

I.3.2. La pollution industrielle

Usines, micropolluants organique et minéraux, matières radioactive [7], la pollution générée par les rejets industriels varie suivant le type d'activité industrielle. Les eaux d'une industrie agro-alimentaire véhiculent essentiellement des déchets organiques. [8]

I.3.3. La pollution agricole

Fermes ou des cultures, fortes teneurs en sels minéraux NPK, pesticides, [7] la concentration des élevages peut entraîner un excédent de déjections animales par rapport à la capacité d'adsorption de terres agricoles. [8]

I.3.4. La pollution accidentelle

Ses origines sont multiples. Certains déversements de produit polluants sont dus à des accidents (camions citernes, bacs endommagés, fuites sur canalisations...). [8]

I.4. LES POLLUANTS D'EAU

Les principaux polluants d'eau sont :

I.4.1. Les polluants biologiques

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète, les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable, par conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminé par des microbes pathogène.

Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale. [9]

I.4.2. Les polluants chimiques

Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers des substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont toxiques et persistants. [10] Cependant, les contaminants les plus nuisibles à la santé sont les produits chimiques d'origines naturelles qui se trouvent dans les eaux souterraines. [11]

I.4.3. Les polluants physiques

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension [12], est résulte de l'entraînement en suspension d'éléments minéraux menus : sable fin, limons, argiles, lors de pluies violents ou de crues abondantes. [13] Elle peut englober également plusieurs autre aspects : couleur, transparence, ph....[14]

I.5. IMPACT DE LA POLLUTION D'EAU

Les conséquences de la pollution des milieux aquatiques sont multiples. Elles conduisent à des mortalités massives d'espèces, mais elles ont aussi des effets moins visibles, une eutrophisation des milieux, des effets toxiques à plus ou moins long terme, des maladies ou des perturbations endocriniennes.

I.5.1. Les mortalités liées aux altérations de la physico-chimie

Les altérations physico-chimiques sont des modifications des milieux, comme la salinité, l'acidité ou la température de l'eau.

I.5.2. L'eutrophisation des milieux

L'eutrophisation est l'ensemble des symptômes que présenter un écosystème aquatique à la suite d'un apport excessif de nutriments en particulier le phosphore et l'azote d'origine humaine (en savoir plus sur l'azote et le phosphate).

I.5.3. Des effets toxiques sur les être vivants

À partir d'une certaine dose, les substances polluantes ont un effet toxique sur les être vivants. Cela signifie que, lorsqu'elles pénètrent dans l'organisme (essentiellement par ingestion, mais parfois par respiration), elles sont néfastes à sa survie ou sa santé. Une distinction est faite entre la toxicité aiguë et la toxicité chronique.

I.5.4. La contamination microbiologique des êtres vivants

Une contamination microbiologique correspond à la présence de bactéries, de parasites ou de virus pathogènes dans l'eau, c'est-à-dire capables de provoquer des maladies. Essentiellement d'origine fécale, leur présence dans l'eau est principalement liée au rejet d'eaux usées insuffisamment épurées dans le milieu.

I.5.5. Les perturbations endocriniennes

Certaines substances sont capables d'interagir avec le système hormonal, en particulier les fonctions reproductrices ou le métabolisme. En effet, leur structure moléculaire est suffisamment proche de certaines hormones naturelles - la testostérone par exemple - pour perturber le fonctionnement naturel du système hormonal. [15]

I.6. POLLUTION DES EAUX PAR LES COLORANTS

Aux divers stades de la fabrication, l'industrie textile demande de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants [16] :

- ✗ Adoucissement ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. L'adoucissement est souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres.
- ✗ Traitement des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- ✗ Déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions).

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du Procédé industriel de coloration [17]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement (persistance, Bioaccumulation) En raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [18].

I.6.1. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau suivant présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. [19].

Tableau (I.2) : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [20].

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.6.2. Les types de colorants

a. Les colorants naturels

Ce sont des substances qui proviennent des plantes et des fibres animales. Les colorants naturels sont utilisés depuis l'Antiquité tel que l'indigo. L'avantage des colorants naturels est que leur utilisation les rend moins dangereux, mais leur inconvénients sont principalement moins économiques, car leur production est chère, et leur approvisionnement limité [10, 11].

b. Les colorants synthétiques

Ils représentent la grande majorité des colorants utilisés dans l'industrie avec des formules chimiques très différentes. L'avantage des produits synthétiques réside dans la plus grande stabilité et donc fiabilité mais aussi leur faible coût par rapport aux colorants naturels. De plus, ils permettent de mettre en évidence de nouvelles inventions et couleurs, mais leur inconvénient est que la plupart des colorants synthétiques sont des colorants azoïques, ce qui est une cause possible de cancer chez l'homme. Il convient de noter que ce n'est pas parce que le produit est naturel, qu'il est donc inoffensif. L'extraction de colorants à partir des produits naturels laissera des impuretés, ces impuretés doivent également être prises en compte, c'est pourquoi les colorants naturels doivent aussi faire l'objet de recherches toxicologiques et cliniques [10.12].

I.6.3. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, produits alimentaires, papier, etc.).

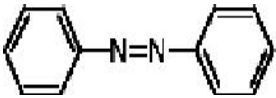
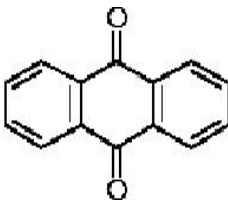
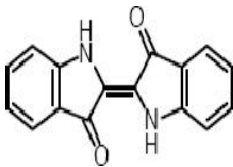
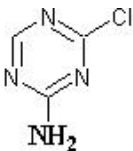
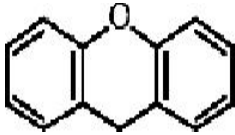
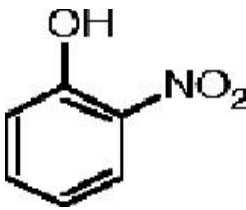
I.6.3.1. Classification chimique

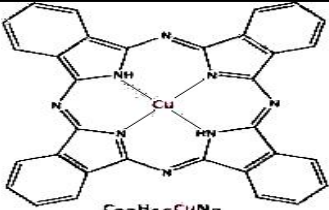
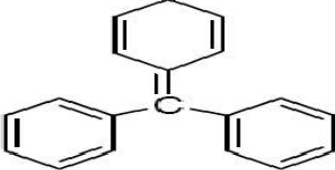
Le système le plus approprié pour la classification des colorants est la structure chimique, ce qui présente de nombreux avantages.

Tout d'abord, il identifie facilement les colorants comme appartenant à un groupe qui possède des propriétés caractéristiques, par exemple, les colorants azoïques (forts) et les colorants anthraquinoniques (faibles, chers).

Deuxièmement, il y a un nombre gérable de groupes de produits chimiques (environ une douzaine). Plus important encore, il s'agit de la classification la plus utilisée à la fois par le chimiste des colorants synthétiques et par le technologue en colorants. Ainsi, les chimistes et les technologues peuvent facilement identifier des phrases telles que jaune azoïque, rouge anthraquinone et bleu de phtalocyanine [13].

Tableau (I.3) : Classification chimique des colorants

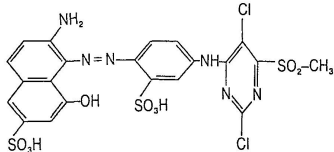
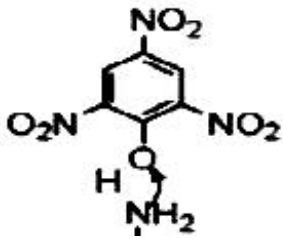
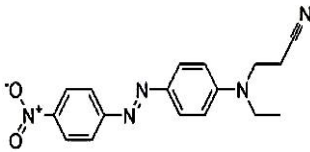
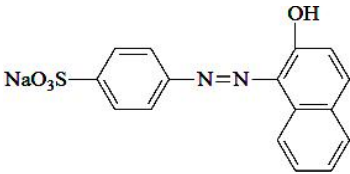
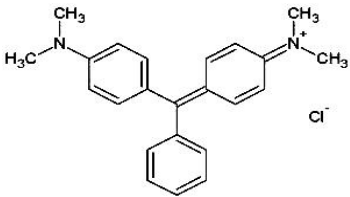
Colorant	Caractéristiques et propriétés Générales	Structures
Azoïques	-Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les mono azoïque, diazoïque, tri azoïques, ect -Toxiques, cancérogènes et récalcitrant au traitement biologique. -Constituent 50% de la production mondiale des colorants. -Se répartissent en colorants acides, basiques, directs être actifs solubles dans l'eau, dispersés....ect	
Anthraquinoniques	-Les plus importants après les colorants azoïques. -Forme générale dérive de l'anthracène. -Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino. -Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge. -Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise. - Teinture de textile	
Indigoïdes	-Forme générale dérivée de l'indigo. -Résistance remarquable aux traitements de lavage. -Faible solidité à la lumière	
Thiazines	-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.	 Monochlorotriazine
Xanthines	-Intense fluorescence. -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines	
Nitrés et nitrosés	-Présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur(hydroxyle ou groupes aminés). -Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.	

Phthalocyanines	-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. -Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles	 $C_{32}H_{16}CuN_8$ Phthalocyanine de cuivre
Polyméthinique	-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. -Faible résistance à la lumière - bonnesensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines).	

I.6.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [14]

Tableau (I.4) : Classification tinctoriale des colorants

Colorant	Caractéristiques et propriétés Générales	Structures
Réactifs	-Dernière classe de colorant apparue sur le marché ; -Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine.	
Directs	-Caractères anioniques ; -Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres ; -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.	
Dispersés	-Non-ioniques, insolubles dans l'eau ; -Donnent des couleurs stables -Essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide.	
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).	
Bases ou Cationiques	-sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. -Les liaisons sont caractérisées par une grande vivacité des teintes.	

développés ou azoïques insolubles	-formés directement sur la fibre. - Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores . -les fibres sont traitées avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.	sel diazonium aryl β-naphthol H_2SO_4 NaNO_2 Para red formé dans la fibre
à mordants	-contiennent un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec des sels métalliques(le mordant). -Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide.	H_2O Cr^{3+} OH_2 HO OH
Cuves	- insolubles dans l'eau et se transforment, par réduction en milieu alcalin. -bonne résistance aux agents de dégradation. -utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim.	Leucoindigo (soluble) Na^+ H O^-Na^+ indigo (insoluble)
Dispersés	- très peu solubles dans l'eau -appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. —se diffuser dans les fibres synthétiques puis se fixe à haute température.	SO_3Na Me SO_3Na OMe

I.6.4. Toxicité des colorants

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé ou la survie chez toute forme de vie (animale telle qu'un être humain, végétale, fongique, bactérienne), qu'il s'agisse de la vitalité de l'entité ou d'une de ses parties (ex. : foie, rein, poumon, cœur, chez l'animal) [21].

La toxicité dépend de la structure atomique ou moléculaire du composé, et donc de son interaction avec la matière vivante [22]. La toxicité peut se manifester de deux façons:

- ▲ Directement au niveau d'une espèce : on distingue alors : la toxicité aiguë, la toxicité subaiguë, (absorption chronique pendant plusieurs mois) et la toxicité chronique ou à long terme.
- ▲ Par accumulation tout au long d'une chaîne alimentaire (bioaccumulation) [23]

I.6.5. Impact environnemental des effluents textiles

Les colorants rejetés par les industries textiles, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent une nuisance visuelle dans les eaux contaminées contribuant ainsi aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger certain pour l'homme et les écosystèmes. Ces dangers sont mis en évidence dans la figure ci-dessous.

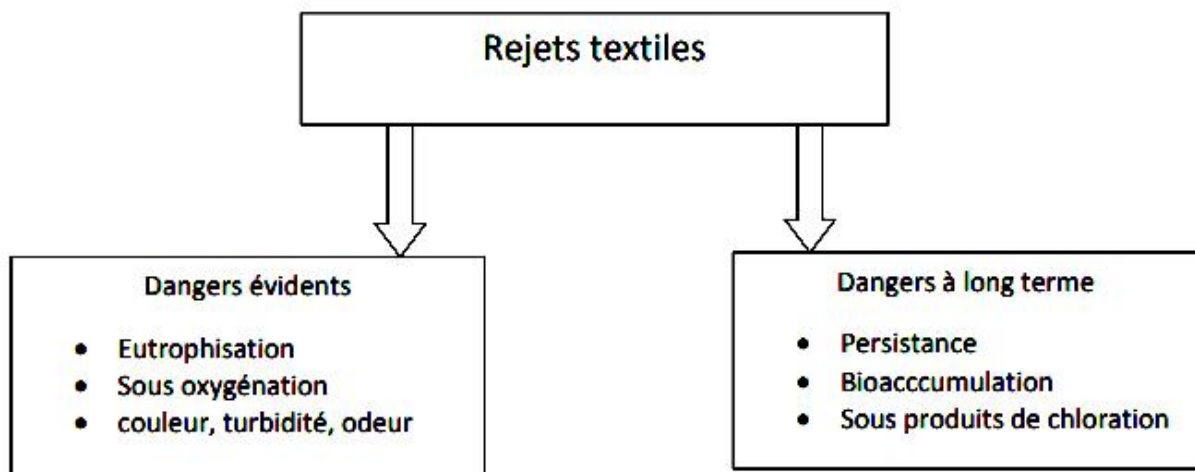


Figure (I.1) : Les dangers potentiels liés aux rejets de l'industrie textile

I.7. TECHNIQUES D'ÉLIMINATION DES COLORANTS

Les procédés utilisés par les stations de traitement des eaux usées sont mal et parfois pas du tout adaptés à l'élimination des colorants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

Le Tableau ci-après présente les principaux avantages et inconvénients des procédés classiques de traitement des colorants organiques.

Tableau (I.5) : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles [24]

Technologie	Avantages	Inconvénients
Coagulation/floculation	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaire -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur membranes	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide de membranes -Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coûts de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse -Sélectif -Formation de boue
Echange d'ions	-Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	-Nécessité de régénérer la résine. -Coût des solvants de régénération élevé
Electrochimie	-Élimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants	-Coût énergétique élevé
Photochimie	-Élimination des colorants, sans production de boue	-Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits
Procédés biologique (Aérobie)	-Approprié aux colorants insolubles	-Spécifique à certains -Décoloration variable -Grande quantités de boues générées -Besoins énergétique important
Procédés biologique (Anaérobie)	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane comme source d'énergie sur site.	-Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés

La technique d'adsorption présente un réel intérêt dans le traitement des eaux chargées en colorants en raison du coût relativement faible, de la simplicité de conception, de la facilité d'utilisation et de la flexibilité remarquable pour une charge polluante élevée associée à une bonne efficacité. En outre, elle peut éliminer ou minimiser les différents types de polluants organiques.

Cette technique permet de fixer les molécules de colorants sur un solide, ce qui est considéré comme un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, puisque les

molécules ne sont pas détruites. Ce type de traitement nécessite de ce fait des traitements ultérieurs qui reposent sur la dégradation et la destruction des molécules de colorants et par conséquent la résolution du problème lié à l'élimination complète du polluant de l'environnement. [25]

Actuellement, une multitude d'adsorbants de différentes natures ont été proposés pour l'élimination des colorants à partir de l'eau usée et les plus couramment utilisés sont les charbons actifs commerciaux qui sont relativement chers et par conséquent sont peu accessibles à grande échelle.

Récemment, des matériaux naturels, des biosorbants, des déchets provenant de l'industrie et de l'agriculture, considérés comme des adsorbants à faible coût, ont été proposés pour être utilisés à grande échelle.

Le procédé d'adsorption et la biosorption seront détaillés dans le prochain chapitre.

- [1] The Enviromental Polltion Planet Science Advisory Committee, 1965.
- [2] Jeng. H. Encyclopedia Of Cancer And Society. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc. 2: 695-697. (2007)
- [3] Nsikak, Benson G. Encyclopedia Of Global Warming And Climate Change .Ed. S. Philander. Vol 3. Thousand Oaks. Ca : Sage publications Inc 3 :813-817. (2008).
- [4] Aide. Association Intercommunale Pour Le Demergement Et l'épuration Des Communes De La Province De Liege .Pollution Des Eaux.
- [5] Cnningham. W.P. Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, And William Freedman. Vol2.3RD Ed Farmington Hills.Mi :Gale. 2 :1480-1482.(2003)
- [6] Tehami.S, Cours de Toxicologie 5ème Année Pharmacie, Université Constantine3-(2020-2021)
- [7] Dr.Belabed-Lediri.H. Cours D'environnement 1^{ère} Année Tronc Commun Des Science De La Matière.
- [8] Trevor J.T. Et Saier Jr M.H. Regulation Of Pollution.Water Air Soil Pollution. (2007).
- [9]Anonyme.Dictionary Of Public Health.Oxford University Press.Ed.John M.Last.Oxford Reference Online. (2007).
- [10] Roberts S. M. Munson John W.Lowney Yvette W .Et Ruby Michael V, (2007). Relative Oral Bioavailability Of Arsenic From Contaminated Soils Measured In The Cynomolgus Monkey. Toxicological Sciences. 95(1) : 281-288.
- [11] Boyd C.E (1970).Chemecal Analyse Of Some Vascular Aquaic Plants P.50.
- [12] Chartier, Marcel-M.Chartier.« Les Types De Pollution De L'eau (1).»Norois. Secetaire De La Commission D'hydrologie Continentale Membre Du Comite National Francais.Avril-Juin 1974.
- [13] Koller Emilian, .(2004).Trainement Des Pollutions Industrielles,Dunod,Paris.P23.
- [14] «Les Impacts De La Pollution De L'eau» Site Eau France.
- [15] Degrémont Memento, « Technique de l'eau », huitième édition, Degrémont, France, 1978.
- [16] Velmurugan.P, Rathina Kumar.V, Dhinakaran. G,«Élimination des colorants d'une solution aqueuse a' l'aide d'un adsorbant a' faibl coût.», Int. J.Environ.SCi. vol. 1, (2011), pp. 1492-1503. 134.

- [17] Yuzhu.F, Viraraghavan.T.«Fungal decolorization of dye wastewaters: a review» Bioresour. Technol.vol. 79, (2001), pp. 251- 262.
- [18] Guivarch. E. Z, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [19] BENAÏSSA. A, « Étude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », thèse doctorat, université Mentouri Constantine, (2011).
- [20] Scharff, Jean-pierre, Robert perrin. chimie industrielle. 1997, p 16.
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Toxicit%C3%A9> consulté le 22/05/2024.
- [22] Hunger Klaus, Industrial Dyes: Production, properties, applications: Wiley-VCH, 2003.
- [23] GOUARIR. B, « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimique, en milieu aqueux», Diplome de Magister, université constantine 1, Faculté des sciences exactes, Département de chimie, (2015).
- [24] Oubagha. N,« Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par les matériaux naturels et synthétique»,Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri – Tizi-Ouzou, (2011).
- [25] Toumi, Khadra-Hanane.«Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques», Etude expérimentale et modélisation, Thèse doctorat, université ferhat abbas setif-1, (2020).

CHAPITRE II

Adsorption & Bioadsorption

II. ADSORPTION & BIOADSORPTION

II.1. ADSORPTION

L'historique de l'adsorption remonte à plusieurs siècles, mais elle a été étudiée de manière plus approfondie au cours des dernières décennies avec le développement de techniques et de théories plus avancées [1]. L'adsorption est un phénomène physique qui se produit lorsque des molécules d'une substance (appelée adsorbat) se lient à la surface d'un matériau solide ou liquide [2]. Et est un processus de surface qui conduit au transfert d'une molécule d'une phase fluide à une surface solide. [3]

L'importance de l'adsorption réside dans, Bien que l'adsorption soit une technologie ancienne, elle est si importante qu'aucune industrie ne peut aujourd'hui s'en passer dans ses utilisations. Elle est utilisée dans les industries pétrolières, les industries des colorants, les industries alimentaires telles que les huiles et les produits laitiers, et d'autres industries qui ne peuvent être énumérées ici [4], il joue également un rôle fondamental en écologie puisqu'il régule les échanges entre la géosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère, et déclenche d'autres processus comme les échanges d'ions et les processus enzymatiques. [5]

II.1.1. LES TYPES D'ADSORPTION

II.1.1.1. Adsorption physique

Nommée aussi « *physisorption* ». C'est une adsorption faisant intervenir des forces intermoléculaires entre les espèces chimiques adsorbat-adsorbant, sans formation de liaisons chimiques covalentes, ioniques ou métalliques. Il s'agit d'un type d'adsorption dans lequel l'adsorbat est lié à la surface uniquement par les forces de Van der Waals (faibles forces intermoléculaires).

II.1.1.2. Adsorption chimique

Ou « *Chimisorption* ». C'est une adsorption faisant intervenir des liaisons chimiques covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbat-adsorbant. [6] Autrement dit, C'est un type d'adsorption qui se produit par la fixation d'une molécule à une surface en formant une liaison chimique [7]

Tableau (II.1) : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .[8]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waal	Liaison chimique
	Relativement faible comparé	Plus élevée que la
Température de processus	à la température d'ébullition de l'adsorbat	température d'ébullition de l'adsorba
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Types de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

II.1.2. APPLICATIONS D'ADSORPTION

L'adsorption peut être utilisée également pour des applications autres que la séparation, telles que les machines thermiques, le piégeage ou le stockage de gaz, qui sont basées uniquement sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective [9]

- ♦ Fabrication pharmaceutique.
- ♦ Clarification du sucre.
- ♦ Catalyse hétérogène.
- ♦ Conservation de l'eau.
- ♦ Production et conservation sous vide poussé. [10]

II.1.3. ISOTHERME D'ADSORPTION

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère [11]. Il exprime pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la

concentration ou pression partielle de la phase gazeuse. Il existe différents profils d'isothermes [12]

II.1.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'adsorption peut être décrite par quatre types généraux d'isotherme S, L, H et C (Figure I.1)

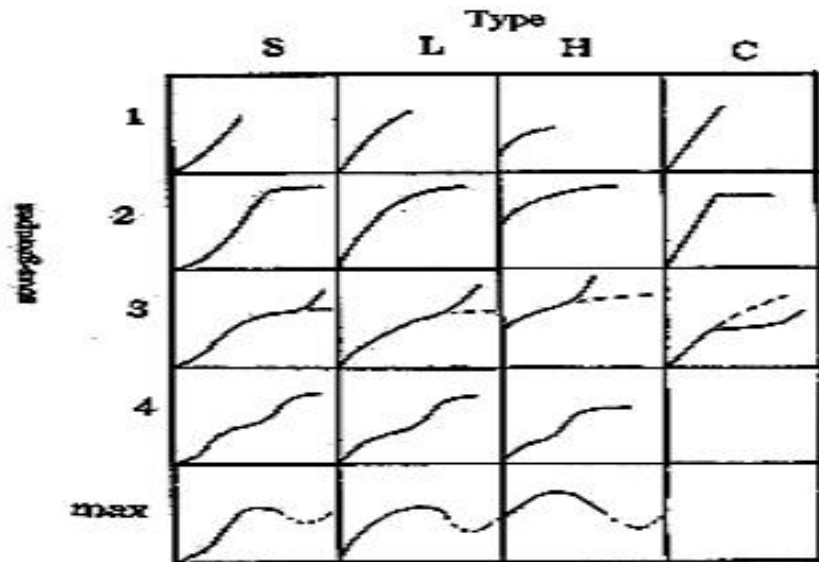


Figure (II.1): Classification des isothermes d'adsorption.[13]

Les isothermes de type S indiquent qu'aux faibles concentrations la surface a une faible affinité pour l'adsorbat, qui augmente à des concentrations plus élevées.

Les isothermes de type L sont caractérisées par une forte affinité adsorbat-adsorbant à des faibles concentrations, qui diminue ensuite à mesure que la concentration augmente en raison de la diminution des sites libres d'adsorption. Les isothermes de type H (haute affinité) indiquent des fortes interactions adsorbat-adsorbant telles que des complexes de la sphère interne.

Les isothermes de type C présentent un mécanisme de partition par lequel des ions ou des molécules sont repartis ou partitionnés entre la phase interfaciale et la solution sans aucune liaison spécifique adsorbat-adsorbant.

Les isothermes les plus courantes sont de type L ou H et sont généralement modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. [14]

A. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 [15] mis en équation Irving Langmuir.

$$\theta = \frac{K_{eq} P_A}{1 + K_{eq} P_A}$$

K_{eq} : est une constante caractéristique de l'interaction entre A et la surface

Le modèle de Langmuir met en équation l'équilibre entre l'adsorption et la désorption de molécules A pour calculer la proportion de sites occupés. [16]

B. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation d'adsorption établie empiriquement par Herbert Freundlich en 1909. Elle est développée pour l'adsorption de gaz sur adsorbant solide, elle peut être appliquée à une adsorption en solution. [17]

L'isotherme de Freundlich, tout comme son nom l'indique, est valide pour une température fixée. Elle établit qu'à l'équilibre chimique :

$$\frac{m_A}{m_B} = K_f \times p^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

m_A : La masse de particules adsorbée

m_B : La masse d'adsorbant introduite dans le milieu

K_f : La constante de Freundlich, caractéristique du milieu – elle dépend de l'adsorbant, l'adsorbant et la température

p : La pression partielle en adsorbant à l'extérieur de l'adsorbant.

n : Un entier naturel en théorie, un réel en pratique. [18]

II.1.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes [19]

Le soluté va passer par ces étapes avant son adsorption :

- ❖ Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide vers la surface de l'adsorbant.
- ❖ Diffusion extra-granulaire de la matière.
- ❖ Transfert intra-granulaire de la matière.
- ❖ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. [20]

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser au phénomène se produisant à l'échelle moléculaire, est un aux mécanismes d'adsorption. Deux types de liaisons adsorbant :

- ✦ Liaisons de fortes énergies ($>80 \text{ KJ.mol}^{-1}$)

- ♦ Liaisons de faibles énergies ($<80 \text{ KJ.mol}^{-1}$)

Il existe quatre mécanismes principaux sur la base de ces liaisons [21] :

- **L'adsorption par liaisons ionique ou échange d'ions** : Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant.
- **L'adsorption par liaisons hydrogène** : Présente à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénés, hydroxyles...).
- **L'adsorption par les forces de Van der Waals** : Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance.
- **La rétention hydrophobe** : Deux approches peuvent être distinguées :
 1. Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe Independent du pH. [22]
 2. D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. [23]

II.1.5. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est un paramètre essentiel dans certains procédés, elle étudie la vitesse à laquelle les espèces adsorbées sont fixées à la surface d'un matériau .Elle dépend de divers facteurs tels que la nature du matériau adsorbant, la concentration des espèces en solution et les conditions environnementales telles que la température et la pression. Les modèles cinétiques sont utilisés pour décrire et réduire ces processus, notamment les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, et d'intra-particule. Ces modèles permettent de comprendre et de quantifier la dynamique de l'adsorption dans une variété de systèmes, allant des applications industrielles à la purification d'eau.

II.1.6. Critères de choix d'adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).[24, 25, 26] En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- ✓ Etre bon marché et facilement disponible ;
- ✓ Posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de porosité et de surface spécifique ;
- ✓ Etre modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- ✓ Présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants → tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- ✓ Présenter des sélectivités importantes ; →
- ✓ Etre efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la → solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- ✓ Etre facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques [25]. De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre.

II.2. LA BIOSORPTION

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. En effet, de nombreux travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques. [27]

II.2.1. Définition de la biosorption

La bio sorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants qui sont généralement coûteuses. En effet, la bio

sorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles.

Le terme général « Bio sorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs. [28]

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. [29]

II.2.2. Les biosorbants

De nombreux exemples de biosorbants de natures diverses sont rapportés dans la littérature relative au domaine de la biosorption. De nature végétale, fongique, algale ou minérale, les biosorbants ont des capacités de rétention très variées comprises entre 4,00 mg.g⁻¹ (adsorption du cuivre par la bentonite) et 455,7mg.g⁻¹(adsorption du zinc par la Coquille d'Anacarde). Il est cependant délicat de comparer ces données en l'état car les conditions opératoires sont très variables.

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale C_x(H₂O)_y. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des Noix et d'arachides...exc. [21, 28]

II.2.3. Propriétés des biosorbants

II.2.3.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés respectivement en m².g⁻¹ et en cm³.g⁻¹.

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N_2) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K.

II.2.3.2. Propriétés chimiques des biosorbants

- Composition élémentaire d'échantillons de quelques biosorbants agro-industriels montre que les principaux éléments constitutifs de ces biosorbants sont le carbone et l'oxygène à grand pourcentage ensuite l'hydrogène et l'azote. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des biosorbants.
- le Tableau suivant montre que les biosorbants natifs présentent des groupements fonctionnels de surface. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important. La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique.[30]

Tableau (II.2) : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g^{-1}).[27]

Biosorbant	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	pH
<i>Enveloppe de blé</i>	0.146	0.020	0.842	-	1.008	0.00	6.1
<i>Enveloppe de riz</i>	0.166	0.076	1.212	-	1.454	0.00	6.0
<i>Pulpe de betterave</i>	0.246	0.220	0.109	-	0.575	-	5.5
<i>Coquille de lentille</i>	0,434	0,051	0.589	-	1.071	0.00	5,0

- La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le Tableau suivant, regroupent majoritairement les résultats issus des travaux, menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [31,32,33] la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes[32]. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Tableau (II.3) : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.[27]

Biosorbant	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
<i>Coque d'arachide</i>	45.3	8.1	32.8
<i>Coque de noisette</i>	38.6	11.2	28.6
<i>Enveloppe de riz</i>	13.0	7.2	43.0
<i>Coque de coton</i>	48.7	18.5	22.3
<i>Epi de maïs</i>	38.4	40.7	9.1
<i>Coque de soja</i>	67.6	13.7	4.9
<i>Coque d'amande</i>	40.5	19.7	27.2
<i>Coque de noix noire</i>	54.0	14.4	28.5
<i>Pulpe de betterave</i>	22-24	-	2.0
<i>Ecorce de pin</i>	29.2	1.1	54.8
<i>Fibre de jute</i>	58-62	20-22	12-15
<i>Fibre de noix de coco</i>	64	-	22
<i>Tronc de Papaye</i>	34.1	-	37.33
<i>Racine de vétiver (Haïti)</i>	21.54	20.09	33.07

II.2.4. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

II.2.4.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [28].

II.2.4.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Cessant des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle [28].

- [1] Pierre Larousse, dictionnaire Larousse, langue français, L'adsorption n.f. (1817-1875)
- [2] Guillaume Josse, Futura Science : Adsorption : qu'est-ce que c'est ? , Le 2 mars 2024
- [3] Ian D. Robb, in Comprehensive Polymer Science and Supplements, 1989. Science direct .fr
- [4] Shaw, D.J., Introduction to colloid and surface chemistry. 1980: Butterworths. Uokerbala education.iq
- [5] Y. Artioli, Adsorption. Science direct, in Encyclopedia of Ecology, 2008.
- [6] Medekhel .A, Master Academique, Génie chimique, université de Bejaia Promotion (2018).
- [7] Manara university. Manar education, Retrieved July 10, 2024.from <http://Manar.education.sy>.2024
- [8] Toppr from byju's. Aakash byju's, JEE , IIT JEE study Material. Adsorption. Resources: Worksheets, CAT college predictor, Dssl, BYJU'S answer.2024
- [9] Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO Adsorption - Aspects théoriques, Tachnique-ingenieur.fr(Adsorption). validé le 14 sept. 2020
- [10] Auteurs :-liam Ming sun : docteur de l'université pierre et marie curie.Francis Meunier : Professeur au CNAM.Gino Baron : Professeur au département génie chimique de VUB, Belgique
- [11] Le phénomène d'adsorption physique, IMT mines albi science, Ecole mines télècom.
- [12] Stéphanie masrteau, Adsorption INRS institus National de recherche et de sécurité. ED.4263, département ingèniere des peocèdès Mise en pages : Nicole Pellieux.
- [13] Giles C.H., Mcewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., <<Studies in Adsorption. Part XI. A System of classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids>>, Journal of the Chemical Society 3 (1960) 3973-3993.
- [14] UFRR STEP, www.step.ipgp-Ar
- [15] I. Langmuir, The adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica and platinum, journal of the America chemical society, vd-40(9),p.1361-1403.(1918).
- [16] Feundlich herbert, uber die adsorption inlösungen. « leits chrift fur physikalische chemie-stöchiometrie und verwands chaftslehre.1907, p. 392 et 385-470.
- [17] Burke GM, wurster DE, Buraphachacheepv, Berg Mj, Veng-Pederson P, Schottelius DO, Model selection for the adsorption of phenobarbital by activited charcoal. pharmres, Février 1991

- [18] W.J.weber, B.M.vanvliet,In, « Activates carbon adsorption of organic from the aqueuse phase »,Ed.I.H.Suffet M.J.Mc Guire 1(2002).
- [19] A.Talidi, « Etude de l 'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de doctorat, l'université Mohamed V-Agdal Rabot, (2006).
- [20] Wartelle L.H.Mrshell.W.E Citric acid modilied agricultral by-products as copper ion adsorbants. Advances in enviromental research, 2000, vol 4, pp17.
- [21] Joseph.O. «Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués» , thèse de Doctorat , Lyon,2009.
- [22] Kang K.C., Kim S.S. Choi. J. W. Kwon S. H. Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. Journal of Industrial and Engineering chemistry, 2007, Vol 14, pp 131-135.
- [23] Xavier dural, « Adsorption », Encyclopaedia univer salis .www.univer salis.Fr/encyclope die/adsorption/[archive].
- [24] Haroune, K., Bournane, T., & Kouachi, K. Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant : Cladodes du figuier de barbarie, thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira de Bejaia. (2020).
- [25] Crini, G. Adsorbants non conventionnels à faible coût pour l'élimination des colorants. Technologie des bioressources , 97 (9), 1061-1085. (2006).
- [26] Barczak, M., Dabrowski, A. (2010). Adsorption of phenolic compounds on activated carbons. Edition Sorption Processes and Pollution, 113-129.(2010).
- [27] Aga.S, «Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire», mémoire magister, université de sétif, 2015.
- [28] Ouchaoua.S, Meziani.A. «Epuraton des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants » , Mémoire de magister (2012).
- [29] Crini. G, Badot. P.M.. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées», Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon. (2007).
- [30] Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37(8), 1215-1221.
- [31] Wartelle L. H., Marshall W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. Advances in Environmental Research, 2000, vol. 4, pp. 1-7.

- [32] Palmisano A. C., Barlaz M. A. Introduction to solid waste decomposition, chap. 1. In. Microbiology of solid waste. Palmisano & Barlaz, 1996, pp. 223.
- [33] Aguilar-Juarez O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse, 2000, 233 p.

CHAPITRE III

Méthode expérimentale & modélisation

III. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE & MODÉLISATION

III.1. INTRODUCTION

Cette étude vise à explorer l'efficacité des matériaux bio-adsorbants dans l'élimination du bleu de méthylène des solutions aqueuses. Pour atteindre cet objectif, des expériences en laboratoire ont été réalisées afin d'évaluer l'effet de divers facteurs sur le processus d'adsorption, tels que la masse du bio-adsorbant, le temps d'agitation, le rapport solide solution, la concentration initiale du colorant et la température.

III.2. LE BIO ADSORBANT

L'arachide, membre de la famille des légumineuses, est une plante annuelle qui produit des fleurs jaunes. Une fois fécondées, ces fleurs donnent naissance à des fruits souterrains appelés "cacahuètes". Cette plante atteint sa pleine productivité dans les régions les plus chaudes[1].



Figure III.1. coques d'Arachide.[2]

III.3. PRÉPARATION DU MATÉRIAU

Avant utilisation, les coques d'arachide sont lavées à l'eau du robinet puis à l'eau distillée, puis elles sont séchées à la température du laboratoire, broyées, et enfin passées à travers un tamis (où la taille des trous est ≥ 250 micromètres). Le mode de préparation du matériau suit l'organigramme de la

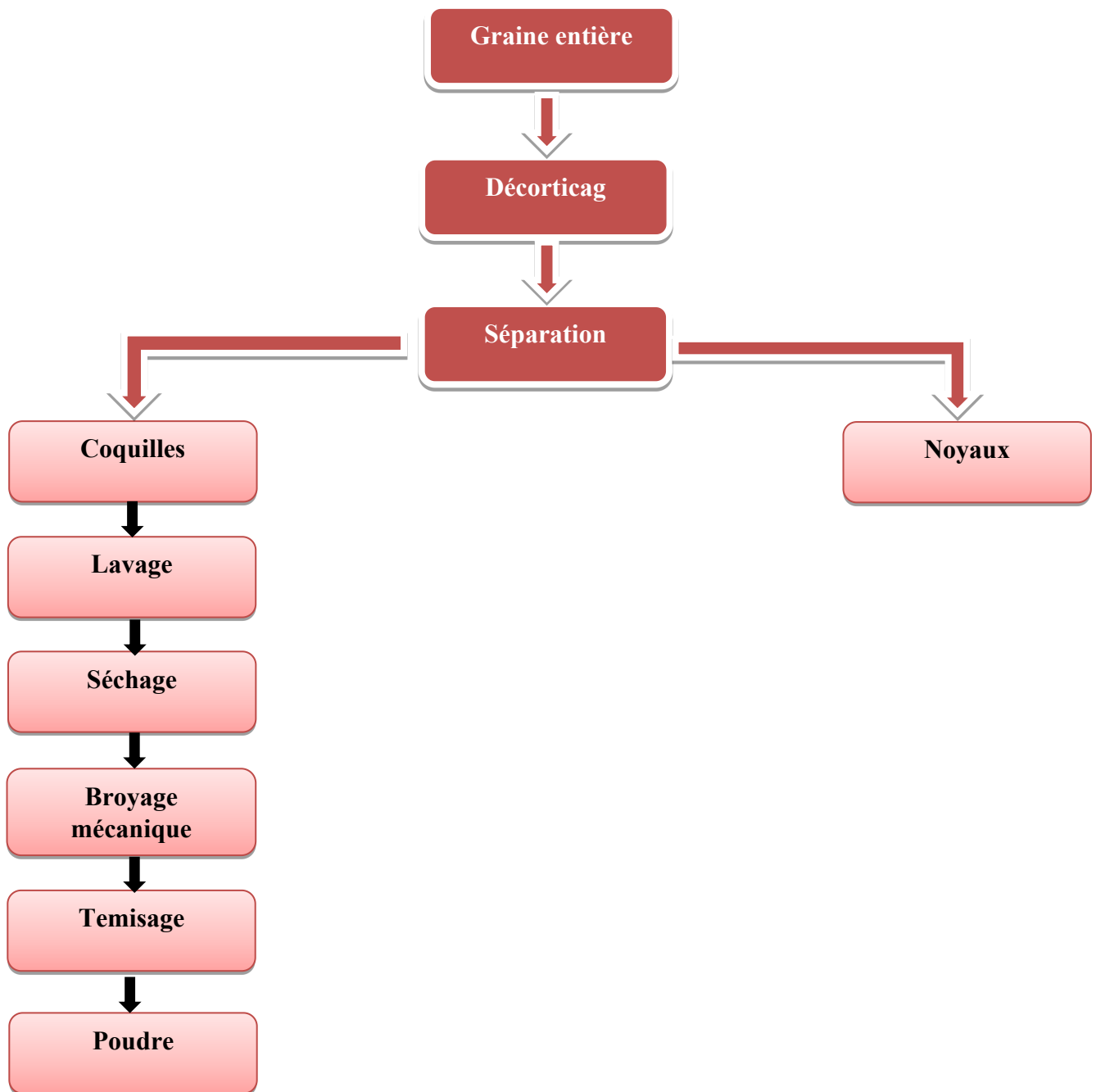


Figure III.2. Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de préparation du matériau.

❖ **Le lavage**

Les coquilles obtenues sont lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer tout type de poussière ou d'impureté adhérente jusqu'à l'obtention d'eau de lavage claire.



Figure III.3. Lavage des coques d'arachide

- **Le séchage**

Les matériaux ont été séchés à température ambiante pendant quelques jours afin d'éviter toute altération potentielle de leurs propriétés physico-chimiques.

- **Le broyage**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, broyés à l'aide du Rectifieuse électrique.

- **Le tamisage**

Les tailles des particules utilisées pour les tests d'adsorption ont été séparées mécaniquement à l'aide d'un tamis dont la maille mesure 250 micromètres. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour des tests ultérieurs.

III.4. CHIOIX DU COLORANT ÉTUDIÉS

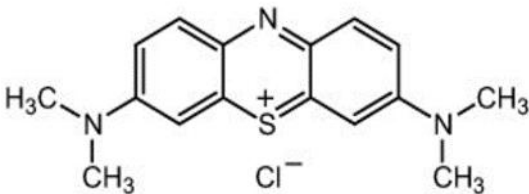
Le bleu de méthylène est un composé dérivé de la phénothiazine et de nature cationique. Il se présente sous forme de poudre verte foncée et peut exister à différents états d'hydratation : monohydrate, dihydrate, trihydrate et pentahydrate, le plus courant étant le trihydrate. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa stabilité moléculaire [3].

III.4.1. Utilisation du bleu de méthylène

Le Bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que, Parmi certaines utilisations de ce composé:

- Utilisé comme photosensibilisateur actif dans la thérapie photo dynamique des tumeurs malignes.[4]
- Employé comme colorant de base dans la teinture et l'impression du coton, de la soie, etc.[5]
- Utilisé comme colorant médicinal en raison de ses propriétés antiseptiques.[5]
- Couramment utilisé pour mesurer la surface spécifique des matériaux en milieu aqueux.[6]
- Fonctionne comme limiteur optique lorsqu'il est combiné à un polymère pour protéger les yeux des lasers intenses.[7]

Le tableau III.1: regroupe principales propriétés du bleu de méthylène [8].

Structure chimique	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétram éthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (dim éthyamino) Ph énazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moiaire (mg.L ⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20 (C°)	40
Point de fusion	190
PH	5,9

III.4.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les informations sur l'innocuité du bleu de méthylène chez les humains, recueillies sur de nombreuses années, n'ont jusqu'à présent montré aucun risque pour l'environnement ou pour son utilisation médicale [9]. Cependant, même s'il n'est pas considéré comme hautement dangereux, le bleu de méthylène peut entraîner des symptômes tels que des douleurs thoraciques, une difficulté à respirer, de l'anxiété, des tremblements, une hypertension, voire une coloration de la peau en cas de dose élevée[10]. En outre, il a un effet néfaste sur les organismes vivants[11]et les eaux[12].

III.5. MATÉRIELS ET PRODUITS

a) Matériels

- **Verreries de laboratoire**

béchers, verre de montre, éprouvettes, pipettes, flacon volumétrique, tubes à essais en verre, éprouvette graduée.

- **Agitateur plaque chauffant**

L'agitateur magnétique chauffant est un appareil permettant de mélanger deux composants de façon homogène. Il est très utilisé en laboratoire pour homogénéiser une solution à doser, accélérer la dissolution, effectuer une recristallisation, ou encore faire un chauffage à reflux avec un bain-marie.

- **pH mètre**

pH mètre est un instrument analytique qui mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Mettler toledo propose des pH mètres faciles à utiliser qui mesurent avec précision le pH ainsi que d'autres paramètres tels que la conductivité, la concentration ionique, le potentiel Redox et l'oxygène dissous.

- **Balance**

La balance électronique est un instrument de mesure parfait pour déterminer le poids d'une marchandise grâce à sa résolution de 1 g et à sa précision de $\pm 0,1$ % du fond d'échelle.

- **Centrifuger**

Une centrifugeuse est une machine équipée d'un axe de rotation enfermé dans une enceinte. Et est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge.

- **Tamis**

de 125 μm de diamètres, est un équipement général utilisé pour les tests d'analyse de particules dans divers types d'industries, telles que la géotechnique, le ciment, la chimie, l'agroalimentaire, la métallurgie.

b) Produits**Tableau III.2.** Les produits utilisés dans ce travail

Produits	Formule
Bleu de méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Hydroxyde de sodium	NaOH
Acide chlorhydrique	HCl
Eau distillée	H_2O
Coquilles d'arachide	CAr

III.6. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**III.6.1. Préparation des solutions**

Au sein de ce travail, dans un flacon volumétrique nous avons préparé une solution mère de BM à une concentration de 50 mg/L. Pour ce faire, nous avons dissous 50 g de BM sous forme de poudre dans un litre d'eau distillée, en agitant jusqu'à dissolution complète des particules. Cette solution a été conservée à l'abri de la lumière à l'aide de papier aluminium. Les autres concentrations nécessaires pour étudier les différents paramètres ont été préparées en diluant de manière appropriée la solution mère.

III.6.2. Préparation des différentes concentrations initiales du BM à partir de la solution mère :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

C_1 : Concentration de la solution mère du BM (1 g/L = 1000 mg/L) ;

V_1 : Volume nécessaire qui doit être prélevé (mL) ;

C_2 : Concentration du BM que nous voulons préparer (mg/L) ;

V_2 : Volume que nous désirons préparer en mL.

III.6.3. Processus d'adsorption

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) par les coquilles d'arachide (CAR) a été étudiée dans un bécher contenant un mélange de solution de bleu de méthylène, cette solution est mélangée et placée sur un agitateur plaque chauffant. La procédure expérimentale est la suivante :

1. Nous prenons 10 mL de solution du Bleu de Méthylène à la concentration Souhaitée.
2. Peser une masse de poudre coquilles de coquilles d'arachide.
3. Dans un bécher, l'adsorbant est mélangé avec la solution du Bleu de Méthylène à une température constante de 30°C et agitation pendant une heure demie.



Figure III.4. solution mère du bleu de méthylène.



Figure III.5. Solutions préparées avec la solution mère de bleu de méthylène

III.6.4. adsorption du bleu de méthylène

Les conditions choisies pour étudier l'effet des paramètres opératoires sont les suivantes :

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans un système batch, où un volume de 10 mL d'une solution de bleu de méthylène à une concentration initiale de 10 mg/L a été placé dans une éprouvette graduée, puis de l'eau distillée a été ajoutée jusqu'à atteindre 40 mL. Le pH de la solution préparée a ensuite été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Ensuite, la solution a été mélangée avec 0,5 g d'adsorbant et placée sur un agitateur chauffant pendant une heure et

demie à une température de 30°C. Pour les prélèvements, un volume spécifique a été retiré, puis centrifugé pendant 5 minutes. Après cela, le pH de chaque échantillon a été mesuré de nouveau, puis les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie pour déterminer l'adsorption.

Les conditions choisies pour étudier l'effet des paramètres opératoires sont les suivantes :

- ✓ Concentration initiale de colorant (BM) (20, 30 et 40 g/L);
- ✓ Le pH utilisé (2, 4 et 6);
- ✓ Températures de la solution BM (20, 30 et 40°C);
- ✓ Masse d'adsorbant (0.5g)



FigureIII.6. Agitateur plaque chauffant



Figure III.7. pH- mètre.

III.6.5. Calcul du pourcentage d'élimination

Le pourcentage d'élimination de l'adsorbat est calculé à partir de la formule suivante:

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

R (%) : Le pourcentage d'élimination d'adsorbant.

III.6.6. Calcul de la quantité adsorbée

Les quantités adsorbées de BM par unité de masse de l'adsorbant au temps t sont calculées par l'équation suivante :

$$Q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m}$$

Avec :

Q: quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) ;

V : Volume initial de solution de colorant (mL) ;

m : Masse d'adsorbant (g) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution de BM à l'instant t à (mg/L) ;

C₀ : Concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

III.7. MÉTHODE D'ANALYSE

III.7.1. Spectrophotomètre UV visible

Elle repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses d'une longueur d'onde spécifique (UV-visible), entraînant des transitions électroniques qui possèdent les énergies les plus élevées en chimie (environ $13\,000$ à $50\,000\text{ cm}^{-1}$, soit 160 à 665 kJ/mol). Comparables aux énergies de liaison des molécules, ces rayonnements peuvent parfois briser les liaisons et provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

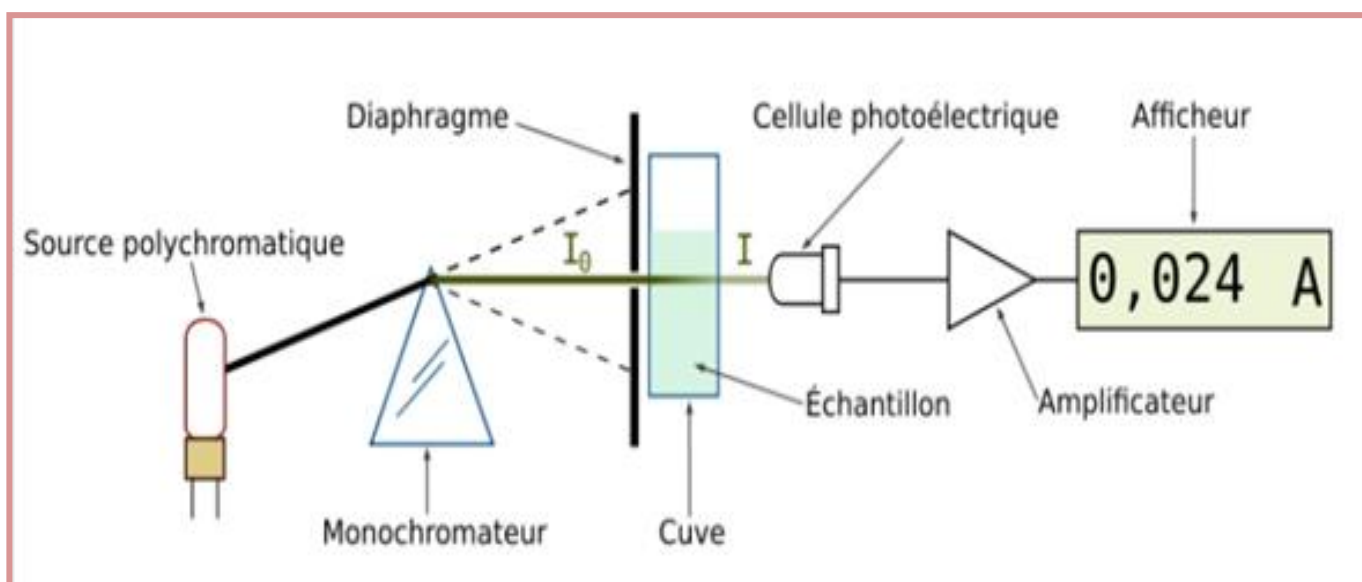


Figure III.8. Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre

III.7.1.1. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident traverse une substance colorée, la lumière incidente perd de son intensité, donnant lieu à un faisceau transmis de moindre intensité. Cette absorption monochromatique est régie par la loi de Beer-Lambert, formulée ainsi : [14]

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = KCL$$

A: l'absorbance;

I: intensité du faisceau (intensité transmise) (A);

I_0 : intensité du faisceau incident (A):

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépend du composé et de longueur d'onde considérée ($L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$);

C : concentration massique du composé dosé ($g \cdot L^{-1}$),

L : épaisseur de la cuve (cm).

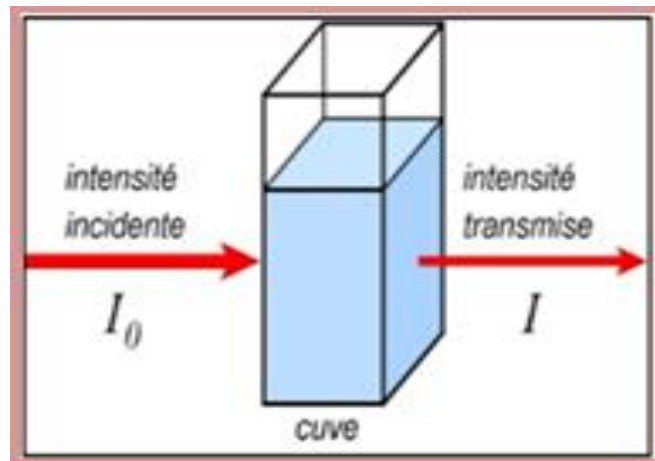


Figure III.9.Loi de Beer-Lambert. [13]

III.7.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, nous avons d'abord déterminé la longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Pour ce faire, une solution de colorant à une concentration de 10 mg/L, préparée par dilution d'une solution mère à 150 mg/L, a été choisie pour identifier la longueur d'onde maximale du colorant.

la longueur d'onde pour laquelle on obtient le maximum d'absorption de lumière pour Bleu de Méthylène est : $\lambda_{max} = 664$.

II.7.1.3. Courbe d'étalonnage

Nous avons élaboré la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer la plage de concentrations dans laquelle la loi de Beer-Lambert est respectée (c'est-à-dire l'obtention d'une droite linéaire). Les mesures ont été effectuées sur des solutions préparées par dilution d'une solution mère de colorant à 50 mg/L.

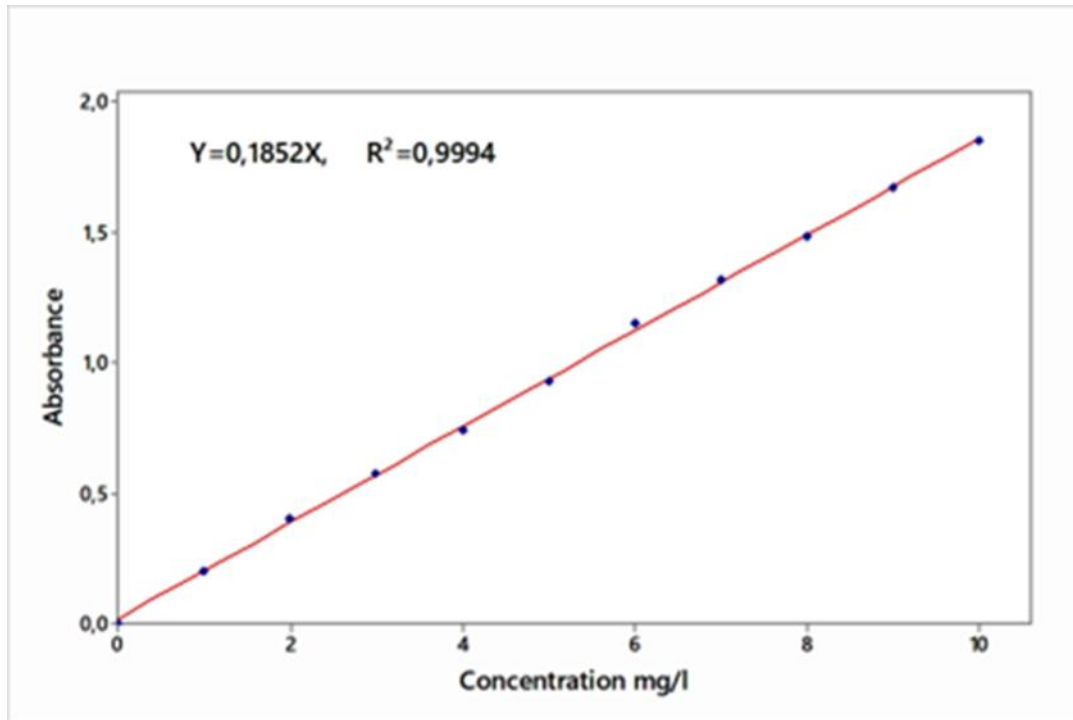


Figure III.10. Courbe d'étalonnage de BM.

III.8. Méthodologie des plans d'expérience

L'approche des plans d'expérience est un outil robuste pour la compréhension et l'optimisation des paramètres expérimentaux. Elle permet une étude rationnelle de leurs influences sur les réponses choisies avec une diminution considérable du nombre d'essais. Les plans d'expériences permettent d'étudier un très grand nombre de facteurs, de détecter d'éventuelles interactions et de modéliser précisément les résultats obtenus.

Au cours de ces dernières années, avec le progrès des logiciels, la méthode des plans d'expérience a connu un essor spectaculaire et est aujourd'hui un outil indispensable à l'amélioration de plusieurs procédés. Cependant, cette méthodologie est basée sur des règles mathématiques strictes qui exigent une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Une terminologie adaptée et précise doit être utilisée dans l'organisation des essais et dans la modélisation des résultats. La démarche de la méthodologie expérimentale est la suivante [15]:

- Définir la problématique
- Choisir les facteurs et les réponses
- Écrire la matrice d'expérience
- Le choix du modèle et la détermination de ces coefficients.

Selon l'objectif recherché, on peut distinguer trois types de plans d'expériences, les plans de criblage, de modélisation et des mélanges [15]:

- Les plans de criblage dont l'objectif est de repérer les facteurs les plus influents sur une réponse donnée avec un minimum d'essais.
- Les plans de modélisation dont l'objectif est de trouver la relation mathématique qui lie les réponses aux facteurs. Les plans factoriels complets et fractionnaires ainsi que les plans pour surfaces de réponses font partie de cette famille.

III.8.1. Plan de surface de réponse (Box-Behnken)

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude. On ajoute des points au

centre du domaine d'étude [16].

Il existe douze points d'expériences au milieu des arêtes du cube et trois points au centre. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la (**figure III.11**) le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs possède donc $12+3$ essais, soit 15 essais.[16]

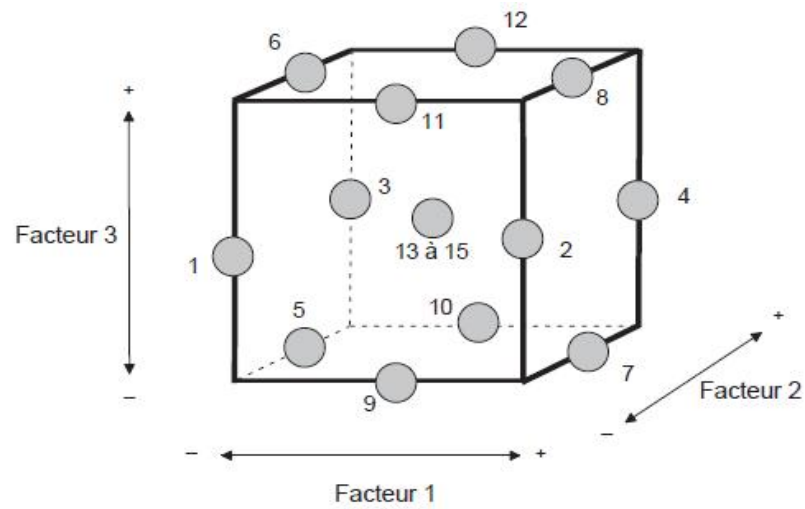


Figure III.11: Illustration du plan Box-Behnken pour trois facteurs.

- [1] Touil wided, Effets comparés des champignons mycorhiziens arbusculaires et des Rhizobia isolés d'un sol algérien avec ceux du commerce, sur le rendement de l'arachide *Arachis hypogaea* (L.), thèse en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en biologie végétale, université badji mokhtar-annaba, 2016/2017.
- [2] Kader.R, élimination de chrome hexavalent de l'eau par adsorption sur la poudre de coque d'arachide «master académique, université m'hamed bouguerra boumerdès, 2020
- [3] Ghita SBAI, Kawtar OUKILI, and Mohammed LOUKILI, "Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène" *International Journal of Innovation and Applied Studies*, pp. 272-279, 2 juin 2016.
- [4] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, and M. P. Evstigneev, "Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution" *Spectrochimica acta*, pp. 693–697, 2006.
- [5] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam, "Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue" *Journal of Quantum Information Science*, pp. 69–72, 2011.
- [6] Kabita Dutta, Subrata Mukhopadhyay, Sekhar Bhattacharjee, Basab Chaudhuri, "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction" *Journal of Hazardous Materials*, pp. 57–71, 2001.
- [7] N. Hegyesi, R. T. Vad, and B. Pukánszky, "Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge" *Applied Clay Science*, pp. 50–55, 2017.
- [8] T.M. Wilson (1907). The chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, *American Journal of Physiology* 19, 647-670.
- [9] J.J. Lefrère: Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [10] P. Barriot. V. Danel: «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999)
- [11] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171.1246-1252. (2011)
- [12] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*» 164, 53-60. (2009)

- [13] Gherman T, Venables DS, Vaughan S, Orphal J, Ruth AA. « Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO₂». Environ. Sci. Technol.; 42: 890-895, (2008).
- [14] Benkartoussa.M, [utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant], diplôme de doctorat, université de constantine 3, 2020-2021.
- [15] Goupy, J. . Introduction aux plans d'expériences. Dunod.(2006)
- [16] Montgomery, D.C. Design and analysis of experiments. Wiley.(2001)

CHAPITRE VI

Résultats de la modélisation par BOX BEHNKEN

VI. RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION PAR BOX BEHNKEN

VI.1. RESULTATS DE CARACTÉRISATION DE COQUES

D'ARACHIDE

VI.1.1. Spectre (IRTF) du matériau brut

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Le spectre infrarouge de la poudre des coquilles d'arachides lavées et séchées (CAr) est illustré sur la figure VI.1, d'après cette figure nous remarquons :

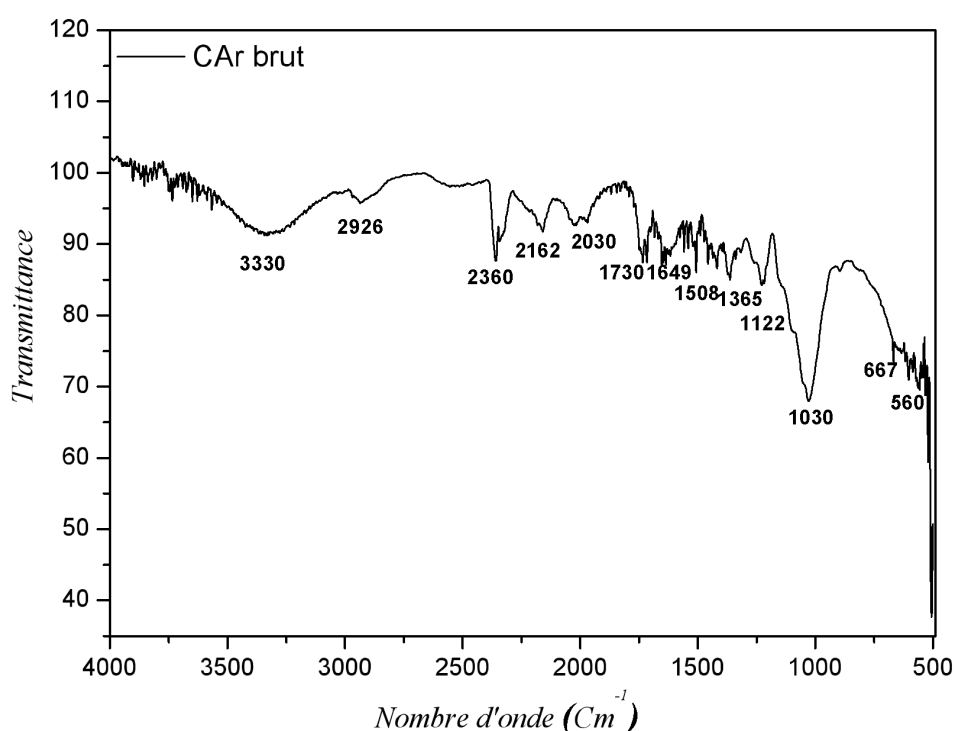


Figure (VI.3): Spectre IR de matériau brut

✓une moyenne bande d'adsorption centré à 3330 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi vibration d'élongation de O-H de cellulose, pectine et lignine [1]

✓La bande centrée à 2926 cm^{-1} est attribué à l'élongation des groupements C-H aliphatiques,

✓ Les bandes à 2330 cm^{-1} et 2162 cm^{-1} figure (VI.1) sont attribuées aux groupes aliphatiques sont aussi attribution élongation symétrique et asymétrique de CH_2 .

- ✓ La bande à 1730 cm^{-1} attribuée aux groupes carboxyliques ($\text{C}=\text{O}$).
- ✓ Les vibrations oléfiniques ($\text{C}=\text{C}$) causent l'apparition de la bande à environ 1649 cm^{-1} .
- ✓ Les petites bandes d'absorption aux environs 1508 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ dans les cycles aromatiques.
- ✓ Les petites bandes d'absorption aux environs de 1365 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation dans le plan de CH_3 et CH_2 .
- ✓ Une bande à 1122 cm^{-1} peut être attribuée aux esters (par exemple $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$), éthers (par exemple $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$) ou des groupes phenols. [2].
- ✓ La bande relativement intense à 1030 peut être attribuée aux groupes d'alcool ($\text{R}-\text{OH}$).
- ✓ Les petites bandes entre 667 et 560 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors du plan de $\text{C}-\text{H}$ dans des cycles aromatiques. [3] [4].

VI.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X du matériau brut est représentée sur la Figure VI.2 qui montre en générale une structure amorphe du matériau traduit une faible cristallinité dans le domaine allant de 10 à 45° avec la préexistence d'un pic à 22° qui est attribué à la cellulose native. [4].

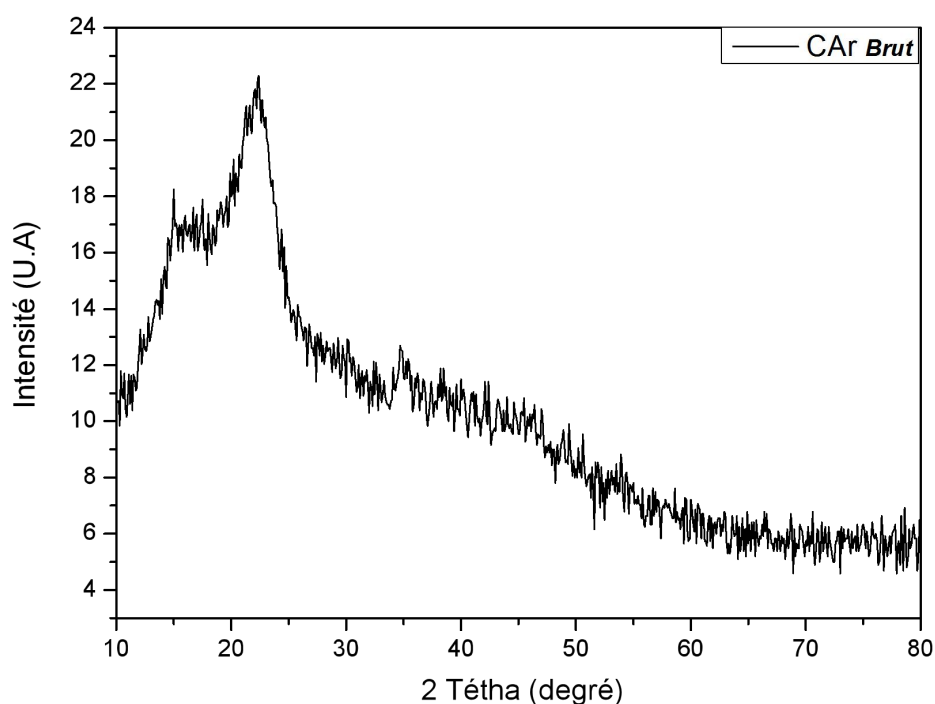


Figure VI.2 Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau brut

VI.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie du matériau brut a été évaluée par la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'acquisition d'images de topographie de surface en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons de haute énergie. Il est également possible d'obtenir des informations sur sa composition grâce à l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de la surface de l'échantillon. La microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) permet d'effectuer des analyses élémentaires du matériau.

LA photographie MEB présentée à la figure VI.3 a été prise à différents grossissements pour observer les morphologies de surface du déchet des coquilles d'arachides.

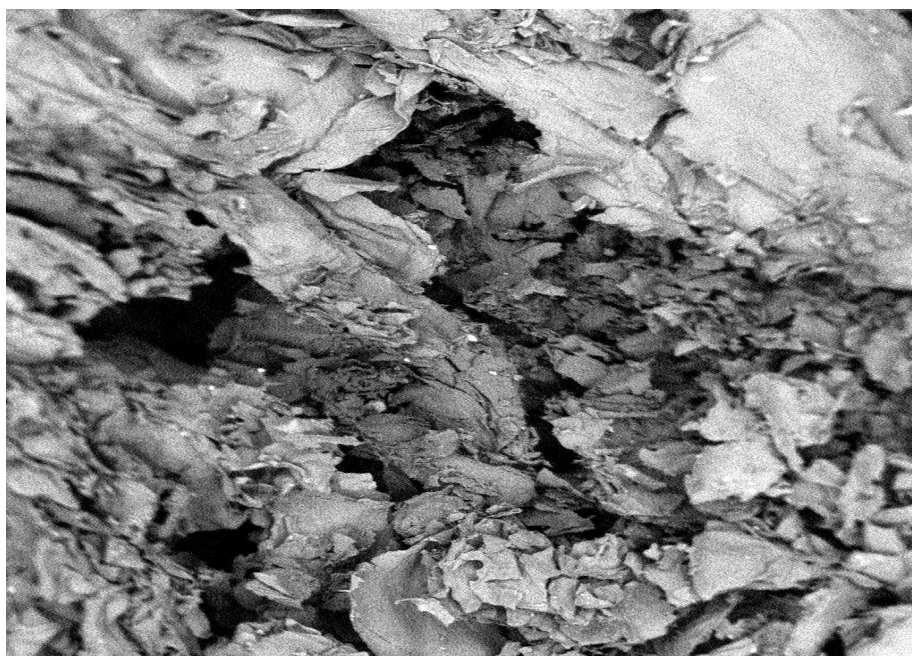


Figure VI.3 Image MEB du matériau brut

La surface du matériau présente une morphologie hétérogène et montre une rugosité élevée avec des cavités creuses de tailles différentes, qui peuvent être éventuellement utilisées pour piéger les substances chimiques.

Les résultats EDS (figure VI.4) ont confirmé la présence du matériau cellulosique, sur la base du rapport atomique et massique de carbone (C) et de l'oxygène (O). L'analyse EDS a révélé que l'échantillon brut contient environ 49.19% de C, 46.09 % de O (% masse). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus de la littérature pour le déchet du café, le

pourcentage de carbone et d'oxygène sont respectivement 53.6% de C et 42.11% de O (% masse) [5]

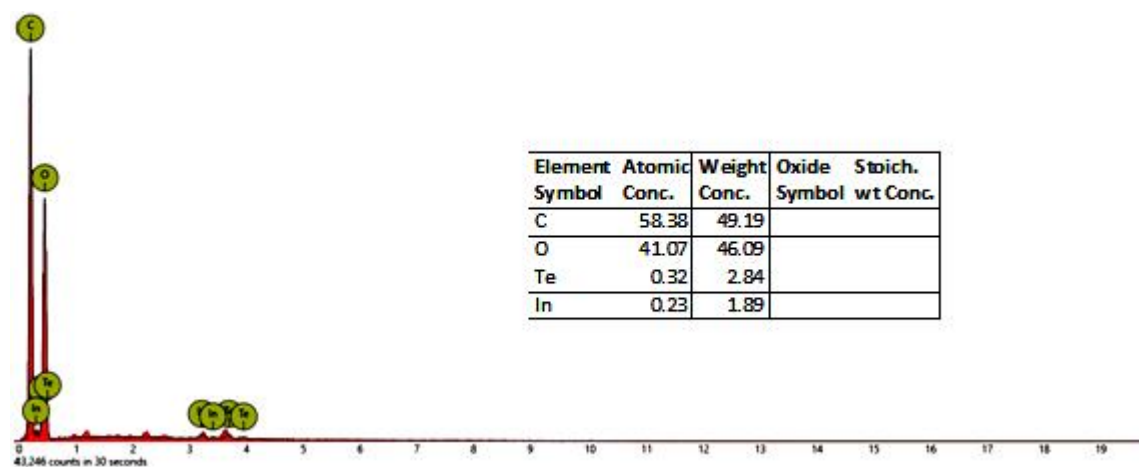


Figure (VI.4) : Spectre EDS de l'échantillon brut.

VI.3. Optimisation des facteurs influents et modélisation du rendement d'élimination du bleu de méthylène

Il existe plusieurs études ultérieures précédentes qui ont montrés que les facteurs influençant le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les déchets agricoles bruts sont : pH de la solution, la masse de l'adsorbant, concentration du colorant la température ainsi que le temps. Cette étude consiste à optimiser trois de ces facteurs et, par conséquent, modéliser le rendement d'élimination dans le domaine expérimental étudié. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice de Box-Behnken.

VI.3.1. Réponse expérimentale

La réponse (Y) expérimentale désirée est le rendement d'élimination du bleu de méthylène (R%). Elle est déterminée l'expression suivante :

$$R\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100$$

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

VI.3.2. Domaine expérimental étudié

A partir des études précédentes de l'influence des principaux facteurs sur l'adsorption du bleu de méthylène, nous avons déterminé le domaine de variation des facteurs. Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation, sont reportés dans le tableau (VI.1).

Tableau (VI.1) : Domaine d'étude du plan Box-Behnken

Facteurs	Variables	Unités	Niveaux		
			-1	0	+1
Concentration du bleu de méthylène (C)	X_1	mg /l	10	20	30
pH	X_2	/	2	4	6
LA température (T)	X_3	°C	20	30	40

On rappelle que :

- ❖ Niveau (-1) correspond à la quantité minimale, le niveau (0) correspond à la quantité moyenne et niveau (+1) correspond à la quantité maximale.

VI.3.3. Modèle final et analyses statistiques

a) Résultat expérimentaux obtenus

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux obtenus du rendement d'élimination du bleu de méthylène (R%) sont reportés dans le tableau (II.4).

Tableau (VI.2) : Matrice d'expérience du plan Box-Behnken.

EXPERIENCES	X_1	X_2	X_3	(Y)
1	-1	-1	0	9,28726
2	1	-1	0	36,8790
3	-1	1	0	89,5788
4	1	1	0	60,5652
5	-1	0	-1	34,7192
6	1	0	-1	75,980
7	-1	0	1	79,8056
8	1	0	1	39,8308
9	0	-1	-1	6,96544
10	0	1	-1	81,0205
11	0	-1	1	6,12851
12	0	1	1	68,2235
13	0	0	0	83,4773

b) Analyse statistiques des résultats expérimentaux

L'analyse statistique des résultats expérimentaux a été réalisée en utilisant un logiciel informatique de plans d'expériences statistiques **Minitab Version17**. La méthodologie des surfaces de réponses va permettre de modéliser la réponse étudiée sous la forme d'une équation polynomiale du second degré présentée ci-après :

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_1^2X_1^2+b_2^2X_2^2+b_3^2X_3^2+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{23}X_2X_3$$

Avec :

- ❖ Y: représente la réponse étudiée.
- ❖ b_0 : constante d'intercepte
- ❖ $b_1, b_2, b_3, b_1^2, b_2^2, b_3^2, b_{12}, b_{13}, b_{23}$ sont les coefficients linéaires, quadratique et d'interactions du modèle respectivement.
- ❖ X_1, X_2, X_3 sont des facteurs.

On appelle effets les coefficients de facteurs et ceux des interactions dans l'écriture du modèle. Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiances ou de tester la signification des facteurs.

Pour tester la signification on utilise le test « t » dit test de *Student*, ces étapes de calcul sont les suivantes :

La variance commune des résidus est donc: $s^2 = \sum e_i^2 / (n-p)$

La variance commune de tous les effets est alors : $s_i^2 = s^2 / n$

Le t de *Student* pour chaque effets se calcule par : $t_i = |a_i| / s_i$

Où :

- ❖ n: nombre d'expériences réalisées.
- ❖ p: nombre de coefficients du modèle.
- ❖ s^2 : variance commune.
- ❖ s_i^2 : variance de chaque effet.
- ❖ e_i^2 : somme des erreurs systématique carré.
- ❖ a_i : coefficient linéaires et interactions du modèle respectivement.

On utilise alors une table de *Student* (voir annexe) à $u = (n-p)$ degrés de liberté, on choisit un risque α (le plus souvent 5%) et on lit dans la table de *Student* la valeur $t_{crit}(\alpha, u)$.

- Si $t_i > t_{crit}(\alpha, u)$, l'effet est significatif.

- Si $t_i < t_{crit}(\alpha, u)$, l'effet n'est pas significatif.

Puis on détermine l'intervalle de confiance « P », au risque de 5%. On rappelle que cet intervalle se calcule avec :

$$[a_i - t_{crit}(\alpha, u) \cdot s_i ; a_i + t_{crit}(\alpha, u) \cdot s_i].$$

$t_{crit} = 3.18$ (la table de *student* donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $(n-p)=3$).

Les résultats de **test de signification** pour l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sont regroupés dans le tableau (VI.3).

Tableau (VI.3) : Résultats de test de signification du plan Box-Behnken.

Termes	Coef	SE Coef	T	P
Constantes	83.48	8.04	10.38	0.002
X_1	0.02	2.84	-0.01	0.996
X_2	30.02	2.84	10.56	0.002
X_3	0.59	2.84	-0.21	0.850
X_1^2	-8.70	5.32	-1.64	0.200
X_2^2	-25.70	5.32	-4.83	0.017
X_3^2	-17.19	5.32	-3.23	0.048
X_{12}	14.15	4.02	-3.52	0.039
X_{13}	-20.31	4.02	-5.05	0.015
X_{23}	-2.99	4.02	-0.74	0.511

Avec: Coef est coefficient, SE Coef est l'erreur, T est le t de Student et P l'intervalle de confiance.

Le modèle finale s'écrit donc:

$$Y = 83.48 + 0.02X_1 + 30.02X_2 + 0.59X_3 - 8.70X_1^2 - 25.70X_2^2 - 17.19X_3^2 + 14.15X_{12} - 20.31X_{13} - 2.99X_{23}$$

- ✧ les valeurs de t du modèle sont 10.38, 10.56, 4.83, 3.23, 3.52 et 5.05 elles sont supérieures à la valeur critique 3.18, on peut dire donc que les coefficients b_0 , b_2 , b_2^2 , b_3^2 , b_{12} et b_{13} sont significatifs
- ✧ Les valeurs de P inférieures à 0.0500 indiquent que les termes du modèle sont significants, dans notre cas on remarque que les termes significants sont : X_2 , X_2^2 , X_3^2 , X_{12} et X_{13}
- ✧ Les valeurs de P supérieure à 0.100 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significants, dans notre cas les termes non significants sont: X_1 , X_3 , X_1^2 et X_{23}

Donc parmi les facteurs étudiés, seul le pH est l'effet significatif linéaire et quadratique sur le rendement d'élimination du bleu de méthylène.

c) Le diagramme des valeurs résiduelles

La fonction des valeurs ajustées (figure VI.5) est utilisée pour vérifier si les résidus suivent une distribution normale et ont une variance constante. Idéalement, les points devraient être distribués de manière aléatoire de part et d'autre de la ligne 0, sans motif discernable.

Les valeurs résiduelles normalisées > -8 et < 8 sont généralement considérées comme importantes. Sur la base de la (figure VI.6), on remarque que les valeurs résiduelles sont éparpillées autour du zéro presque. Les valeurs résiduelles ne présentent pas des schémas particuliers ou des points situés à l'écart des autres points.

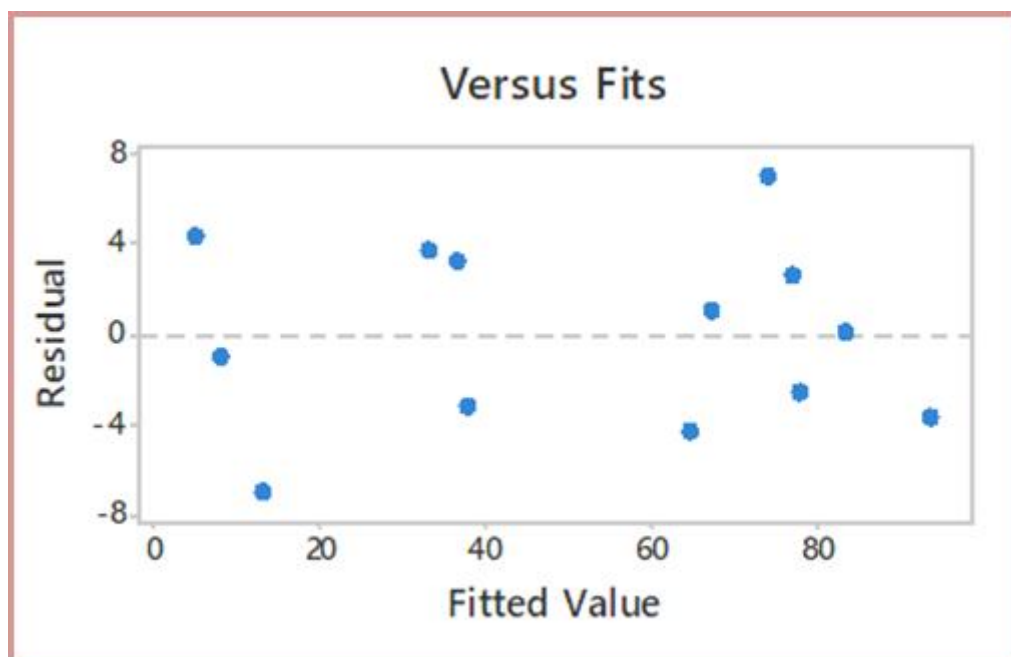


Figure (VI.6) : Graphique des valeurs résiduelles.

✓ Un graphique des effets principaux

Permet d'examiner les différences entre les moyennes des niveaux d'un ou plusieurs facteurs. On parle d'effet principal lorsque les différents niveaux d'un facteur influencent la réponse. Un graphique des effets principaux montre la moyenne de la réponse pour chaque niveau de facteur, connectée par une ligne.

- Dans ce graphique des effets principaux (figure VI.6), il semble que le pH de 5.2 est associé à la plus forte valeur moyenne de BM, ce qui indique que cet effet principal est statistiquement significatif.
- Dans ce graphique des effets principaux (figure VI.6), il semble que la concentration de 20mg/L est associé à la plus forte valeur moyenne de BM, ce qui indique que cet effet principal est statistiquement significatif.
- Dans ce graphique des effets principaux (figure VI.6), il semble que le température de 30°C est associé à la plus forte valeur moyenne de BM, ce qui indique que cet effet principal est statistiquement significatif.

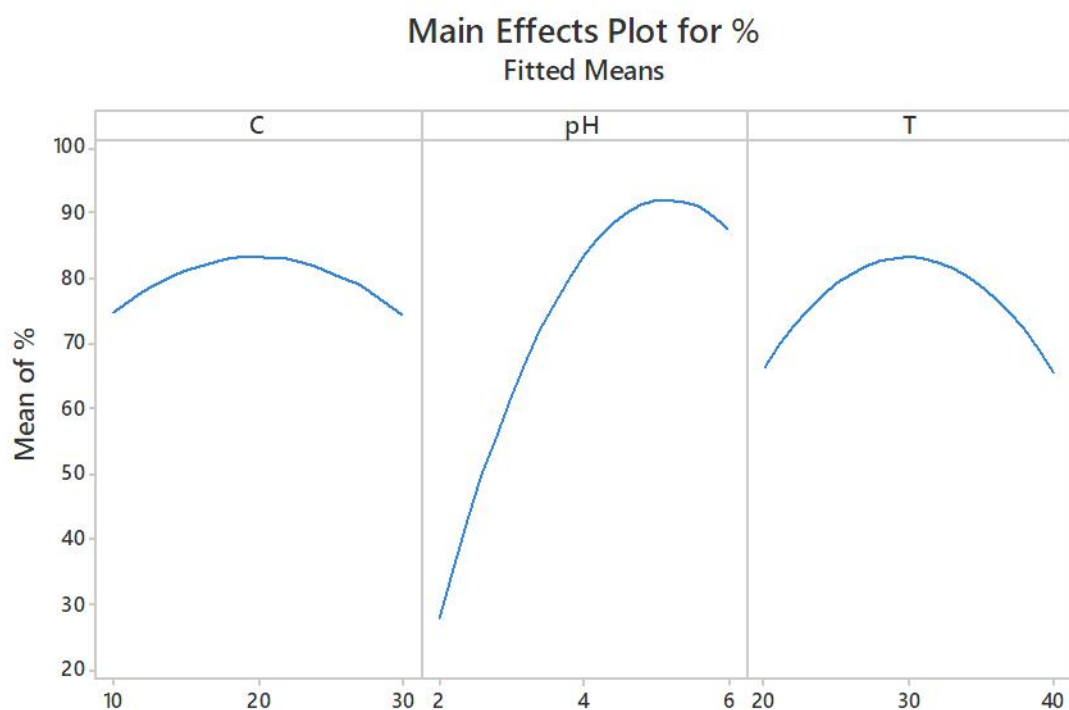


Figure (VI.6) : Un graphique des effets principaux.

✓ **Le Diagramme des interactions**

- Interprétation des diagrammes secondaires figure (VI.7)

➤ **C * pH :**

Montre l'effet interactif entre la quantité d'adsorbant (C) et le pH. Notez que les lignes ne sont pas parallèles, ce qui indique une interaction entre C et pH sur le taux d'adsorption. À pH

2, le taux d'adsorption augmente significativement avec l'augmentation de C et à pH 6, le taux d'adsorption est globalement plus élevé mais diminue légèrement avec l'augmentation de C.

➤ **C * T :**

Montre l'effet interactif entre la quantité d'adsorbant (C) et la température (T), ici aussi, les lignes ne sont pas parallèles, ce qui indique une interaction entre C et T. À T 20°C, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de C, et à T 40°C, le taux d'adsorption est globalement plus faible mais augmente avec l'augmentation de C.

➤ **pH * T :**

Montre l'effet interactif entre le pH et la température (T). Les lignes ne sont pas parallèles, ce qui signifie qu'il y a une interaction entre pH et T. À pH 2, le taux d'adsorption est plus faible et augmente avec l'augmentation de la température, et à pH 6, le taux d'adsorption est plus élevé mais n'est pas beaucoup affecté par le changement de température.

• Conclusions

Il y a une interaction significative entre les variables C (la quantité d'adsorbant), pH et T (la température), comme l'indiquent les lignes non parallèles dans les diagrammes d'interaction. Cela signifie que l'effet d'une variable sur le taux d'adsorption dépend des niveaux des autres variables.

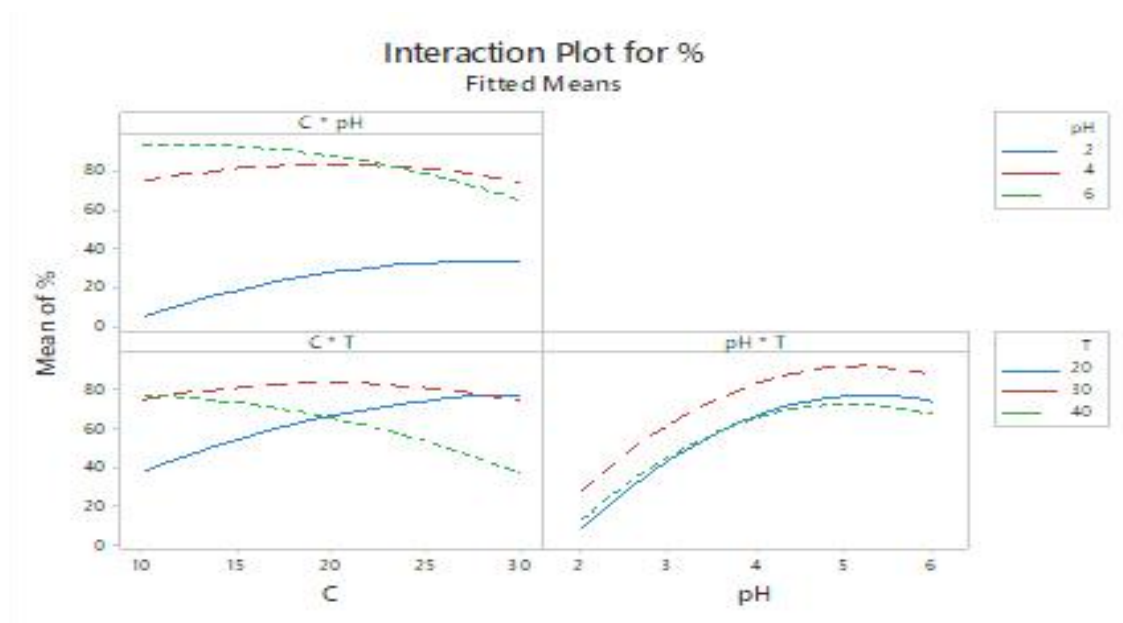


Figure (VI.7) : Le Diagramme des interactions.

✓ **Les diagrammes de surface**

Le tracé de contour de la figure VI.9. (a) : illustre l'effet de pH en fonction de température, la valeur du pH étant fixée au centre du domaine. Cette figure montre que le tracé de contour indique que le point de pH la plus élevée 4 se trouve près de température de 30°C et la concentration de 20 mg/l.

- a) L'analyse des graphes de la figure VI.8. (b) L'effet de concentration en fonction de pH que le conserve le valeur de température est 30°C .La valeurs maximale obtenue pour 20 mg/l pour une valeur du pH de 4,2.
- b) La figure VI.8. (c) : montre l'évolution de la surface et contour de concentration en fonction de température. Nous notons que le point de concentration le plus élevée centré au milieu de forme dans 20°C et 30°C de température.le pH de cette adsorption et 4.

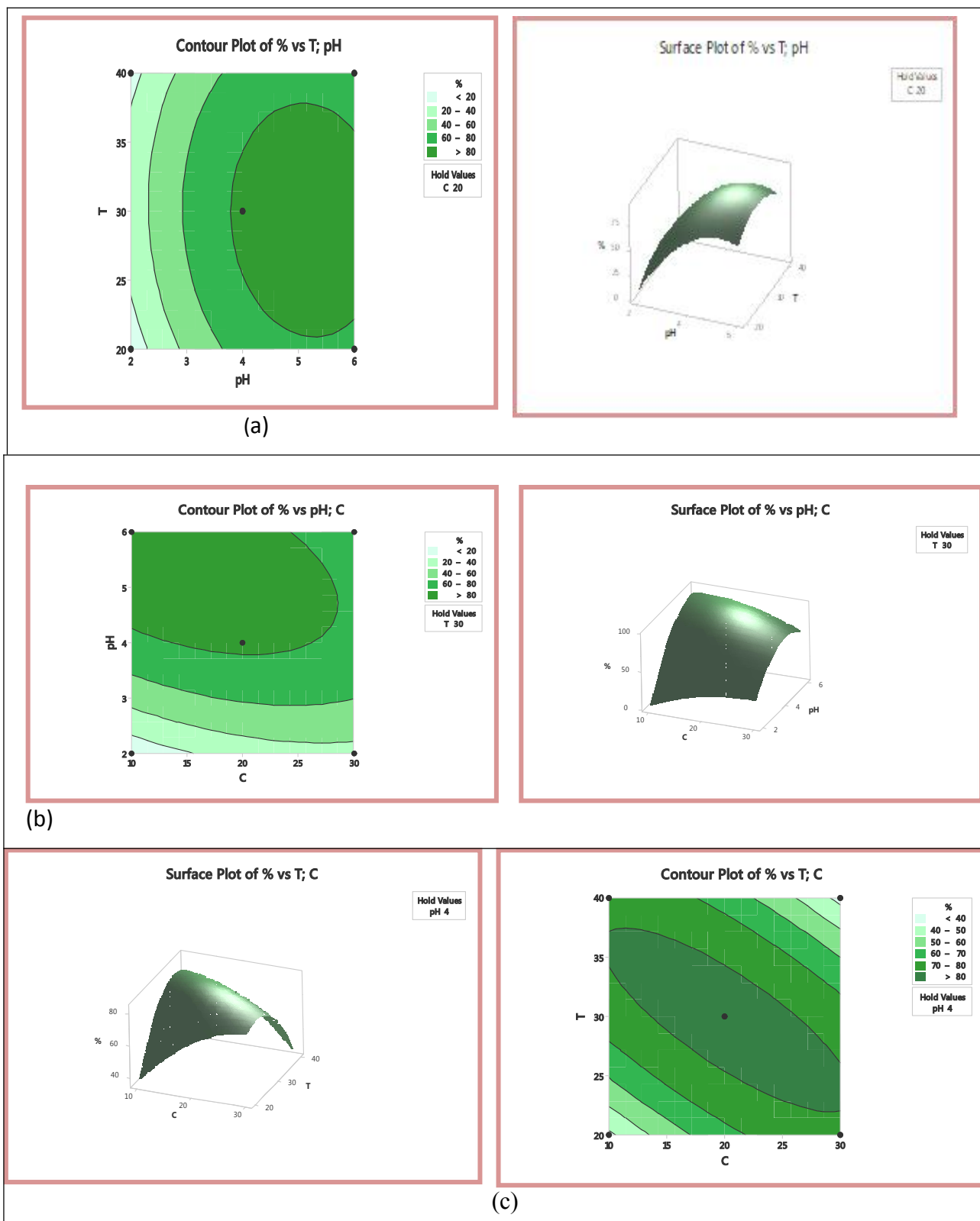


Figure (VI.8) : les diagramme de les surfaces et environs des coques d'arachide absorbent le bleu de méthylène:(a)Diagramme en surface de % vs T,pH. Diagramme de contours de % vs T,pH. (b)Diagramme en surface de % vs pH,C. Diagramme de contours de % vs pH,C. (c) Diagramme en surface de % vs T,C. Diagramme de contours de % vs T,C.

✓ Détermination des valeurs optimales

La valeur précise de l'optimum théorique, correspondant à la valeur maximale de R, ainsi que les valeurs des facteurs permettant de l'atteindre ont été déterminées en utilisant la fonction de "désirabilité" du logiciel et présenté sur la figure (VI.9) qui démontre que les conditions idéales pour l'élimination du bleu de méthylène sont: pH= 5,6768, C_{BM}= 10 mg/l et T= 34,9495°C

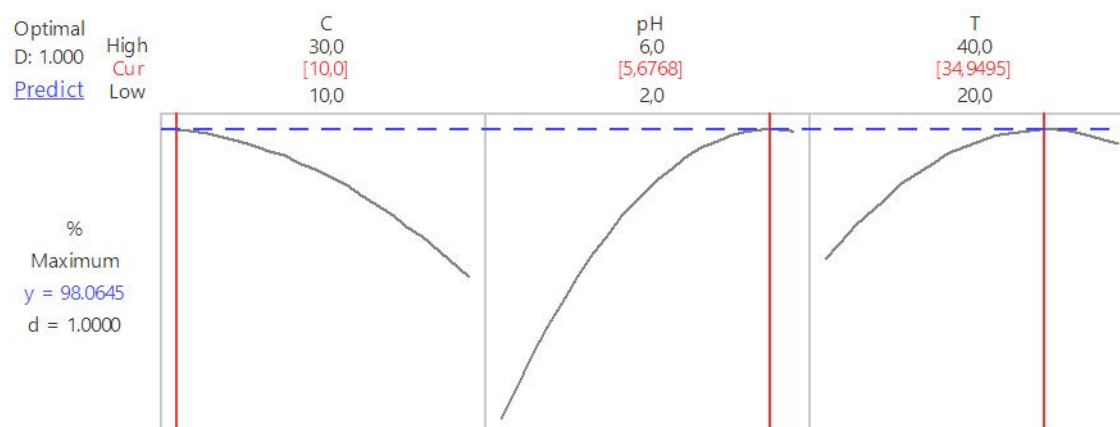


Figure (VI.9): Détermination des valeurs optimales

Tablea VI.2. Essais de validation dans des conditions idéales: (pH= 5,6768, C_{BM}= 10 mg/L, T= 34,9495°C.

	Valeur prédite (%)	Valeur expérimentale (%)	Erreur (%)
BM(mg/L)	98.06	89.57	8.49

La valeur précise de l'optimum théorique, correspondant à la valeur maximale de R, ainsi que les valeurs des facteurs permettant de l'atteindre ont été déterminées à l'aide de la fonction "désirabilité" du logiciel (figure II.12).

- [1] Peng Liao, Zainab Malik Ismael, Wenbiao Zhang, Songhu Yuan, Man Tong, Kun Wang, and Jianguo Bao. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modied bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 195 :339-346, 2012.
- [2] SM Anisuzzaman, Collin G Joseph, YH Tauq-Yap, Duduku Krishnaiah, and VV Tay. Modication of commercial activated carbon for the removal of 2, 4-dichlorophenol from simulated wastewater. *Journal of King Saud University-Science*, 27(4) :318-330, 2015.
- [3] R Baccar, J Bouzid, M Feki, and A Montiel. Preparation of activated carbon from tunisian olivewaste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3) :1522-1529, 2009.
- [4] Chahrazed Djilani, Rachida Zaghdoudi, Ali Modarressi, Marek Rogalski, Faycal Djazi, and Abdelaziz Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189 :203-212, 2012.
- [5] Basma G Alhogbi. Potential of coee husk biomass waste for the adsorption of pb (ii) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6 :21-25, 2017.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, un déchet agricole algérien de coques d'arachides (CAr) a été proposé comme un nouveau adsorbant pour l'élimination de colorant commercial BM (Bleu de Méthylène), L'absorbant a été utilisé sous sa forme naturelle, sans prétraitement significatif (c'est-à-dire coûteux).

Les caractérisations physico-chimiques : MEB, DRX, FTIR des coques d'arachides qui ont été effectuées montrent l'hétérogénéité de l'adsorbant par sa composition en cellulose, hémicellulose et la lignine. Il a été trouvé par l'analyse FTIR qu'il existe différents groupes fonctionnels tels que les carboxyles, les esters, les alcools sur la surface de l'adsorbant. Le coque d'arachide donne une surface spécifique très faible.

L'étude paramétrique d'adsorption ne permet pas connaître les effets combinés des paramètres expérimentaux, c'est pour cette raison que l'étude par l'application de la méthodologie des plans d'expériences a été menée afin d'optimiser le processus d'adsorption en le modélisant par la détermination d'une équation mathématique qui relie le rendement avec les paramètres étudiés et surtout pour mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres dans des domaines bien spécifiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination.

En effet, dans la présente étude, il a été montré que le coque d'arachide, un matériau naturel peu coûteux disponible localement en grandes quantités, est un adsorbant approprié et efficace pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Donc, il serait intéressant d'utiliser ce matériau pour le traitement des effluents industriels chargés en colorants.