



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



Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued
Faculté de la Technologie
Département de génie des procédés et de la pétrochimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER Académique
Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

1- ZEGHDI MOHAMMED

Intitulé:

Modélisation et Optimisation de l'adsorption
des polluants organiques par les plans de
surface de réponse

Soutenue le :13/06/2026

Devant le jury composé de:

Dr Chaibya Nacer

Président

Dr Boudouh Issame

Examineur

Dr LAMI Nassima

Encadreur

Année universitaire : 2025/2026

Remerciements

*Louange et gratitude à Dieu Tout-Puissant qui m'a guidé
pour mener à bien ce travail avec succès.*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à
mon encadrante, dr **Lami Nassima**, pour les efforts et la
rigueur dont elle a fait preuve, mettant ses compétences
scientifiques au service de ce travail pour qu'il soit réalisé
sous sa meilleure forme.*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury :
dr **Chaibya Nacer** pour avoir accepté de présider ce jury,
ainsi que dr **Boudouh Issame** qui m'honoré par sa
participation à l'évaluation de mon travail.*

*Je souhaite également remercier l'ensemble de mes
enseignants du département de Génie des Procédés, qui
m'ont soutenu par leur apport scientifique tout au long de
mon cursus universitaire.*

*Enfin, je remercie tous les enseignants, l'ensemble des
étudiants de ma promotion, mes amis, ainsi que tous ceux
qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de
cette recherche.*

Dédicace

Je commence par louer Dieu, puis j'adresse mes prières et mes salutations au Maître des mondes.

Ceci étant, je dédie le fruit de mon humble travail et la quintessence de mon savoir au plus grand trésor que le Tout-Miséricordieux m'ait accordé en ce monde, et qu'Il m'a ordonné d'honorer et de respecter : mes chers parents.

À ceux avec qui j'ai partagé mon toit et mes souvenirs, mes frères et sœurs, qui ont été un soutien pour moi, chacun en son nom. À mes oncles maternels qui m'ont soutenu, ainsi qu'à ma famille. Et je mentionne particulièrement les compagnons de route qui nous ont quittés.

Aux phares de la science et du savoir, mes enseignants, qui nous ont comblés de la générosité de leur savoir, ainsi qu'au personnel administratif du département de Génie des Procédés en particulier, et de la Faculté de Technologie en général, qui ont veillé à la gestion et à la facilitation de nos travaux et de nos besoins.

À mes compagnons et bien-aimés de ma promotion, avec qui j'ai vécu la peine des expériences et la saveur de la réussite. Aux étudiants qui ont emprunté les chemins du savoir avec passion et espoir, je prie Dieu Tout-Puissant pour que ce travail soit une lumière qui éclaire leur voie.

Enfin, je demande à Dieu que ce travail soit sincèrement voué à Sa noble Face, utile à Ses serviteurs, et accepté dans la balance de mes bonnes actions.

Résumé

Résumé :

Cette étude traite de la décontamination des systèmes aquatiques pollués par des colorants synthétiques récalcitrants, en ciblant le bleu de méthylène (BM) comme polluant organique modèle. La démarche repose sur la valorisation de déchets agricoles locaux, en l'occurrence les coques d'arachide (*Arachis hypogaea* L.), transformées en un biosorbant performant. Ce matériau a été soumis à une activation chimique double et séquentielle à l'aide d'acide chlorhydrique HCl, et d'hydroxyde de sodium NaOH, afin de développer sa porosité et de libérer ses sites actifs d'adsorption, sans recourir à un traitement thermique intensif.

Les résultats de la caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont mis en évidence le succès de la modification de surface et l'apparition des groupements fonctionnels responsables de la fixation du colorant. Parallèlement, la diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la préservation de la structure semi-cristalline du matériau tout en améliorant l'intensité de ses pics.

Les essais d'adsorption ont été menés en mode discontinu (*Batch*) et le suivi de la concentration du colorant a été réalisé par spectroscopie UV-Visible. Les résultats indiquent que les conditions optimales d'adsorption sont atteintes au pH naturel du colorant (pH = 6,4). La cinétique expérimentale suit rigoureusement le modèle de pseudo-second ordre, tandis que les données d'équilibre s'ajustent parfaitement au modèle de Langmuir, révélant une capacité maximale d'adsorption de 118 mg/g. De plus, l'énergie d'adsorption calculée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) indique un mécanisme de physisorption.

Les données expérimentales ont été couplées à une modélisation statistique par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) via un plan de Box-Behnken afin d'évaluer les interactions entre trois facteurs clés (pH, masse m et concentration C). L'analyse de la variance (ANOVA) a validé la fiabilité du modèle mathématique et a confirmé le rôle déterminant du pH en tant que facteur linéaire principal. Enfin, l'optimisation numérique par la fonction de désirabilité a défini les conditions théoriques optimales suivantes : pH = 9,11, concentration en colorant de 500 mg/L et masse de biosorbant de 107,57 mg. Ces conclusions démontrent l'efficacité de ce composite naturel activé chimiquement comme alternative économique et écologique prometteuse pour les technologies de traitement des eaux.

Mots-clés : Biosorption • Coques d'arachide • Bleu de méthylène • Méthodologie des surfaces de réponse (MSR) • Plan de Box-Behnken • Activation chimique • Modélisation cinétique et d'équilibre.

المخلص :

تتناول هذه الدراسة معالجة مشكلة تلوث المنظومات المائية بالأصبغ الاصطناعية المستعصية، بالتركيز على صباغ ازرق ميثيلين (BM) كملوث عضوي نموذجي، وذلك عبر تشمين نفايات زراعية محلية متمثلة في قشور الفول السوداني وتحويلها إلى مسترجع حيوي بإخضاعها لتنشيط كيميائي مزدوج ومتسلسل باستخدام حمض الهيدروكلوريك (HCl, 1M) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH 2M) لتطوير مساهمتها وتحرير مواقع الامتزاز النشطة دون الحاجة لمعالجة حرارية مكثفة.

أثبتت نتائج التوصيف البنيوي بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) نجاح التعديل السطحي وظهور المجموعات الوظيفية المسؤولة عن تثبيت الصباغ، في حين أكد حيود الأشعة السينية (DRX) المحافظة على البنية شبه البلورية للمادة مع تحسين شدة قممها. أجريت تجارب الامتزاز بنظام (Batch)، وتم تتبع تركيز الصباغ باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) أظهرت النتائج أن الظروف المثلى للامتزاز تتحقق عند الرقم الهيدروجيني الطبيعي للصباغ (pH=6.4)، حيث خضعت الحركية التجريبية لنموذج الرتبة الكاذبة الثانية (Pseudo-second ordre)، وتطابقت بيانات التوازن بشكل دقيق مع نموذج لانغمير (Langmuir)، محققة سعة امتزاز قصوى بلغت 118 mg/g، بينما أشارت طاقة الامتزاز المستخلصة من نموذج دوبينين-رادوشكيفيتش (DRK) إلى أن الآلية هي امتزاز فيزيائي (Physisorption).

تم دمج البيانات التجريبية مع النمذجة الإحصائية عبر تطبيق منهجية أسطح الاستجابة (MSR) باستخدام تصميم "بوكس-بينكن (Box-Behnken)" لتقييم التفاعلات المتبادلة بين ثلاثة عوامل رئيسية (pH، الكتلة m، والتركيز C)، حيث أكد تحليل التباين (ANOVA) موثوقية النموذج الرياضي وتأثير الـ pH الحاسم كعامل خطي رئيسي، لتحديد الشروط المثلى النظرية عبر دالة الرغبة عند pH = 9.11، وتركيز صباغ 500 mg/L، وكتلة مسترجع قدرها 107.57mg، مما يثبت نجاعة هذا المركب الطبيعي المنشط كيميائياً كبديل اقتصادي وبيئي واعد في تقنيات معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز الحيوي • قشور الفول السوداني • ازرق الميثيلين • منهجية أسطح الاستجابة (MSR) • تصميم بوكس-بينكن • التنشيط الكيميائي • النمذجة الحركية والتوازن.

Abstract:

This study addresses the decontamination of aquatic systems polluted by recalcitrant synthetic dyes, targeting methylene blue (MB) as a model organic pollutant. The approach is based on the valorization of local agricultural waste, specifically peanut shells (*Arachis hypogaea* L.), which were converted into a high-performance biosorbent. This material underwent a sequential dual chemical activation using hydrochloric acid (HCl) and sodium hydroxide (NaOH) to develop its porosity and expose its active adsorption sites, without resorting to intensive thermal treatment.

Structural characterization results obtained via Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated the success of the surface modification and highlighted the emergence of functional groups responsible for dye binding. Concurrently, X-ray Diffraction (XRD) confirmed the preservation of the material's semi-crystalline structure while enhancing its peak intensities.

Adsorption assays were conducted in batch mode, and the dye concentration was monitored using UV-Visible spectroscopy. The results indicate that optimal adsorption conditions are achieved at the natural pH of the dye (pH = 6.4). The experimental kinetics strictly follow the pseudo-second-order model, whereas the equilibrium data fit perfectly with the Langmuir isotherm model, revealing a maximum adsorption capacity of 118mg/g. Furthermore, the adsorption energy calculated from the Dubinin-Radushkevich (DR) model indicates a physisorption mechanism.

The experimental data were coupled with statistical modeling using Response Surface Methodology (RSM) via a Box-Behnken design to evaluate the interactions among three key factors (pH, biosorbent mass m , and dye concentration C). Analysis of Variance (ANOVA) validated the reliability of the mathematical model and confirmed the critical role of pH as the primary linear factor. Finally, numerical optimization using the desirability function defined the following optimal theoretical conditions: pH = 9.11, dye concentration of 500mg/L, and a biosorbent mass of 107.57mg. These findings demonstrate the efficacy of this chemically activated natural composite as a promising, economic, and eco-friendly alternative for water treatment technologies.

Keywords: Biosorption • Peanut shells • Methylene blue • Response Surface Methodology (RSM) • Box-Behnken design • Chemical activation • Kinetic and equilibrium modeling.

Remerciements	I
Dédicace	II
Résumé	III
Liste des abréviations	XII
Introduction Générale	1
I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1. Introduction	5
I.2. Colorants & polluants organiques	5
I.2.1. Généralités sur les polluants organiques	5
I.2.2. Les colorants : définition et utilisation	6
I.2.3. Classification des colorants	7
I.2.3.1. Classification chimique	7
I.2.3.2. Classification tinctoriale	9
I.2.4. Impact sanitaire et environnemental des colorants	10
I.2.5. Méthodes de traitement pour une élimination efficace des colorants	10
11	
I.3.1. Définition et types d'adsorption	11
I.3.2. Mécanisme d'adsorption	12
I.3.3. Interactions adsorbat-adsorbant	13
I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption	15
I.3.4.1. Effet du pH	15
I.3.4.2. Effet de la température	15
I.3.4.3. Effet du temps de contact	15
I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption	15
I.4. La biosorption	16
I.4.1. Principes et mécanismes de la biosorption	17
I.4.2. Les biosorbants	18
I.4.2.1. Les biosorbants d'origine végétale	18
I.4.2.2. Les coques d'arachide comme biosorbant	19
I.4.3. Amélioration des performances des biosorbants	20
I.4.4. Facteurs influençant l'efficacité de la biosorption	21
I.5. CONCLUSION	22
Références bibliographiques	23

II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALE & DE MODELISATION	27
II.1. Introduction	27
II.2. Réactifs et matériaux utilisés	27
II.3. Préparation de l'adsorbant	27
II.3.1. Traitement physique des coques d'arachide	28
II.3.2. Traitement chimique des coques d'arachide	28
II.4. Techniques de caractérisation	31
II.4.1. Identification des groupes fonctionnels par spectroscopie FTIR	31
II.4.2. Diffraction des rayons X	32
II.5. Élimination du bleu de méthylène comme polluant modèle.	33
II.5.1. Préparation des solutions étalons	34
II.5.2. Établissement de la courbe d'étalonnage (loi de Beer–Lambert)	35
II.5.3. Détermination des paramètres d'adsorption	37
II.5.3.1. Rendement d'élimination (R %)	37
II.5.3.2. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e)	38
II.5.4. Étude de l'adsorption de bleu de méthylène	38
II.5.4.1. Effet de temps de contact (Cinétique d'adsorption & modélisation)	38
II.5.4.2. Effet de la concentration initiale (Isotherme d'adsorption & modélisation)	39
II.5.4.3. Effet du pH de colorant	43
II.5.4.4. Effet de la masse d'adsorbant	43
II.6. Conclusion	43
Références bibliographiques	44
III : RESULTATS DE CARACTERISATION DU BIOADSORBANT ET L'APPLICATION A L'ADSORPTION	46
III.1. Introduction	47
III.2. Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant	47
III.2.1. Identification des groupes fonctionnels par spectroscopie FTIR	47
III.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	51
III.3. Résultats des études d'adsorption à l'équilibre	52
III.3.1. Étude de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption (q_e)	52
III.3.2. Étude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement (%) et la capacité d'adsorption (q_e)	53
III.3.3. Cinétique d'adsorption du colorant	54
III.3.4. L'isotherme d'adsorption	55

III.4. Modélisation des résultats d'adsorption	56
III.4.1. Modélisation de la cinétique	56
III.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	58
III.5. Conclusion	62
Références bibliographiques	63
IV : OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DE BM PAR LE PLAN DE BOX BEHNKEN	66
IV.1. Introduction	66
IV.2. Généralités sur la méthodologie des surfaces de réponse (msr)	66
IV.2.1. Définition et concepts fondamentaux de la méthodologie	66
IV.2.2. Objectifs principaux et domaines d'application en génie de procédé	67
IV.2.3. Comparaison entre la méthode conventionnelle (essais-erreurs) et la méthode statistique	67
IV.2.4. Typologie des plans d'expériences	68
IV.2.5. Plan expérimental de Box Behnken	69
IV.3. Méthodologie du plan d'expériences de box behnken	70
IV.3.1. Définition du domaine expérimental étudié	70
IV.3.2. Matrice d'expériences et résultats expérimentaux	70
IV.4. Modélisation mathématique et analyses statistiques du plan	71
IV.4.1. Établissement de l'équation polynomiale du second degré	71
IV.4.2. Test de signification par le test « t » de Student	72
IV.4.3. Critère de décision et intervalle de confiance	73
IV.4.4. Analyse de variance (ANOVA) et validation statistique du modèle	73
IV.4.5. Analyse de la significativité des termes du plan (Test de Student et P-value)	75
IV.4.6. Analyse des valeurs résiduelles	76
IV.5. Optimisation par les surfaces de réponse (msr)	77
IV.5.1. Diagramme des effets principaux	77
IV.5.2. Le Diagramme des effets d'interactions entre les facteurs	78
IV.5.3. Diagrammes de surface de réponse et de contour	79
IV.5.4. Détermination des conditions optimales par la fonction de désirabilité	82
IV.6. Conclusion	83
Références bibliographiques	84
Conclusion générale	85

Figure I.1 : Sources et parcours environnementaux des colorants	6
Figure I.2 : Impact des colorants sur la santé humaine et les écosystèmes	7
Figure I.3: Méthodes de traitement des colorants dans les eaux usées textiles	11
Figure I.4: Le phénomène d'adsorption	12
Figure I.5: Le mécanisme d'adsorption	13
Figure I.6 : Principales interactions adsorbat-adsorbant	14
Figure I.7 : Les quatre types d'isothermes d'adsorption	16
Figure I.8: Mécanismes de biosorption des polluants	17
Figure I.9 : Composition de biomasse lingno cellulosique	18
Figure I.10 : Diversité des bioadsorbants végétaux	19
Figure I.11 : Composition et structure des coques d'arachides	20
Figure II.1 : Schéma synoptique des différents procédés de traitement pour la preparation des coques d'arachide	28
Figure II.2 : L'agitation des coques d'arachide au cours du traitement chimique.	29
Figure II.3 : Mesure du pH après traitement et vérification de la neutralité du milieu à l'aide de papier pH.	29
Figure II.4: Poudre de coques d'arachide après séchage et traitement acide par HCl.	30
Figure II.5 : Lavage et séparation des coques d'arachide traitées chimiquement sur tamis en plastique.	30
Figure II.6: Poudre de coques d'arachide (C_{ArA}) après séchage et traitement alcalin par la NaOH.	31
Figure II.7: Quantité de C_{ArA} récupérée après traitement chimique.	31
Figure II.8 : Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	32
Figure II.9 : Solution mère de Bleu de Méthylène.	34
Figure II.10 : Échantillons dilués à partir de la solution mère, prêts pour les études d'adsorption.	35
Figure II.11: Le spectromètre UV-Vis.	35
Figure II.12 : La Loi de Beer-Lambert	36
Figure II.13: La courbe d'étalonnage.	37
Figure III. 1 : Les spectres IRTF des C_{Ar} : brute, activée et après adsorption du BM.	48
Figure III.2 : Les diffractogrammes de rayons X (DRX) des matériaux $C_{Ar_{brut}}$, $C_{Ar_{activé}}$	51
Figure III.3: Courbe de la capacité d'adsorption en fonction du pH	53

Figure III.4: Effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination (R%) et la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) du bleu de méthylène.	53
Figure III.5: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les $CAr_{activé}$	54
Figure III.6: Isotherme d'adsorption du BM sur $CAr_{activé}$	55
Figure III.7: Cinétiques d'adsorption du BM sur $CAr_{activé}$	57
Figure III.8: Régression non linéaire de l'isotherme d'adsorption du BM sur les $CAr_{activée}$	59
Figure III.9 : Fit linéaire de modèle de DRK de l'isotherme d'adsorption du BM sur $CAr_{activée}$	61
Figure IV.1: Configuration spatiale des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken (3 facteurs)	70
Figure IV.2: Détermination de la valeur critique t_{crit} à partir de la table de Student.	73
Figure IV.3: Distribution des valeurs résiduelles	76
Figure IV.4: Diagramme de distribution des effets principaux sur le rendement d'élimination.	78
Figure IV.5: Diagramme d'analyse des interactions entre les facteurs.	79
Figure IV.6: Profil de surface de réponse (3D) l'effet de la masse du bio-adsorbant (m) et de la concentration initiale (C) sur le rendement d'adsorption.	80
Figure IV.7: Profil de surface de réponse (3D) de entre le pH de la solution et la concentration en polluant (C) pour l'optimisation du rendement	80
Figure IV.8: Valeurs prédites Y_{cal} en fonction de valeurs réelles Y_{exp}	81
Figure IV.9: Détermination des valeurs optimales.	82

Tableau I.1 : Classification chimique des colorants	8
Tableau I.2 : Classification tinctoriale des colorants.	9
Tableau I.3 : comparaison entre physisorption et chimisorption.	12
Tableau II. 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du BM.	33
Tableau II.2 : Équations mathématiques et paramètres clés des modèles cinétiques.	41
Tableau III.1 : Paramètres et constantes des différents modèles cinétiques pour L'adsorption du BM sur CAr _{activée} .	58
Tableau III.2 : les Constantes des différents modèles d'isothermes d'adsorption du BM sur CAr _{activée} .	60
Tableau IV.1: Domaine d'étude plan de Box Behnken	70
Tableau IV.2: Domaine d'étude et matrice d'expérience du plan Box Behnken.	71
Tableau IV.3 : Résultats du test de signification pour le plan de Box-Behnken	74

Liste des abréviations

MSR : Méthodologie des Surfaces de Réponse.

PSR : Plans pour Surfaces de Réponses.

DBO : Demande Biologique en Oxygène.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

DOE : Design of Experiments (Méthodologie des plans d'expériences).

A : Absorbance (sans unité) / Surface spécifique.

E : Valeur moyenne de l'énergie d'adsorption.

K_1 : Constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre.

K_2 : Constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre.

K_F : Constante de Freundlich (indicateur de la capacité d'adsorption).

K_L : Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption de Langmuir

α (alpha): Constante du modèle d'Elovich

β (bêta): Constante du modèle d'Elovich

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre .

$q_{\max}$: Capacité maximale d'adsorption théorique .

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t .

R (%) : Rendement (ou taux) d'élimination du polluant.

R^2 : Coefficient de détermination (qualité d'ajustement du modèle).

R_L : Facteur de séparation (paramètre d'équilibre de Langmuir).

X_i : Variables codées/Facteurs du système dans les plans d'expériences.

Y : Réponse expérimentale étudiée.

ε (epsilon): Potentiel de Polanyi

Introduction

Générale

L'expansion industrielle rapide, notamment dans le secteur textile, génère des effluents complexes chargés en colorants synthétiques. Même à l'état de traces, ces micropolluants aromatiques, peu biodégradables et persistants, altèrent la transparence des milieux aquatiques, inhibent la photosynthèse et présentent des risques toxicologiques avérés (mutagénicité, perturbations endocriniennes, atteintes hépatorénales). Leur rejet sans traitement préalable constitue une menace environnementale et sanitaire majeure, rendant indispensable la mise en œuvre de procédés de dépollution efficaces, durables et économiquement viables.

Diverses méthodes physico-chimiques, biologiques et membranaires ont été développées pour traiter ces rejets. Toutefois, leur application à l'échelle industrielle se heurte souvent : à des coûts énergétiques élevés, à la génération de boues secondaires ou à une efficacité limitée face aux faibles concentrations. Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme une alternative compétitive : procédé simple, modulable et non destructif, elle permet de transférer sélectivement les molécules colorées vers une phase solide, avec un rendement notable même pour des traces de polluants et une mise en œuvre opérationnelle aisée.

Si le charbon actif commercial demeure l'adsorbant de référence, son coût de production et sa régénération énergivore en limitent l'usage à grande échelle. Cette réalité a orienté la recherche vers la valorisation de résidus agricoles, abondants, renouvelables et naturellement riches en groupements fonctionnels de surface (hydroxyles, carboxyles, phénols). Cependant, leur porosité brute reste souvent insuffisante pour des applications exigeantes. L'activation chimique permet de restructurer la matrice lignocellulosique, d'élargir le réseau poreux et d'augmenter significativement la surface spécifique, transformant ainsi un déchet à faible valeur en un biosorbant performant, économiquement accessible et inscrit dans une logique d'économie circulaire.

La performance d'un procédé d'adsorption dépend de multiples paramètres interdépendants : pH, concentration initiale, dose d'adsorbant, temps de contact et température. L'approche traditionnelle « un facteur à la fois », outre son caractère chronophage et coûteux en réactifs, occulte systématiquement les interactions entre variables. La méthodologie de surface de réponse (*Response Surface Methodology*, RSM), et plus particulièrement le plan de Box-Behnken, offre une alternative robuste : elle permet, via un nombre réduit d'expériences,

de modéliser mathématiquement la réponse du système, de quantifier les effets croisés et de déterminer les conditions opératoires optimales sans tester les combinaisons extrêmes susceptibles de biaiser les résultats.

Dans cette perspective, le présent travail s'inscrit dans une démarche appliquée visant à concilier dépollution, valorisation de biomasse et optimisation statistique. L'objectif principal est de préparer un biosorbant à bas coût à partir d'un déchet agricole (coques d'arachides), d'en améliorer la capacité d'adsorption par activation chimique afin d'augmenter sa surface spécifique, de l'appliquer à l'élimination du bleu de méthylène (colorant cationique modèle des effluents textiles), et d'optimiser les paramètres opératoires via un plan de Box-Behnken. Plus spécifiquement, ce travail vise à :

1. Préparer et caractériser physico-chimiquement le biosorbant activé (texture, morphologie, chimie de surface) ;
2. Évaluer ses performances de rétention du bleu de méthylène et identifier les mécanismes cinétiques et isothermes gouvernant l'adsorption;
3. Appliquer un plan de Box-Behnken pour modéliser les interactions paramétriques, déterminer les conditions optimales d'élimination et valider le modèle statistique ;
4. Proposer un protocole expérimental reproductible, économique et transposable, contribuant au développement de solutions durables de traitement des eaux industrielles.

Ce mémoire s'articule autour de quatre parties. Le premier chapitre dresse un état de l'art sur la pollution par les colorants textiles, les procédés de traitement existants et les principes de l'adsorption sur supports biosourcés activés. Le deuxième chapitre détaille les protocoles de préparation du biosorbant, les techniques de caractérisation. Le troisième chapitre présente et discute les résultats d'adsorption, les modèles cinétiques et isothermes, le quatrième chapitre est dédié à la méthodologie expérimentale associée au plan de Box-Behnken ainsi que les résultats de la modélisation statistique et la validation des conditions optimales. Enfin, une conclusion générale synthétise les apports de l'étude, analyse les mécanismes mis en jeu et ouvre sur des perspectives de régénération du matériau et de validation en flux continu à l'échelle pilote.

Chapitre I:

*Étude bibliographique et
cadre théorique des
procédés d'adsorption*

I : Étude bibliographique et cadre théorique des procédés d'adsorption

I.1. INTRODUCTION

La pollution des milieux aquatiques par les rejets industriels, agricoles et domestiques constitue une menace environnementale et sanitaire majeure. Parmi les polluants les plus préoccupants figurent les colorants synthétiques, utilisés massivement dans les secteurs textile, pharmaceutique, alimentaire et cosmétique. Leur persistance, leur toxicité et leur difficulté à être dégradés par les traitements biologiques conventionnels imposent le recours à des procédés physico-chimiques avancés. L'adsorption sur matériaux poreux, et plus récemment sur des biosorbants issus de déchets agricoles, s'impose comme une solution efficace, économique et respectueuse de l'environnement[1].

Ce chapitre a pour objectif de poser les fondements théoriques nécessaires à la compréhension de notre étude expérimentale. Après avoir présenté les colorants en tant que polluants organiques cibles et leurs impacts, nous décrirons les principales méthodes de traitement, en mettant l'accent sur l'adsorption. Les mécanismes fondamentaux de l'adsorption, les facteurs qui l'influencent, les modèles d'isothermes et de cinétique seront ensuite détaillés. Enfin, nous nous intéresserons à la valorisation des déchets agricoles, et plus particulièrement aux coques d'arachide, comme adsorbants naturels ou activés, en analysant leurs caractéristiques structurales, leurs groupes fonctionnels et leurs performances rapportées dans la littérature récente.

I.2. COLORANTS & POLLUANTS ORGANIQUES

I.2.1. Généralités sur les polluants organiques

Les rejets pharmaceutiques, les colorants, les détergents et les désinfectants sont des molécules synthétiques produites quotidiennement. Leur principale problématique réside dans leur robustesse : ils persistent face aux traitements biologiques classiques. En Algérie, le manque d'infrastructures d'épuration conduit la majorité des usines à rejeter leurs effluents directement dans l'environnement. Ces polluants se retrouvent dans les cours d'eau, exposant les écosystèmes et les populations à leurs effets nocifs.

Au-delà des rejets industriels, les hydrocarbures et les pesticides partagent cette dangerosité. Les pesticides, massivement employés en agriculture, s'infiltrant dans l'eau et leur toxicité pour l'Homme est avérée (cancers, troubles de la fertilité) [1].

I.2.2. Les colorants : définition et utilisation

Les colorants sont des composés chromophores conçus pour donner de la couleur à divers matériaux (papiers, tissus, plastiques) via des interactions moléculaires. L'humanité les utilise depuis des millénaires [2]. **Figure I.1** illustre leurs sources (industries, stations d'épuration, ménages) et leurs parcours environnementaux [3].

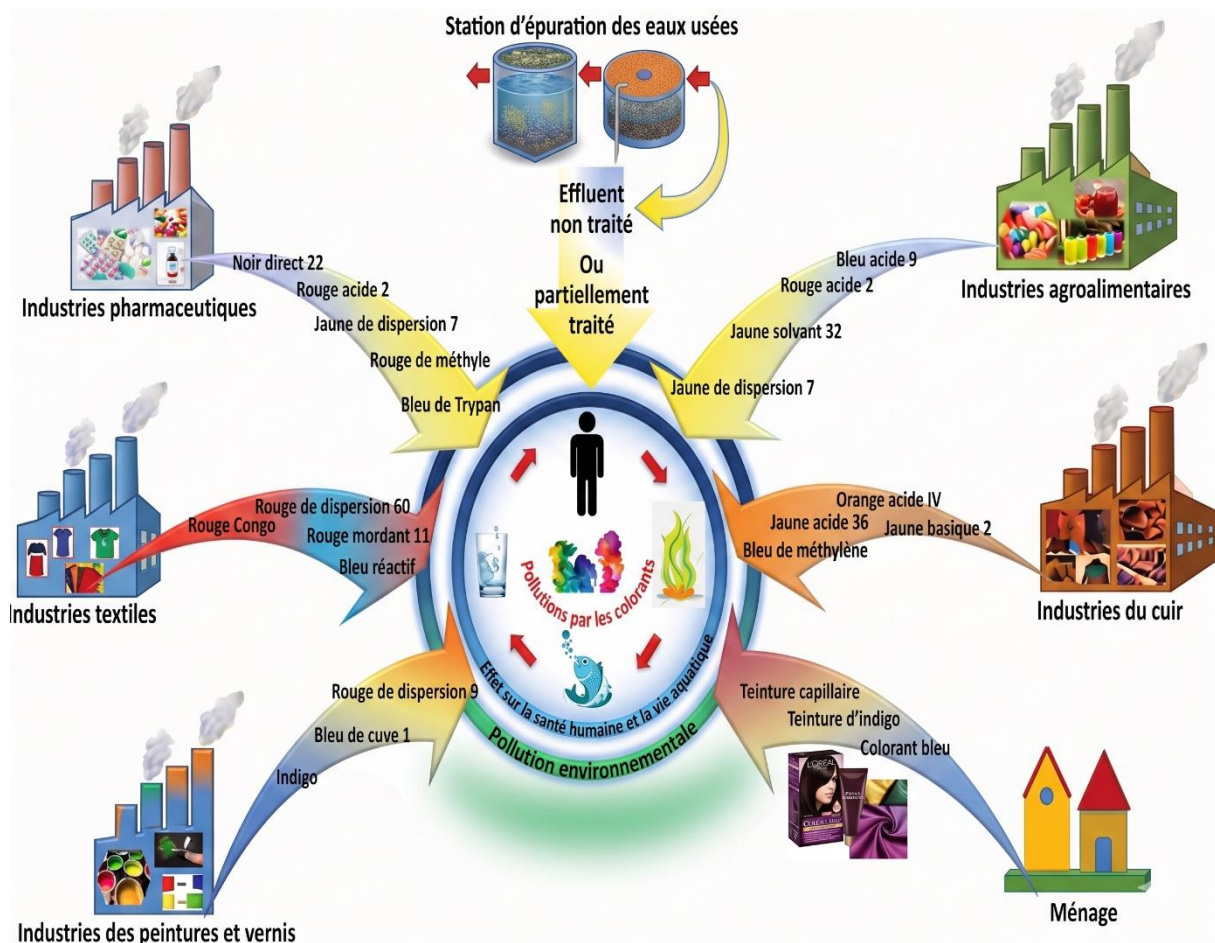


Figure I.1 : Sources et parcours environnementaux des colorants [4].

L'utilisation d'un colorant répond à deux critères : stabilité photolytique et résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) ainsi qu'aux attaques microbiennes [5]. La classification des colorants prend en compte leur structure chimique, leurs propriétés physico-chimiques, leurs origines et leurs applications. Parallèlement à la nature dangereuse des effluents industriels [6]. Ces effluents contiennent souvent des composés toxiques et cancérogènes nocifs tant pour la santé humaine que pour les écosystèmes ; **Figure I.2** montre l'effet de cette pollution.

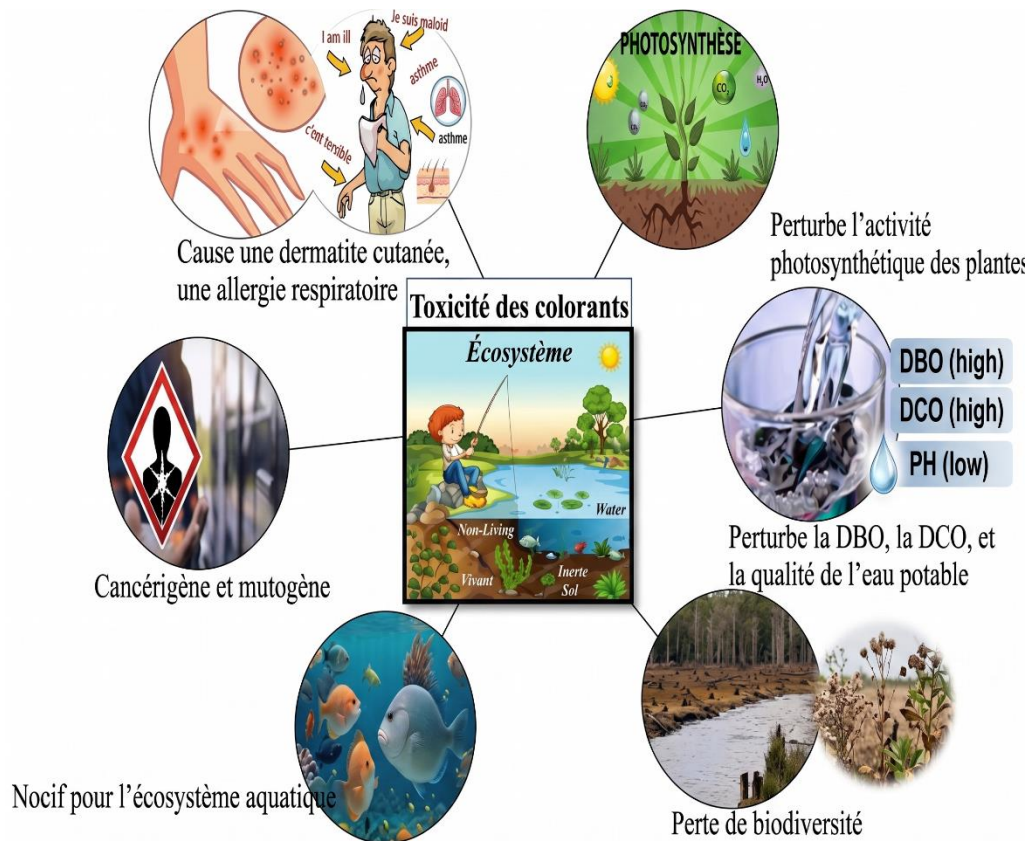


Figure I.2 : Impact des colorants sur la santé humaine et les écosystèmes [4].

I.2.3. Classification des colorants

Les colorants commerciaux peuvent être classés selon leur structure, leur couleur ou leur technique d'application [7].

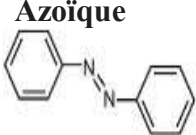
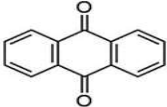
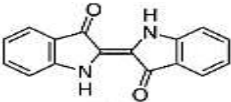
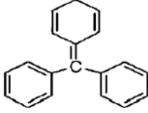
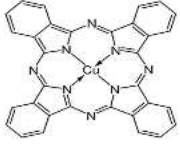
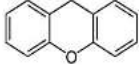
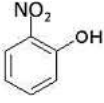
En raison de la complexité de la nomenclature des couleurs, on privilégie la classification basée sur l'application. Le **Tableau I.1** présente la classification selon la structure chimique, et le **Tableau I.2** selon l'application tinctoriale.

Outre ces classifications, on distingue les colorants selon leur charge en solution : cationiques (basiques), anioniques (directs, acides, réactifs) et non ioniques (dispersés) [8].

I.2.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

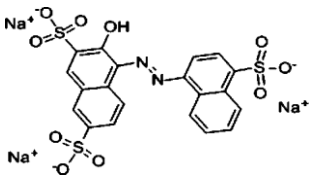
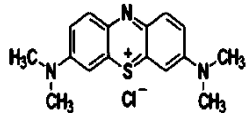
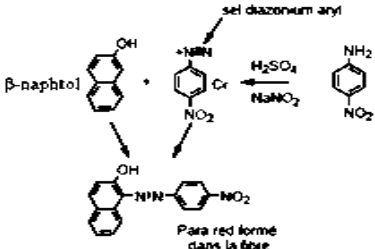
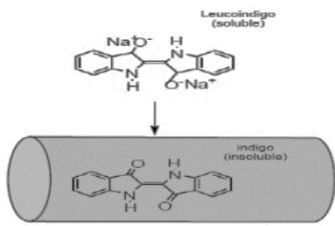
Tableau I.1 : Classification chimique des colorants [9].

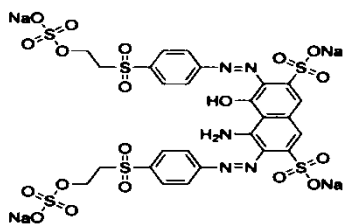
Famille chimique	Caractéristiques principaux & Structures	Utilisations & Spécificités
Azoïque 	Sa structure contient un ou plusieurs groupements azoïques - N=N-. Ce sont les colorants les plus utilisés dans l'industrie textile.	Très utilisés en textile pour leur résistance (lumière, acides/bases, oxygène). Toxiques, cancérigènes et résistants à la biodégradation.
Anthraquinonique 	Dérivés de l'anthracène avec un groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique	Présents à l'état naturel (plantes comme l'aloès, rhubarbe). Coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.
Indigoïde 	Dérivés de l'indigo (le plus ancien avec la pourpre). Fixation de substituants sur la molécule	Remarquable résistance au lavage, mais solidité moyenne à la lumière. Utilisés en textile, pharmacie, confiserie et diagnostic médical
	Dérivés du méthane, composés de 3 cycles phényleliés à un carbone central.	Structure de base pour de nombreux colorants.
Phtalocyanine 	Structure complexe possédant un atome métallique central (ex: Cu, Co, Pb, Fe, Mg).	Fabrication d'encre, pigments pour peinture et teinture textile
 Xanthène	Les composés de cette classe présentent une intense fluorescence. Le membre le plus représentatif est la fluorescéine.	Utilisés en alimentation, cosmétique, textile et impression
Colorants nitrés et nitrosés 	Ils possèdent une structure simple composée d'un groupement nitro (-NO ₂) lié à un groupement amine ou hydroxyle.	Nuances limitées (jaune/brun). Moins répandus, faible intérêt industriel

I.2.3.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

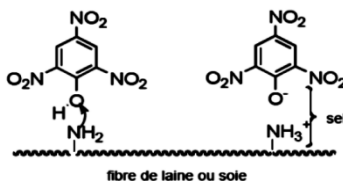
Tableau I.2 : Classification tinctoriale des colorants[5].

Classe tinctoriale	Solubilité & Mode de fixation	Fibres / Substrats cibles
Colorants acides  (anioniques)	Solubles dans l'eau (groupements sulfonates ou carboxylates). Liaisons ioniques entre les anions du colorant et l'ammonium de la fibre.	Fibres animales (laine, soie) et quelques acryliques modifiées.
Colorants basiques  (cationiques)	Sels d'amines organiques solubles dans l'eau. Liaisons solides entre sites cationiques (colorant) et anioniques (fibre).	Coton, certains polyamides et polyester modifiés. Impact dangereux sur l'environnement.
Colorants développés (azoïques insolubles) 	Insolubles. Se développent directement sur la fibre par réaction de couplage (base diazotée + agent de couplage).	Teintures très solides sur fibres cellulosiques.
Colorants de cuve 	Insolubles dans l'eau. Action en 2 étapes : 1) Réduction alcaline (forme soluble leuco-dérivé), 2) Ré-oxydation in situ (forme insoluble fixée).	Fibres cellulosiques (notamment le coton) et fibres animales.

Colorants réactifs

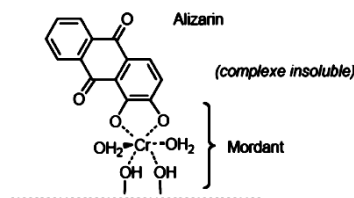
Possèdent des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec la fibre.

Fibres cellulosiques, d'origine animale et polyamides.

Colorants directs

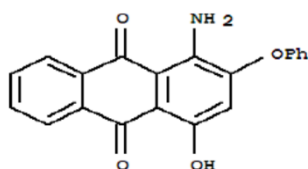
Anioniques solubles dans l'eau. Fixation par des liaisons faibles (résistance limitée au lavage/eau).

Fibres cellulosiques (coton). Ce sont les moins chers.



Groupements capables de réagir avec des sels métalliques (souvent à base de bichromate / chrome) préalablement fixés sur la fibre.

Formation d'un complexe métallique très solide et stable.

Colorants à mordants**Colorants dispersés**

Très peu solubles dans l'eau, appliqués sous forme de poudre fine dispersée. Fixation par liaisons hydrogène, dipôle-dipôle ou forces de Van der Waals.

Fibres artificielles et synthétiques.

I.2.4. Impact sanitaire et environnemental des colorants

L'industrie textile rejette massivement des colorants non fixés. Sur le plan humain, l'exposition aux colorants azoïques, réactifs ou au triphénylméthane provoque des dermites, eczéma, asthme et des risques cancérogènes via la libération d'amines toxiques [10][11]. Sur le plan environnemental, ces rejets perturbent les stations d'épuration, bloquent la lumière nécessaire à la photosynthèse et provoquent une eutrophisation (prolifération d'algues). Les métaux lourds associés (Cd, Pb, Cu, Zn), non biodégradables, s'accumulent et induisent saturnisme, troubles neurologiques, rénaux et cardiovasculaires [12].

I.2.5. Méthodes de traitement pour une élimination efficace des colorants

Plusieurs techniques existent : coagulation, oxydation chimique, séparation par membrane, traitement électrochimique, dégradation microbienne aérobie/anaérobie.

Chaque méthode présente des limites. La **Figure I.3** présente les différentes méthodes [4].

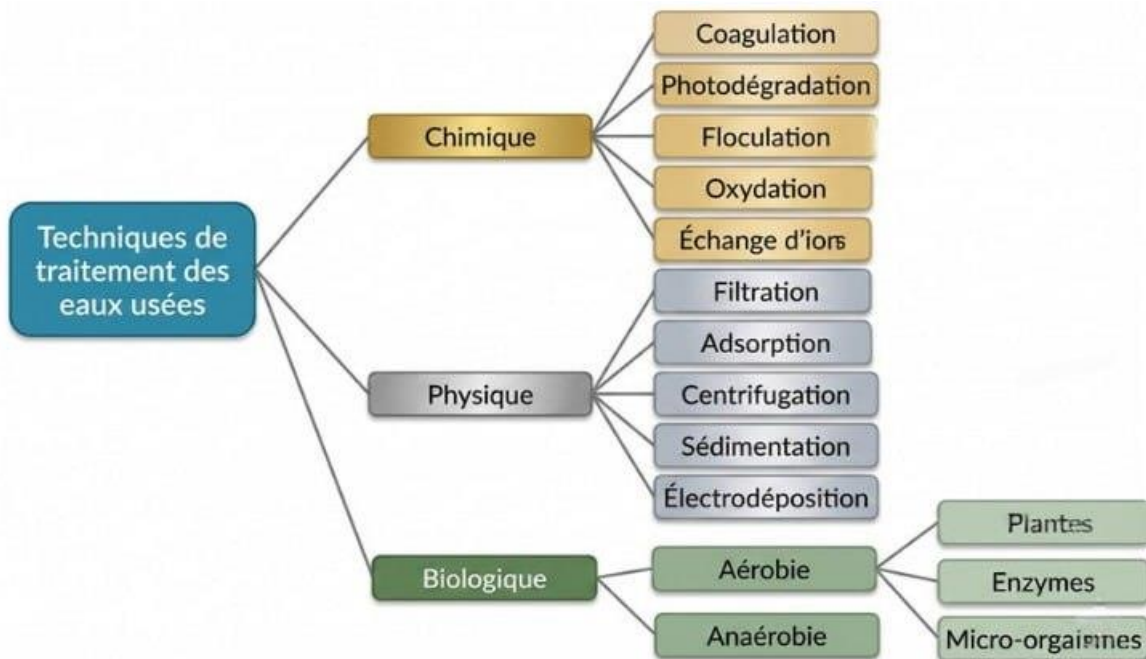


Figure I.3: Méthodes de traitement des colorants dans les eaux usées textiles [4].

L'adsorption est une méthode physique qui peut être couplée aux méthodes destructives. Elle présente un intérêt majeur en raison de son faible coût, de sa simplicité de conception, de sa facilité d'utilisation et de sa flexibilité face à une charge polluante élevée [13]. Elle transfère le polluant de la phase liquide vers la phase solide sans le détruire. Le procédé d'adsorption est détaillé dans la section suivante[14].

I.3. ADSORPTION

I.3.1. Définition et types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se traduit par l'existence d'interfaces gaz/solide ou liquide/solide [1]. L'adhésion de particules (adsorbats) sur un matériau solide (adsorbant) est spontanée et résulte de forces non compensées en surface. On distingue deux types principaux (**Figure I.4**) :

- ❖ **Physisorption** : forces de Van der Waals, faible énergie, réversible, multicouche possible.
- ❖ **Chimisorption** : liaisons covalentes ou ioniques, forte énergie, monocouche, souvent irréversible.

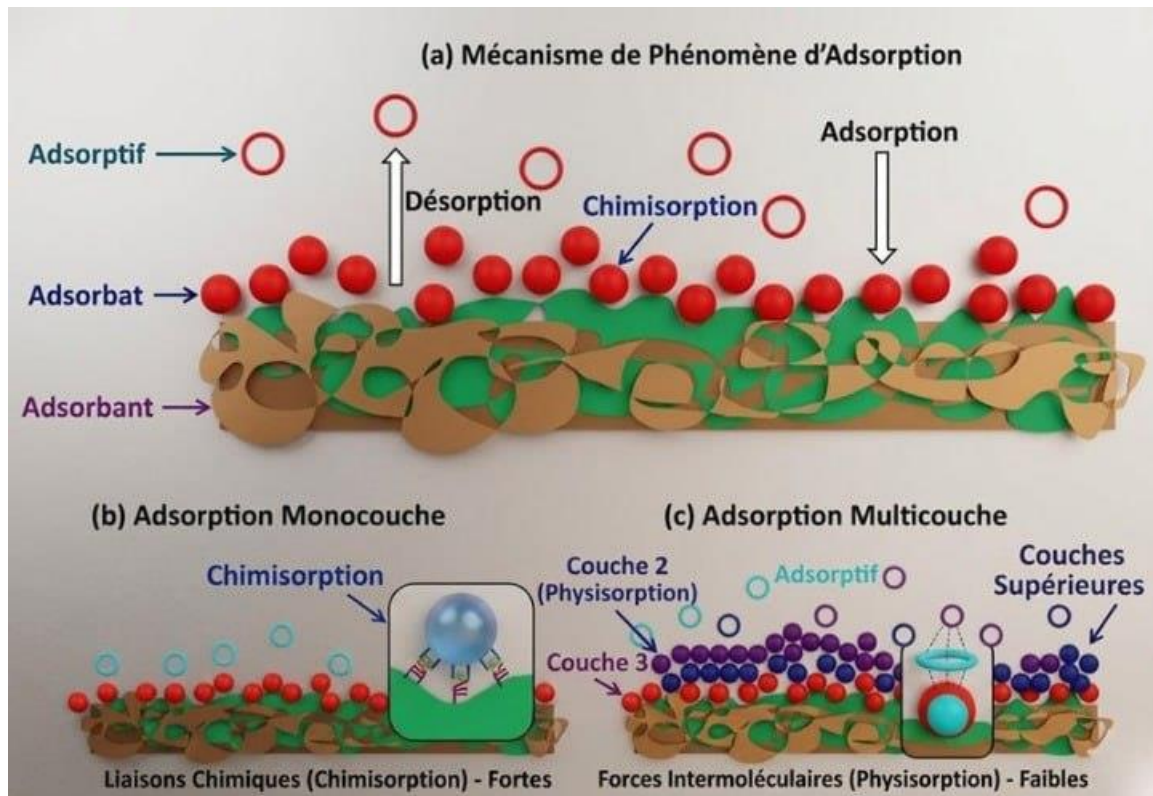


Figure I.4: Le phénomène d'adsorption[15].

Le **Tableau I.3** compare ces deux mécanismes.

Tableau I.3 : comparaison entre physisorption et chimisorption [16].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche
Energie	Faible	Elevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

I.3.2. Mécanisme d'adsorption

Le transfert de masse d'une espèce de la phase fluide vers l'adsorbant se déroule en trois étapes (**Figure I.5**) :

- ① **Diffusion externe (extra-granulaire)** : le soluté traverse le film fluide jusqu'à la surface externe du grain.
- ② **Diffusion interne (intra-granulaire)** : le soluté progresse dans la structure poreuse vers les sites actifs.
- ③ **Réaction d'adsorption** : fixation sur les sites actifs (physisorption ou chimisorption).

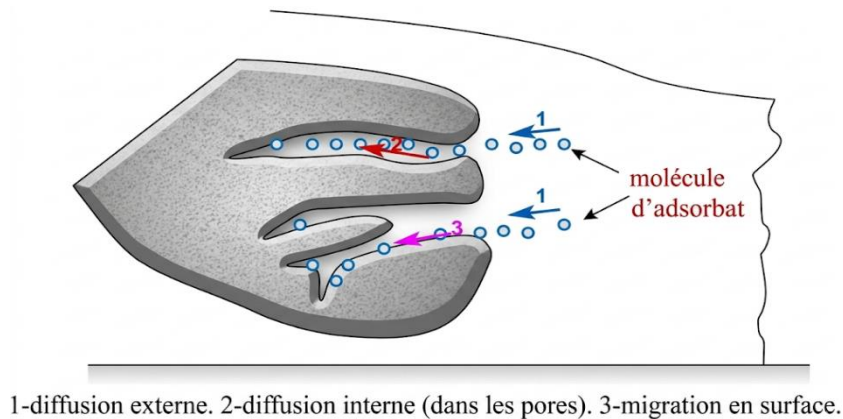


Figure I.5: Le mécanisme d'adsorption[15].

I.3.3. Interactions adsorbat-adsorbant

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux liaisons adsorbat-adsorbant qui sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands
- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre interactions principales sont distinguées (**Figure I.6**) :

✚ Liaison ionique ou échange d'ions

Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des carbones activés. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

✚ Liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires

des molécules adsorbant. Il y a une compétition avec l'eau, mais efficace si les sites sont accessibles.

⚡ Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'ajoute à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable.

⚡ Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- Un mécanisme de partition. La surface de l'adsorbant est assimilée à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

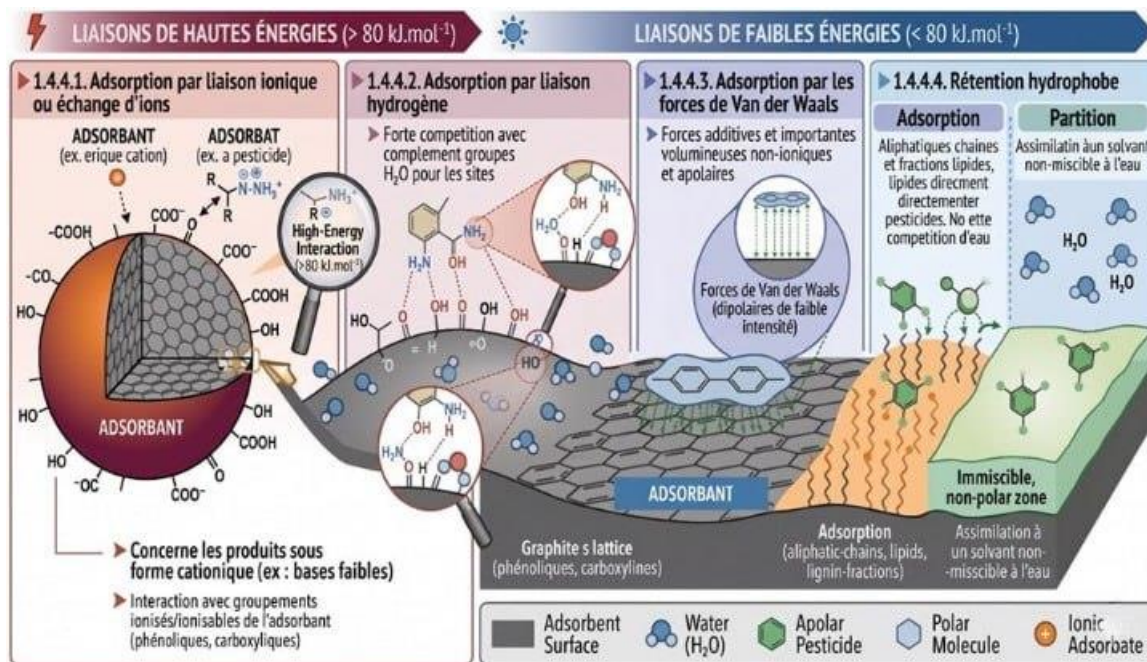


Figure I.6 : Principales interactions adsorbant-adsorbant[17]

I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption

I.3.4.1. Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre clé qui contrôle l'efficacité de l'adsorption. Le pH modifie la charge de surface de l'adsorbant en milieu acide, les ions H^+ entrent en compétition avec les cations métalliques ; en milieu basique, la surface se déprotonne et attire les cations. Pour les colorants, l'effet dépend de leur structure [18].

I.3.4.2. Effet de la température

L'adsorption étant généralement exothermique, sa capacité diminue quand la température augmente. Cependant, une hausse de température accélère la cinétique. En système ouvert, une baisse d'humidité relative peut libérer des sites d'adsorption et inverser la tendance [19].

I.3.4.3. Effet du temps de contact

Le temps de contact entre l'adsorbant et la solution polluée est un paramètre fondamental qui détermine l'efficacité du processus d'adsorption [20]. Trois phases se succèdent : une phase initiale rapide (sites libres), une phase intermédiaire ralentie (remplissage des pores, diffusion interne) et un plateau d'équilibre. Un système multi-étages permet de réduire le temps total de contact [20].

I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. dont , Les revues de et, plus récemment, de présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification[21]. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent :

Les formes « L » dite de « Langmuir » et « H » dite de « haute affinité » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs [21].

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau[22]. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme « S » dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est

d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » dite de « partition constante » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport (appelé coefficient de distribution) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [7].

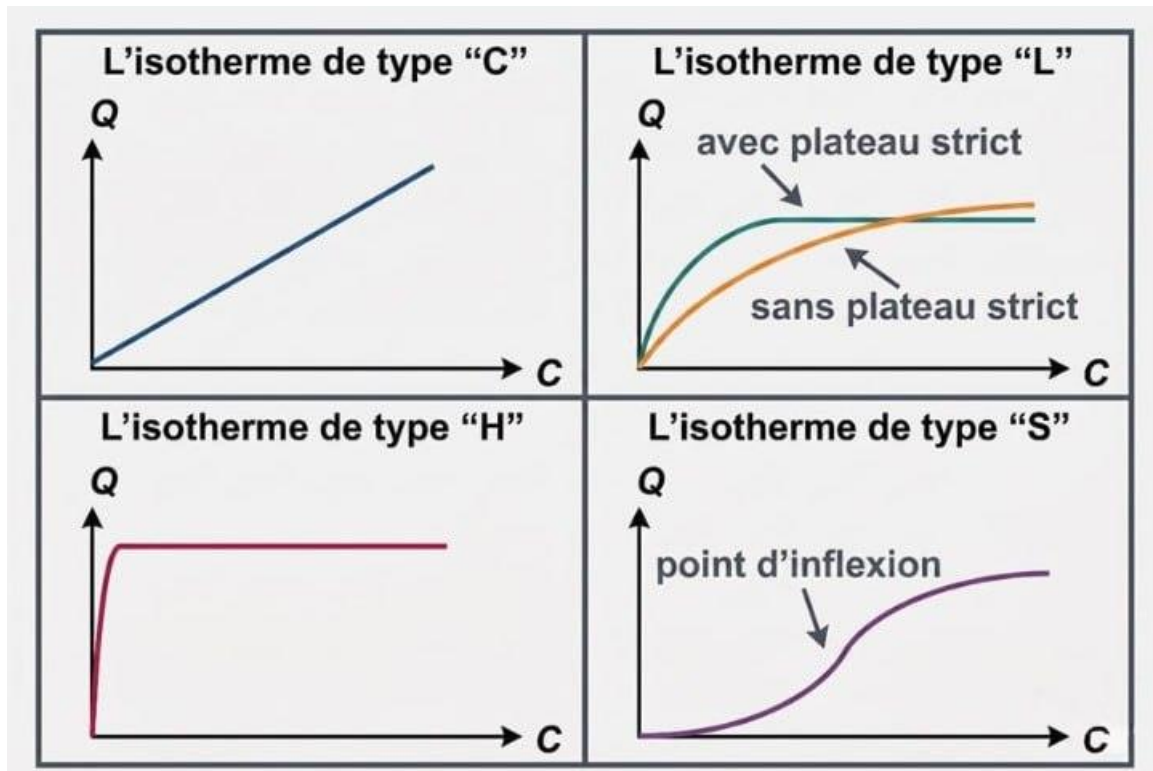


Figure I.7 : Les quatre types d'isothermes d'adsorption [22].

I.4. LA BIOSORPTION

La biosorption s'impose actuellement comme une alternative des plus prometteuses pour la décontamination des eaux chargées en polluants organiques, en particulier les colorants textiles. Contrairement aux méthodes physico-chimiques conventionnelles, fréquemment onéreuses et génératrices de boues secondaires complexes à traiter, ce procédé exploite des biomatériaux, principalement issus de résidus agricoles ou de sous-produits industriels. Ces matrices biologiques ont la capacité de fixer les contaminants à leur surface via divers mécanismes d'interaction. Ainsi, cette démarche s'inscrit dans une double perspective : assurer une épuration efficace des effluents industriels tout en valorisant des déchets initialement destinés à l'élimination[23].

I.4.1. Principes et mécanismes de la biosorption

La biosorption est un phénomène complexe qui implique plusieurs mécanismes simultanés ou successifs, dont l'adsorption physique, la complexation, la précipitation, l'échange d'ions et la chélation (**Figure I.8**). Ces interactions sont gouvernées par la nature chimique de la surface du biosorbant, notamment la présence de groupements fonctionnels actifs tels que les hydroxyles ($-OH$), les carboxyles ($-COOH$), les amines ($-NH_2$) et les groupements carbonyles ($-C=O$). La nature et l'importance relative de ces mécanismes dépendent à la fois des propriétés chimiques du biosorbant et des caractéristiques physicochimiques du polluant concerné [24].

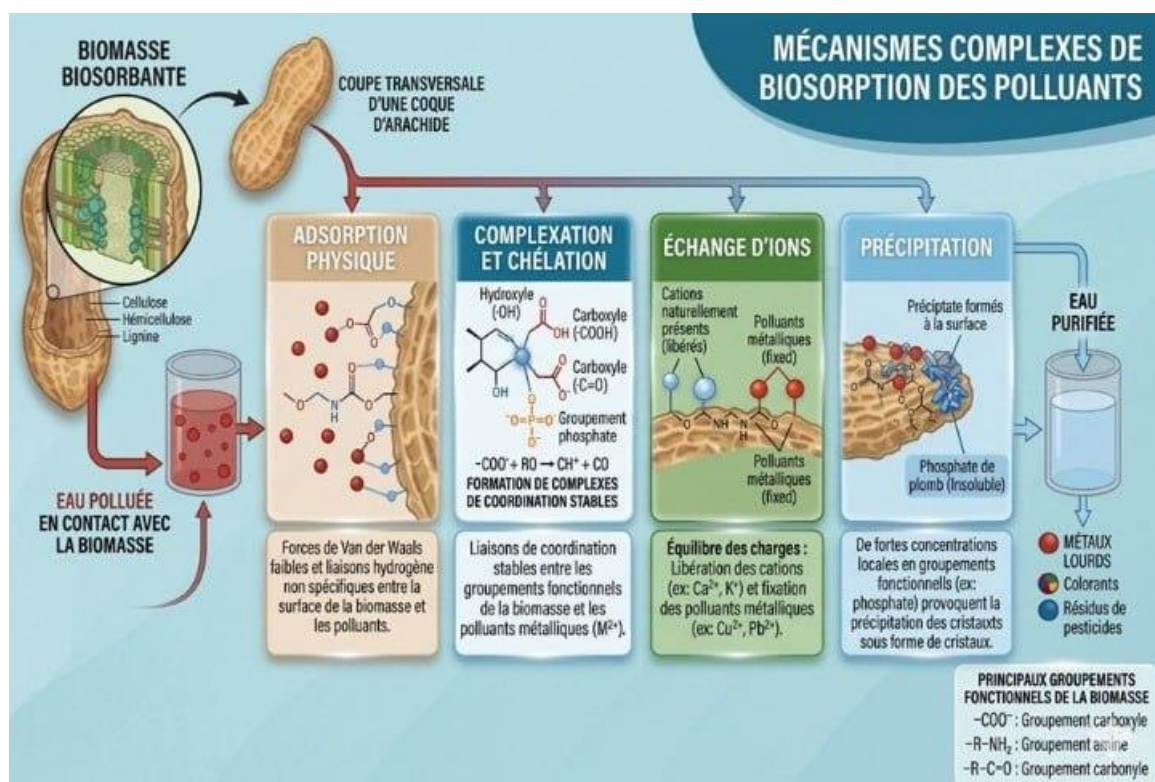


Figure I.8: Mécanismes de biosorption des polluants[17].

Ce qui confère aux matériaux lignocellulosiques leur efficacité remarquable, c'est la richesse de leur surface en groupements fonctionnels réactifs. Ces groupements, mis en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), jouent le rôle de sites actifs de liaison avec les molécules de polluants en solution. La capacité d'un biosorbant à retenir les contaminants dépend donc directement de la densité, de la nature et de l'accessibilité de ces sites fonctionnels [25].

I.4.2. Les biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc.. . Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche [26] .

I.4.2.1. Les biosorbants d'origine végétale

Constituent la catégorie la plus étudiée dans la littérature scientifique, en raison de leur disponibilité universelle, de leur faible coût de revient et de leurs propriétés structurales favorables à l'adsorption. Ces matériaux, essentiellement composés de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (**Figure I.9**), présentent naturellement une architecture poreuse et une surface spécifique développée, qui peuvent être encore améliorées par des traitements de modification chimique ou thermique[27] .

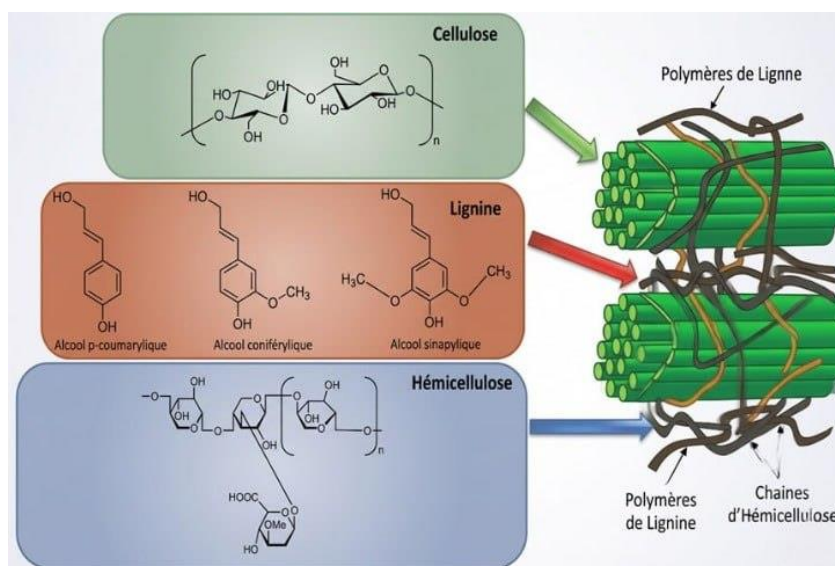


Figure I.9 : Composition de biomasse lingno cellulosique [28].

La diversité des biosorbants végétaux rapportés dans la littérature est considérable (**Figure I.10**).

On y trouve notamment : les coques de diverses légumineuses (arachide, soja, pois chiche), les bagasses de canne à sucre, les balles et pailles de céréales (blé, riz, maïs), les

écorces d'agrumes et d'arbres fruitiers, les noyaux de fruits (datte, olive, pêche), les tiges et feuilles de plantes herbacées, ainsi que les algues marines et les déchets de bois. Chacun de ces matériaux présente des caractéristiques physicochimiques spécifiques qui déterminent son affinité vis-à-vis des différentes catégories de polluants [29].



Figure I.10 : Diversité des bioadsorbants végétaux[28].

De nombreuses études ont démontré l'efficacité de ces biosorbants pour l'élimination d'une large gamme de polluants organiques et inorganiques, avec des taux de rétention pouvant dépasser 90 % dans des conditions expérimentales optimisées. Ces résultats confirment le potentiel réel de ces matériaux comme alternative crédible aux adsorbants commerciaux onéreux tels que le charbon actif [30].

I.4.2.2. Les coques d'arachide comme biosorbant

Les coques d'arachide (*Arachis hypogaea* L.) représentent un sous-produit agricole généré en très grande quantité à l'échelle mondiale, notamment dans les pays d'Afrique, d'Asie et d'Amérique du Sud. En Algérie, comme dans l'ensemble des régions du Maghreb ce résidu agro-industriel est majoritairement éliminé par incinération ou mis en décharge, engendrant ainsi une pollution environnementale secondaire. Leur valorisation en tant que biosorbant à faible coût s'inscrit donc dans une démarche de gestion durable des déchets et d'économie circulaire [31].

Les coques d'arachide sont principalement composées de cellulose (35–45 %), d'hémicellulose (15–25 %) et de lignine (25–35 %), ce qui leur confère une structure poreuse naturelle et une densité importante de groupements fonctionnels de surface. Ces caractéristiques structurales en font un précurseur de choix pour la préparation d'adsorbants activés chimiquement à haute performance [32].

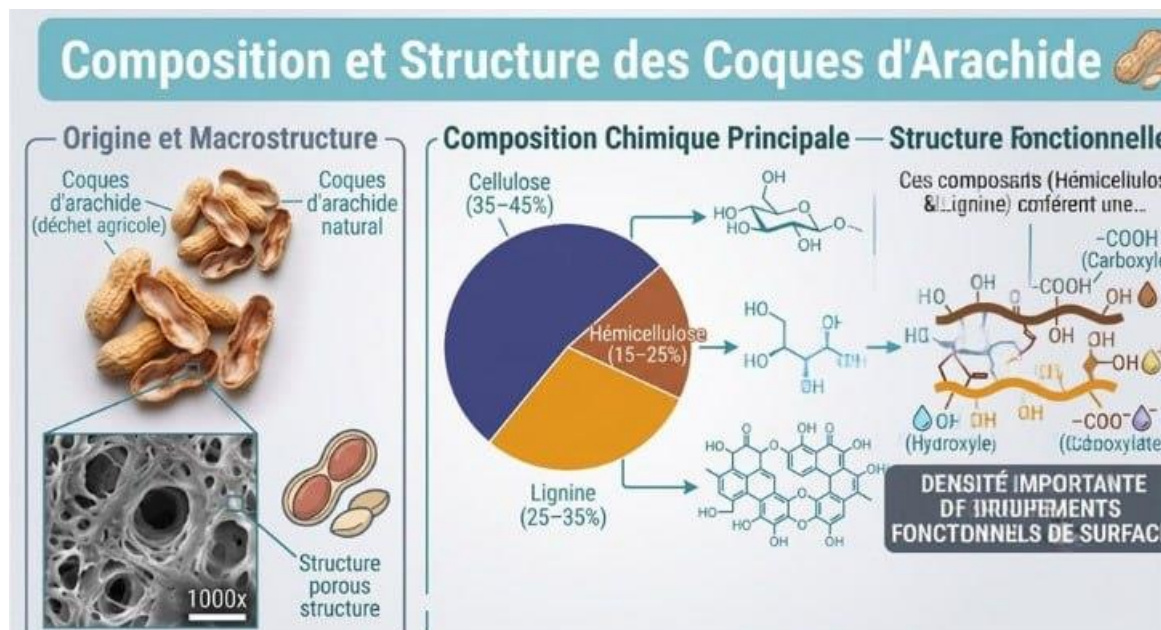


Figure I.11 : Composition et structure des coques d'arachides[33].

I.4.3. Amélioration des performances des biosorbants

À l'état brut, la plupart des biosorbants végétaux présentent des capacités d'adsorption limitées en raison de la présence d'impuretés de surface, d'une faible porosité et d'une accessibilité réduite des sites actifs.

Afin de lever ces limitations, des traitements de modification chimique sont couramment appliqués, visant à restructurer la surface du matériau, à augmenter sa surface spécifique et à enrichir ses groupements fonctionnels réactifs[34].

Le traitement acide, généralement réalisé à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl), d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou d'acide phosphorique (H₃PO₄), permet d'éliminer les impuretés minérales, les carbonates et les oxydes métalliques naturellement présents dans la biomasse, tout en développant une porosité de surface favorable à la rétention des polluants[35]. Le traitement alcalin, effectué à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH), complète cette action en solubilisant une fraction de la

lignine et de l'hémicellulose, libérant ainsi de nouveaux sites d'adsorption et augmentant considérablement la rugosité et la réactivité de la surface [36].

Plusieurs travaux récents ont confirmé que l'activation chimique successive par voie acide puis basique des déchets lignocellulosiques conduit à des améliorations significatives et reproductibles des performances d'adsorption, avec des capacités maximales nettement supérieures à celles observées avec les matériaux bruts, quel que soit le type de polluant ciblé[37].

I.4.4. Facteurs influençant l'efficacité de la biosorption

L'efficacité du processus de biosorption est gouvernée par un ensemble de paramètres opératoires interdépendants, dont l'optimisation est indispensable pour maximiser les rendements d'élimination.

Le pH de la solution constitue le paramètre le plus déterminant, dans la mesure où il conditionne simultanément l'état de charge de surface du biosorbant, caractérisé par son point de charge nulle (pH_{PCN}), et le degré d'ionisation ou de dissociation du polluant en solution. Selon la nature du contaminant (cationique, anionique ou neutre), les conditions de pH optimales varient et doivent être déterminées expérimentalement [38].

La température influence quant à elle la cinétique d'adsorption et permet, par l'analyse des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°), de déterminer la nature endothermique ou exothermique du processus.

La concentration initiale du polluant, la masse de biosorbant utilisée, la vitesse d'agitation et le temps de contact sont également des variables clés dont l'étude systématique est nécessaire pour établir les conditions opératoires optimales et garantir la reproductibilité des résultats[39].

L'interprétation des données expérimentales s'appuie sur des modèles mathématiques éprouvés. Les modèles cinétiques et les modèles d'isothermes, seront développés dans le prochain chapitre, permettent aussi de décrire la distribution des polluants entre la phase solide et la phase liquide à l'équilibre, et de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau.

I.5. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre nous avons d'abord mis en lumière la problématique des colorants synthétiques comme polluants organiques persistants, toxiques et difficilement éliminables par les procédés biologiques classiques, ce qui justifie pleinement la recherche de solutions alternatives plus efficaces et plus accessibles. Nous avons ensuite exploré le processus d'adsorption dans ses mécanismes fondamentaux. Enfin, nous nous sommes intéressés à la biosorption et plus particulièrement aux biosorbants d'origine végétale, en mettant en avant le potentiel remarquable des coques d'arachide comme matériau naturel, localement disponible et valorisable par activation chimique.

C'est sur cette base que s'appuie la démarche expérimentale, développée dans le chapitre suivant, sera consacré à la préparation et à l'évaluation des performances de ce biosorbant pour l'appliquer à l'élimination d'un colorant.

Références bibliographiques

- [1] B. Khaled, “Doctorat 3ème Cycle,” 2020, *Université Badji Mokhtar-Annaba*.
- [2] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [3] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
- [4] I. Kecir, “Synthèses et caractérisations de nouveaux composites à structures lamellaires,” 2025.
- [5] Aga and Sara, “Elimination des systèmes complexes de polluants par un procédé physique en batch,” 2022. [Online]. Available: <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3980>
- [6] M. Shabir *et al.*, “A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 112, pp. 1–19, 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.05.013.
- [7] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [8] A. Gudiri, “Optimisation de la synthèse de nouveaux matériaux: application à l’élimination des polluants organiques,” 2022.
- [9] D. R. Waring, G. Hallas, and P. Gregory, “The Chemistry and Application of Dyes Plenum Press • New York and London 2 Classification of Dyes by Chemical Structure,” pp. 17–47, 2013.
- [10] I. Bisschops and H. Spanjers, “Literature review on textile wastewater characterisation,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 24, no. 11, pp. 1399–1411, 2003, doi: 10.1080/09593330309385684.
- [11] D. Gaujous, *La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire*, vol. 1995, no. 149. 1995. doi: 10.1016/s0294-3506(99)80216-6.
- [12] P. M. Glibert, “Harmful Algal Blooms in Asia: an insidious and escalating water pollution phenomenon with effects on ecological and human health,” *ASIANetwork Exch. A J. Asian Stud. Lib. Arts*, vol. 21, no. 1, p. 52, 2014, doi: 10.16995/ane.46.
- [13] A. Erto, S. Chianese, A. Lancia, and D. Musmarra, “On the mechanism of benzene and toluene adsorption in single-compound and binary systems: Energetic interactions and competitive effects,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 86, pp. 259–265, 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.20712.

- [14] D. Ž. Mijin, M. L. Avramov Ivić, A. E. Onjia, and B. N. Grgur, “Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine,” *Chem. Eng. J.*, vol. 204–205, pp. 151–157, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.091.
- [15] T. J. Beveridge and W. S. Fyfe, “Metal fixation by bacterial cell walls,” *Can. J. Earth Sci.*, vol. 22, no. 12, pp. 1893–1898, 1985, doi: 10.1139/e85-204.
- [16] I. H. Suffet, *Activated Carbon Adsorption of Organics From the Aqueous Phase (Symposium)*, 1978. 1980.
- [17] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, “A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity,” *Water Res.*, vol. 91, pp. 156–173, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.01.008.
- [18] S. Rajendran *et al.*, “A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review,” *Chemosphere*, vol. 303, p. 135146, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135146.
- [19] L. Lin, L. Rui, Y. Tao, Q. Li, W. H. Chiang, and H. Xu, “Surface modification of metal substrates using dielectric barrier discharge plasma and the wettability study,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 138, p. 104467, 2022, doi: 10.1016/j.jtice.2022.104467.
- [20] G. T. Tee, X. Y. Gok, and W. F. Yong, “Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review,” *Environ. Res.*, vol. 212, p. 113248, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113248.
- [21] C. Hinz, “Description of sorption data with isotherm equations,” *Geoderma*, vol. 99, no. 3–4, pp. 225–243, 2001, doi: 10.1016/S0016-7061(00)00071-9.
- [22] B. of C. A. (Great Britain), *Erratum: (Journal of the Chemical Society)*, vol. 101. Chemical Society, 1912. doi: 10.1039/CT912010X001.
- [23] G. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [24] J. Wang and X. Guo, “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, p. 122156, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [25] A. C. Enache *et al.*, “Adsorption of Brilliant Green Dye onto a Mercerized Biosorbent: Kinetic, Thermodynamic, and Molecular Docking Studies,” *Molecules*, vol. 28, no. 10, p. 4129, 2023, doi: 10.3390/molecules28104129.
- [26] F. Benamraoui, “Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux composites,” 2024.
- [27] M. Yadav, N. Singh, Annu, S. A. Khan, C. J. Raorane, and D. K. Shin, “Recent Advances in Utilizing Lignocellulosic Biomass Materials as Adsorbents for Textile Dye Removal: A Comprehensive Review,” *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 17, p. 2417, 2024, doi: 10.3390/polym16172417.

- [28] C. Yamina, “Sequéstration De Polluants Organiques Et Minéraux Par Des Bio-Adsorbants Modifiés: Effet Du Traitement Chimique,” 2020, *UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM*.
- [29] H. Sawalha, A. Bader, J. Sarsour, M. Al-Jabari, and E. R. Rene, “Removal of Dye (Methylene Blue) from Wastewater Using Bio-Char Derived from Agricultural Residues in Palestine: Performance and Isotherm Analysis,” *Processes*, vol. 10, no. 10, p. 2039, 2022, doi: 10.3390/pr10102039.
- [30] U. I. Abubakar, “Adsorption of methylene blue dye onto modified activated carbon produced from groundnut shells,” *Caliphate J. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 163–176, 2023, doi: 10.4314/cajost.v5i2.11.
- [31] M. A. Ahmad *et al.*, “Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peanut shell based activated carbon,” *Mater. Today Proc.*, vol. 47, pp. 1246–1251, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.789.
- [32] G.P. Avinash, S. Karthick Raja Namasivayam, M. Kavisri, and Meivelu Moovendhan, “Sustainable adsorption of methylene blue by biocompatible agro waste biomass: optimization, kinetic isotherms, and ecotoxicity evaluation,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 15, no. 11, pp. 16871–16890, 2025, doi: 10.1007/s13399-024-06284-9.
- [33] H. Alkhaldi *et al.*, “Sustainable polymeric adsorbents for adsorption-based water remediation and pathogen deactivation: a review,” *RSC Adv.*, vol. 14, no. 45, pp. 33143–33190, 2024, doi: 10.1039/D4RA05269B.
- [34] D. A. Dombrowski, “Theory to Practice,” *Rawls Relig.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 101–106, 2024, doi: 10.1515/9780791490464-008.
- [35] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [36] B. H. Hameed, A. T. M. Din, and A. L. Ahmad, “Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 819–825, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.049.
- [37] H. M. Hashem, M. El-Maghrabey, and R. El-Shaheny, “Inclusive study of peanut shells derived activated carbon as an adsorbent for removal of lead and methylene blue from water,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 13515, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-63585-9.
- [38] H. N. Tran, S. J. You, A. Hosseini-Bandegharai, and H. P. Chao, “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review,” *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [39] I. Sanou *et al.*, “Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Medium by Activated Carbon from Peanut Shells,” *Chem. Africa*, vol. 7, no. 5, pp. 2777–2794, 2024, doi: 10.1007/s42250-024-00927-0.

Chapitre II :

*Méthodes expérimentale
& de modélisation*

II : MÉTHODES EXPÉRIMENTALE & DE MODÉLISATION

II.1. INTRODUCTION

Le présent chapitre est dédié à la méthodologie expérimentale et se structure comme suit :

- ✓ Élaboration du matériau : Description du processus de préparation de l'adsorbant testé pour la décoloration des solutions aqueuses.
- ✓ Présentation des outils analytiques fondamentaux, notamment la spectroscopie IRTF, la DRX et la détermination du point de charge nulle (point isoélectrique).
- ✓ Mise en avant de la spectroscopie UV-Visible comme méthode principale de dosage des colorants.
- ✓ Explication des procédures expérimentales appliquées, englobant la mesure des concentrations (initiales et à l'équilibre), le calcul des quantités adsorbées et les outils d'analyse des paramètres thermodynamiques et cinétiques.

II.2. REACTIFS ET MATERIAUX UTILISES

Les matériaux précurseurs employés dans ce travail sont :

- ✧ Le résidu alimentaire collecté localement qui est les coques d'arachides Arrachis hypogée L.
- ✧ L'acide chlorhydrique (HCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le colorant Bleu de Méthylène ont été fournis par Sigma Aldrich Chemicals.

II.3. PREPARATION DE L'ADSORBANT

Afin de préparer les coques d'arachide en tant qu'adsorbant efficace, plusieurs étapes ont été suivies, telles que décrites selon la **Figure II.1**.

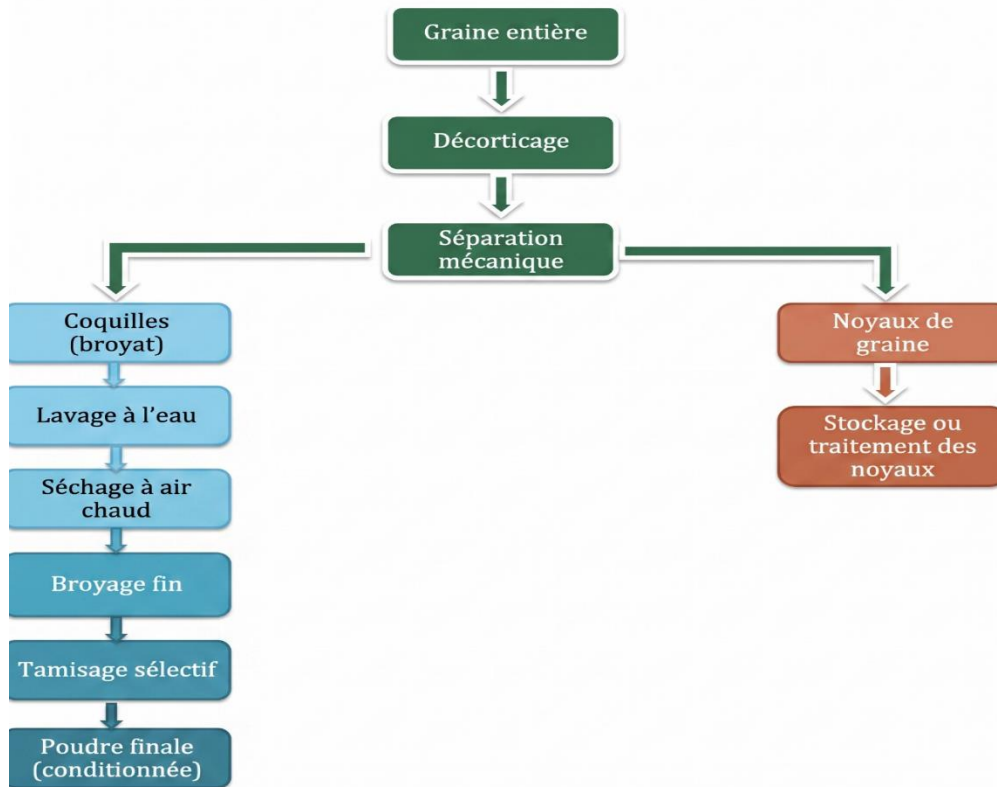


Figure II.1 : Schéma synoptique des différents procédés de traitement pour la préparation des coques d'arachide [1].

II.3.1. Traitement physique des coques d'arachide

Une quantité considérable de coques d'arachide a été collectée après la séparation des graines. Ces coques ont d'abord été lavées à l'eau courante à trois reprises, avec une durée de lavage variant d'une à deux minutes par cycle, afin d'éliminer les poussières et de limiter l'altération de la biomasse. Ce processus a ensuite été répété en utilisant de l'eau distillée pour éliminer les sels résiduels et les impuretés adsorbées. Après lavage, les coques ont été pré-séchées à l'aide de papier absorbant, puis placées dans un four maintenu. Le séchage complet a été obtenu après une période de 24 heures. Enfin, les coques séchées ont été broyées, permettant d'obtenir une quantité finale de poudre de coques d'arachide brute.

II.3.2. Traitement chimique des coques d'arachide

1) traitement acide

Afin d'éliminer les oxydes et les carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux (Potassium, Calcium, Magnésium) -naturellement incrustés dans la coque- et de créer une porosité adéquate à la surface des coques d'arachide, une masse de 60 g de biomasse a été

introduite dans un Erlenmeyer, à laquelle ont été ajoutés 500 mL d'eau distillée. Ensuite, une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1M a été additionnée. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique à une vitesse de 150 rpm, à une température constante de 25 °C pendant une durée de 12 heures.



Figure II.2 : L'agitation des coques d'arachide au cours du traitement chimique.

Avant de procéder au traitement alcalin, il est nécessaire de neutraliser le pH du mélange contenant les coques d'arachide préalablement traitées à l'acide. À cet effet, la biomasse a été lavée par l'eau distillée.



Figure II.3 : Mesure du pH après traitement et vérification de la neutralité du milieu à l'aide de papier pH.

Ce processus de lavage a été répété à cinq reprises, avec un contrôle systématique du pH à chaque cycle jusqu'à sa stabilisation à la neutralité. Par la suite, les coques ont été transférées dans un cristalliseur, puis placées dans une étuve pendant 24 heures afin d'assurer leur séchage complet[2].



Figure II.4: Poudre de coques d'arachide après séchage et traitement acide par HCl.

2) Traitement alcalin

Après le séchage, les coques traitées par l'acide ont été réintroduites dans un Erlenmeyer contenant 500 d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 2 M. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique à une vitesse de 150 rpm, à une température constante de 25 °C pendant une durée de 24 heures.

Par la suite, la biomasse a été lavée successivement jusqu'à la neutralisation complète du pH, afin de garantir la stabilité chimique de l'adsorbant.



Figure II.5 : Lavage et séparation des coques d'arachide traitées chimiquement sur tamis en plastique.

Enfin, le matériau a été séché à nouveau, le rendant ainsi prêt pour les études d'adsorption ultérieures.



Figure II.6: Poudre de coques d'arachide (C_{ArA}) après séchage et traitement alcalin par la NaOH.

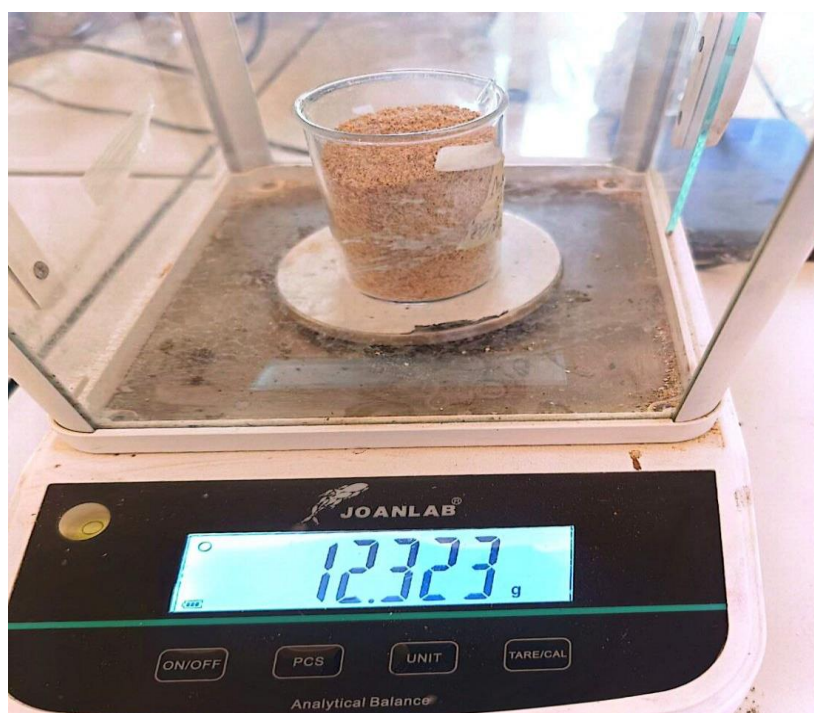


Figure II.7: Quantité de C_{ArA} récupérée après traitement chimique.

II.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.4.1. Identification des groupes fonctionnels par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse utilisée pour identifier les "empreintes digitales" chimiques d'une substance. Elle repose sur

l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules : lorsque ces dernières reçoivent cette énergie, leurs liaisons se mettent à vibrer de manières spécifiques. En mesurant quelles fréquences de lumière sont absorbées, on peut déterminer avec précision quels groupements d'atomes composent l'échantillon[3].



Figure II.8 : Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Afin d'identifier les groupements fonctionnels organiques présents sur l'adsorbant et d'évaluer leur évolution, trois échantillons de coques ont été prélevés : après traitement physique, après traitement chimique, et après adsorption du bleu de méthylène.

II.4.2. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

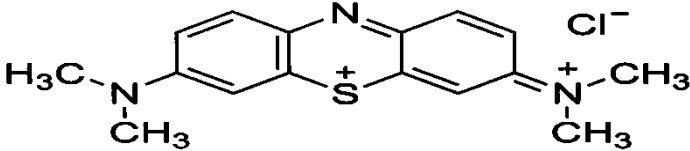
Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X[4].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg.

II.5. ÉLIMINATION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE COMME POLLUANT MODÈLE.

Le polluant modèle utilisé pour tester la capacité d'adsorption du matériau préparé est le Bleu de méthylène.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du BM.

Propriété / Paramètre	Caractéristiques du Bleu de Méthylène
Nom commercial	Bleu de Méthylène
Nom chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium, Chlorhydrate de tétraméthylthionine
Famille	Colorants Basiques (Thiazines)
C.I. nombre	52015
C.I. nom	Basic Blue 9
Formule semi-développée	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure	
Masse molaire	319,85 g.mol ⁻¹ (anhydre)
Nature	Cationique
Ionisation	Basique
λ_{max}	664 nm
T° fusion	180 °C

Dans le cadre de la mise en œuvre des procédures expérimentales et afin d'en garantir la fiabilité de l'adsorbant traité, le protocole expérimental suivant a été adopté :

II.5.1. Préparation des solutions étalons

Une solution mère de Bleu de Méthylène (BM) a été préparée à une concentration de 500 mg/L. En appliquant la loi de dilution exprimée mathématiquement par l'équation suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (\text{II.1})$$

Où:

- C_1 (Concentration initiale / Concentration de la solution mère) : Le taux de concentration initial de la solution mère de bleu de méthylène, égal à 500 mg/L.
- V_1 (Volume initial / Volume prélevé de la solution mère) : Le volume de solution mère prélevé pour la dilution.
- C_2 (Concentration finale / Concentration des solutions filles ou de travail) : La concentration finale de la solution diluée obtenue aura une valeur selon l'effet d'adsorption étudié.
- V_2 (Volume final / Volume total de la solution diluée) : Le volume total de la solution après l'ajout d'eau distillée, égal à 25 mL.

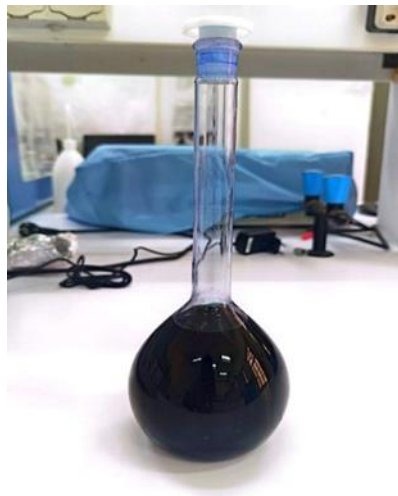


Figure II.9 : Solution mère de Bleu de Méthylène.

Selon la concentration voulue un volume de cette solution mère a été prélevé pour chaque essai, puis jaugé à 25 mL avec de l'eau distillée. Ce protocole a permis d'obtenir des solutions filles de bleu de méthylène à différentes concentrations.

Les solutions obtenues ont été réparties dans des béchers afin de procéder aux différentes études d'adsorption.

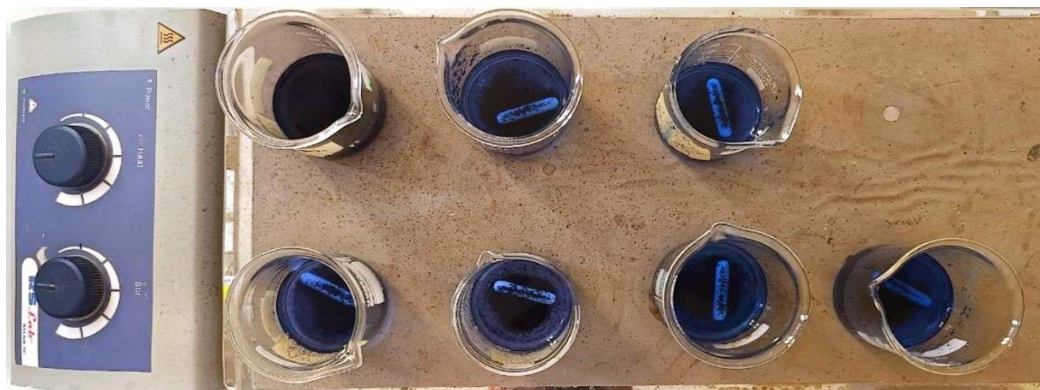


Figure II.10 : Échantillons dilués à partir de la solution mère, prêts pour les études d'adsorption.

II.5.2. Établissement de la courbe d'étalonnage (loi de Beer–Lambert)

La spectroscopie UV-Vis est une méthode d'analyse qui mesure la quantité de rayonnement électromagnétique absorbée par une substance dans les régions ultraviolette (10-380 nm) et visible (380-780 nm). Cette interaction provoque des sauts d'électrons de valence vers des niveaux d'énergie plus élevés.



Figure II.11: Le spectromètre UV-Vis.

Le principe fondamental repose sur la **Loi de Beer-Lambert**, qui établit une relation directe entre l'absorption de la lumière et les propriétés de la matière traversée. Elle s'exprime par la formule suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.2})$$

- **A (Absorbance) :** C'est la quantité de lumière "retenue" par l'échantillon. Elle est sans unité (autrefois appelée densité optique).

- **ϵ (Coefficient d'extinction molaire):** C'est une grandeur caractéristique de chaque molécule qui définit sa capacité à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. Son unité est le $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (si la concentration est molaire).
- **l (Trajet optique) :** Représente l'épaisseur de la solution traversée par le faisceau lumineux (largeur de la cuve). Son unité standard est le centimètre (cm).
- **C (Concentration) :** Représente la quantité de substance dissoute dans la solution. Son unité est généralement la mole par litre (mol/L).

Le fonctionnement d'un analyseur UV-Vis suit un parcours précis pour transformer la lumière en données exploitables :

1. **Génération** : Une source lumineuse émet un spectre large.
2. **Sélection** : Un monochromateur choisit une longueur d'onde spécifique (λ) pour l'analyse.
3. **Interaction** : La lumière traverse l'échantillon (I_0 est l'intensité incidente, I est l'intensité transmise).
4. **Détection** : Le détecteur mesure la différence entre I_0 et I pour calculer l'absorbance ($A = \log(I_0/I)$).
5. **Résultat** : L'ordinateur affiche un spectre d'absorption, véritable signature moléculaire.

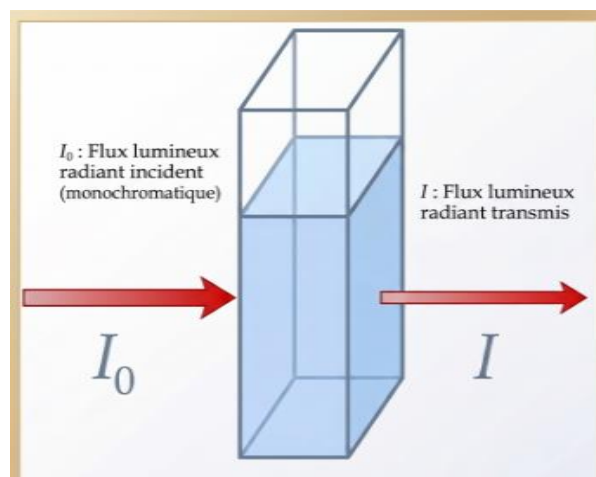


Figure II.12 : La Loi de Beer-Lambert[5].

La courbe d'étalonnage est représentée sur la **Figure II.13**.

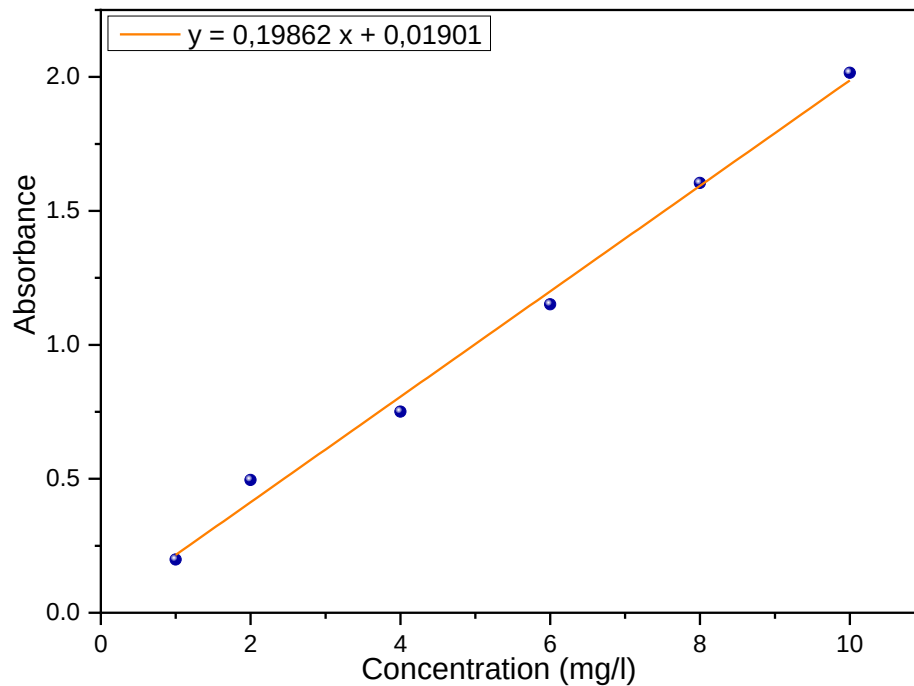


Figure II.13: La courbe d'étalonnage.

II.5.3. Détermination des paramètres d'adsorption

Afin de garantir la précision, la validité et la fiabilité des travaux de laboratoire effectués, les données expérimentales ont été modélisées et validées selon des calculs et des lois théoriques rigoureux. Sur cette base, les équations suivantes ont été appliquées :

II.5.3.1. Rendement d'élimination (R %)

Le taux d'élimination est utilisé pour évaluer l'efficacité de rétention d'un polluant par un adsorbant. Dans le cadre de cette étude, ce paramètre a été appliqué afin de déterminer le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène en solution après le processus d'adsorption par les coques de cacao. L'équation est définie comme suit :

$$R (\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Où :

- R (%) : Le taux d'élimination exprimé en pourcentage.
- C_i : La concentration initiale en BM dans la solution (mg/L).
- C_t : La concentration du polluant à un instant t donné (mg/L).

II.5.3.2. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e)

Cette équation est utilisée pour évaluer la quantité de polluant fixée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

Dans le cadre de cette étude, elle a été appliquée afin de déterminer la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de coques de cacao. L'expression mathématique est définie comme suit :

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m}$$

(II.4)

Où:

- q_t : La capacité d'adsorption (ou la quantité de polluant adsorbée par gramme d'adsorbant) à l'instant t (mg/g).
- C_i : La concentration initiale en bleu de méthylène dans la solution (mg/L).
- C_t : La concentration du polluant à l'instant t (mg/L).
- V : Le volume de la solution (L).
- m : La masse de l'adsorbant utilisée (g).

II.5.4. Étude de l'adsorption de bleu de méthylène

II.5.4.1. Effet du temps de contact (Cinétique d'adsorption & modélisation)

La cinétique d'adsorption consiste à suivre la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

L'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de bleu de méthylène (BM) depuis sa mise en contact avec les coques d'arachides (C_{ArA}) activées jusqu'à l'équilibre.

Des échantillons de solutions ont été prélevés à intervalles de temps bien définis jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_t = f(t)$. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène, à une température de 24 °C, un volume de 25 mL d'adsorbat et une masse de 100 mg d'adsorbant.

Pour déterminer la concentration instantanée du bleu de méthylène en fonction du temps, l'échantillon a été prélevé de la solution, centrifugé, puis le filtrat est immédiatement analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde de colorant.

Plusieurs modèles peuvent être appliqués pour expliquer les mécanismes qui entrent dans la fixation des adsorbats sur les adsorbants et évaluer les paramètres de la cinétique

d'adsorption. Parmi les modèles les plus connus et les plus utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide, quatre modèles sont retenus et présentés dans le **Tableau II.2** modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Tableau II.2 : Équations mathématiques et paramètres clés des modèles cinétiques.

<i>n° d'éq</i>	Nom de modèle	Equations de modèle	paramètres
II.5	Pseudo premier ordre [6]	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$ $q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	q_e et q_t ($mg\ g^{-1}$) représentent la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre et à l'instant t (min), respectivement. K_1 ($L\ min^{-1}$) est la constante de vitesse d'équilibre de l'équation de pseudo-premier ordre.
II.6	Pseudo second ordre [7]	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$ $q_t = \left(\frac{K_2 q_e^2 t}{K_2 q_e t + 1} \right)$	K_2 ($L\ min^{-1}$) est la constante de vitesse d'équilibre de l'équation de pseudo-second ordre.
II.7	Elovich [8]	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$ $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α est la constante du taux de sorption initial ($mg/(g \cdot min)$). β est la constante de désorption (g/mg).
II.8	Diffusion intraparticulaire e [9]	$q_t = K_i t^{1/2} + C$	k_i ($mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$) est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. C 'est l'ordonnée à l'origine.

II.5.4.2. Effet de la concentration initiale (Isotherme d'adsorption & modélisation)

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [10]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la

capacité d'adsorption [11]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

La relation entre la quantité de colorant adsorbée à une température constante et sa concentration dans la solution à l'équilibre est appelée isotherme d'adsorption [12]. Les isothermes d'adsorption sont utiles pour prédire la capacité d'adsorption maximale et pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption de BM sur les coques d'arachides activées. Ces isothermes ont été établies à une température ambiante ($T=24\pm 1^{\circ}\text{C}$) pour une gamme de concentrations initiales de BM de 50 à 600 mg/L pour le BM dont le pH de la solution n'a pas été modifié (pH BM Solution= 6,4)

La modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. L'utilisation de la modélisation isotherme non linéaire a été largement utilisée. Dans cette étude, les données d'isothermes d'adsorption ont été ajustées par analyse de régression non linéaire. La régression non linéaire est plus complexe, mais, Elle peut être la méthode la plus fiable pour estimer les paramètres d'équilibre.

Les modèles qui sont retenus et présentés dans le **Tableau II.2** sont les modèles de:

1. Langmuir :

Le processus d'adsorption s'effectue sur des sites actifs spécifiques et localisés de la matrice adsorbante. Chaque site possède une capacité d'accueil limitée à une unique entité moléculaire. De surcroît, l'énergie d'adsorption demeure uniforme sur l'ensemble de la surface et s'avère indépendante du taux de recouvrement, traduisant ainsi l'homogénéité énergétique du substrat et l'absence totale d'interactions latérales (intermoléculaires) entre les espèces adsorbées[13].

2. Freundlich :

Ce modèle trouve une large application dans la description des processus d'adsorption multicouche, en intégrant formellement la possibilité d'interactions intermoléculaires entre les espèces adsorbées. En outre, l'isotherme de Freundlich s'avère particulièrement adaptée pour modéliser le comportement des systèmes hétérogènes, dont la configuration énergétique est fidèlement caractérisée par le facteur d'hétérogénéité $1/n$.

[14].

3. Sips (Langmuir–Freundlich) :

Ce modèle formalise une approche hybride, conjuguant les expressions d'isothermes de Langmuir et de Freundlich. Conçu spécifiquement pour modéliser le comportement des systèmes d'adsorption hétérogènes, il permet de pallier la divergence asymptotique inhérente à l'équation de Freundlich, où la quantité adsorbée croît indéfiniment en fonction de la concentration initiale. Ainsi, aux faibles concentrations en adsorbat, ce formalisme se réduit de manière limitative à l'isotherme de Freundlich ; en revanche, à de fortes concentrations, il converge vers une capacité d'adsorption à saturation monocouche, caractéristique du modèle de Langmuir[15].

4. Redlich-Peterson :

Ce modèle repose sur le postulat d'un mécanisme d'adsorption d'origine purement physique (physisorption), se déroulant sur une surface énergétiquement hétérogène. Il constitue un outil analytique de référence pour caractériser la thermodynamique d'adsorption des matériaux et élucider leurs propriétés texturales et de surface, notamment à travers la détermination de la distribution poreuse (taille des pores) et l'évaluation de l'énergie superficielle[16].

5. Dubinin-Raduchkevich (DRK) :

Fondé sur le paradigme d'une physisorption régie par une distribution énergétique hétérogène des sites actifs, ce formalisme s'impose comme une méthodologie clé pour appréhender la dynamique d'adsorption des solides. Il s'avère particulièrement pertinent pour sonder la topographie de surface, permettant notamment de cartographier la distribution granulométrique des pores et de quantifier l'énergie de surface intrinsèque du matériau.[17]

Tableau II.3 : Équations mathématiques et paramètres clés des modèles cinétiques.

<i>n° d'éq</i>	Nom de modèle	Equations de modèle	paramètres
II.9	Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g). K_L : constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg). plus elle est élevée, plus l'affinité l'adsorbat pour l'adsorbant est forte[18].

			$R_L > 1$: l'adsorption est défavorable, $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire, $0 < R_L < 1$: l'adsorption est favorable $R_L = 0$: l'adsorption irréversible K_F : constante de Freundlich (mg/g), elle peut déterminer si le processus est chimique ou physique $n < 1$: signifie un processus chimique, $n = 1$: suggère une linéarité, $n > 1$: indique un processus physique et favorable q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g), K_s : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption. m : paramètre d'hétérogénéité, varie entre 0 et 1. A, B et g sont les constants de Redlich-Peterson, $g = 1$ l'isotherme est de Langmuir, $g = 0$ l'isotherme est de Freundlich. Les trois constantes A, B et g peuvent être évaluées à partir de l'équation non linéaire. B : énergie libre moyenne du coefficient d'adsorption ($\text{mol}^2 / \text{J}^2$). ε : potentiel de Polanyi (kJ/mol). E : Valeur moyenne de l'énergie d'adsorption (kJ/mol). $E < 8$ kJ/mol : mécanisme physique (physisorption), $8 < E < 16$ kJ/mol : échange d'ions, $E > 16$ kJ/mol : diffusion chimique des particules (chimisorption)[19].
II.10	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	
II.11	Sips (Langmuir- Freundlich)	$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^m}{1 + K_s C_e^m}$	
II.12	Redlich- Peterson	$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}$	
II.13	Dubinin- Raduchkevich (DRK)	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	

II.5.4.3. Effet du pH d colorant

Le pH initial de la solution constitue un paramètre opératoire déterminant en raison de son influence directe sur la capacité d'adsorption. En effet, les variations de pH modifient simultanément la charge de surface de l'adsorbant, l'état d'ionisation du soluté ainsi que le degré de dissociation des groupements fonctionnels localisés sur les sites actifs [20]. Par conséquent, le comportement d'adsorption du colorant diffère structurellement selon le caractère acide ou basique du milieu.

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de 2 à 12 pour le bleu de méthylène. Dans un erlenmeyer on prend 25 mL de solution de concentration 200 mg/L de colorant, cette solution est ajustée au pH voulu on ajoutant quelques gouttes d'HCl ou de NaOH, on ajoute 100 mg d'adsorbant puis on agite le mélange à 250 tr/mn pendant le temps d'équilibre déterminé en cinétique. La solution est ensuite centrifugée et le surnageant est ensuite analysé par l'UV-visible.

II.5.4.4. Effet de la masse d'adsorbant

Pour l'effet de la masse de la poudre des coques d'arachides activées sur l'adsorption du BM on fait varier la masse des C_{Ar}A de 60 mg à 160 mg, la concentration de BM est 200mg/l à température ambiante et pH de la solution et un temps de contact est 120 min.

II.6. CONCLUSION

Ce chapitre a présenté la méthodologie complète de l'étude, allant de la préparation de l'adsorbant -les coques d'arachide activées chimiquement (CArA)- à leur caractérisation par spectroscopie FTIR et diffraction des rayons X (DRX), en passant par le protocole expérimental d'adsorption du Bleu de Méthylène utilisé comme polluant modèle. Les paramètres d'adsorption ont été déterminés grâce à la loi de Beer-Lambert, et les résultats ont été modélisés à l'aide de modèles cinétiques et d'isothermes d'adsorption, fournissant ainsi toutes les bases nécessaires à l'analyse et à la discussion des résultats présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] F. Des and S. Et, “Master academique,” pp. 1–77, 2024.
- [2] J. Goupy and L. Creighton, “Introduction aux plans d’expériences-3^{ème} édition- Livre+ CD-Rom,” *L’usine Nouv.*, vol. 2, no. 10, 2006.
- [3] “La spectroscopie InfraRouge Constitution d ’ un spectroscope IR”.
- [4] L. Bouchaala, N. Charchar, and A. E. Gherib, “Ressources hydriques: traitement et réutilisation des eaux usées en Algérie,” *Alger. J. Arid Environ. “AJAE,”* vol. 7, no. 1, pp. 84–95, 2017.
- [5] T. Gherman, D. S. Venables, S. Vaughan, J. Orphal, and A. A. Ruth, “Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: Application to HONO and NO₂,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 890–895, 2008, doi: 10.1021/es0716913.
- [6] S. Lagergreen, “Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar,” *Handlingar*, vol. 24, pp. 1–39, 1989, [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01501332>
- [7] Y. S. Ho and G. McKay, “Sorption of copper(II) from aqueous solution by Peat,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 158, no. 1, pp. 77–97, 2004, doi: 10.1023/B:WATE.0000044830.63767.a3.
- [8] L. Lv, J. He, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, “Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies,” *Water Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 735–743, 2006, doi: 10.1016/j.watres.2005.11.043.
- [9] D. Kavitha and C. Namasivayam, “Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 1, pp. 14–21, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.008.
- [10] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, and J. Liu, “Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes,” *Water Res.*, vol. 44, no. 5, pp. 1489–1497, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.10.042.
- [11] Q. Hu, Z. Xu, S. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, and G. Q. Lu, “A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, no. 1, pp. 191–199, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.052.
- [12] D. Chen, Y. Deng, Q. Zhu, G. Du, and F. Zhou, “Characterization of cationic-nonionic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of p-

- nitrophenol,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 1041–1051, 2013, doi: 10.1166/sam.2013.1553.
- [13] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” 1918. doi: 10.1021/ja02242a004.
- [14] M. Wakkal, B. Khiari, and F. Zagrouba, “Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 96, pp. 439–452, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.12.014.
- [15] R. Sips, “On the structure of a catalyst surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 5, pp. 490–495, 1948, doi: 10.1063/1.1746922.
- [16] T. Jafari Behbahani and Z. Jafari Behbahani, “A new study on asphaltene adsorption in porous media,” *Pet. Coal*, vol. 56, no. 5, pp. 459–466, 2014.
- [17] S. Djellali, A. Touati, A. Semmeq, M. Kebaili, M. Badawi, and A. Bonilla-Petriciolet, “Unravelling the Methylene Blue Adsorption Mechanism on Doped and Nondoped Polyaniline: A Combined Molecular Modeling and Experimental Investigation,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2022, no. 1, p. 3181963, 2022, doi: 10.1155/2022/3181963.
- [18] Y. Wan, X. Liu, P. Liu, L. Zhao, and W. Zou, “Optimization adsorption of norfloxacin onto polydopamine microspheres from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and adsorption mechanism studies,” *Sci. Total Environ.*, vol. 639, pp. 428–437, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.171.
- [19] T. Benzaoui, A. Selatnia, and D. Djabali, “Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 114–129, 2018, doi: 10.1177/0263617416685099.
- [20] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, “Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 387–395, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.110.

Chapitre III :

*Résultats de caractérisation du
bioadsorbant & l'application à
l'adsorption*

III : RESULTATS DE CARACTERISATION DU BIOADSORBANT & L'APPLICATION A L'ADSORPTION.

III.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est double, avant l'interprétation des résultats de l'étude d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de coques d'arachide activée, il est primordiale d'en caractériser les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant traité par : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX). Ensuite, une étude cinétique et isotherme d'adsorption est menée afin de déterminer le mécanisme et la capacité de rétention.

III.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ADSORBANT

La compréhension des propriétés physico-chimiques des coques d'arachide est essentielle pour interpréter les mécanismes d'adsorption. Les techniques analytiques déployées incluent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1. Identification des groupes fonctionnels par spectroscopie FTIR

Afin d'identifier les principaux groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant issu des coques d'arachide (brutes et activées chimiquement), une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FT-IR. Le balayage a été effectué dans une gamme de nombres d'ondes allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , comme illustré dans la **Figure III.1**.

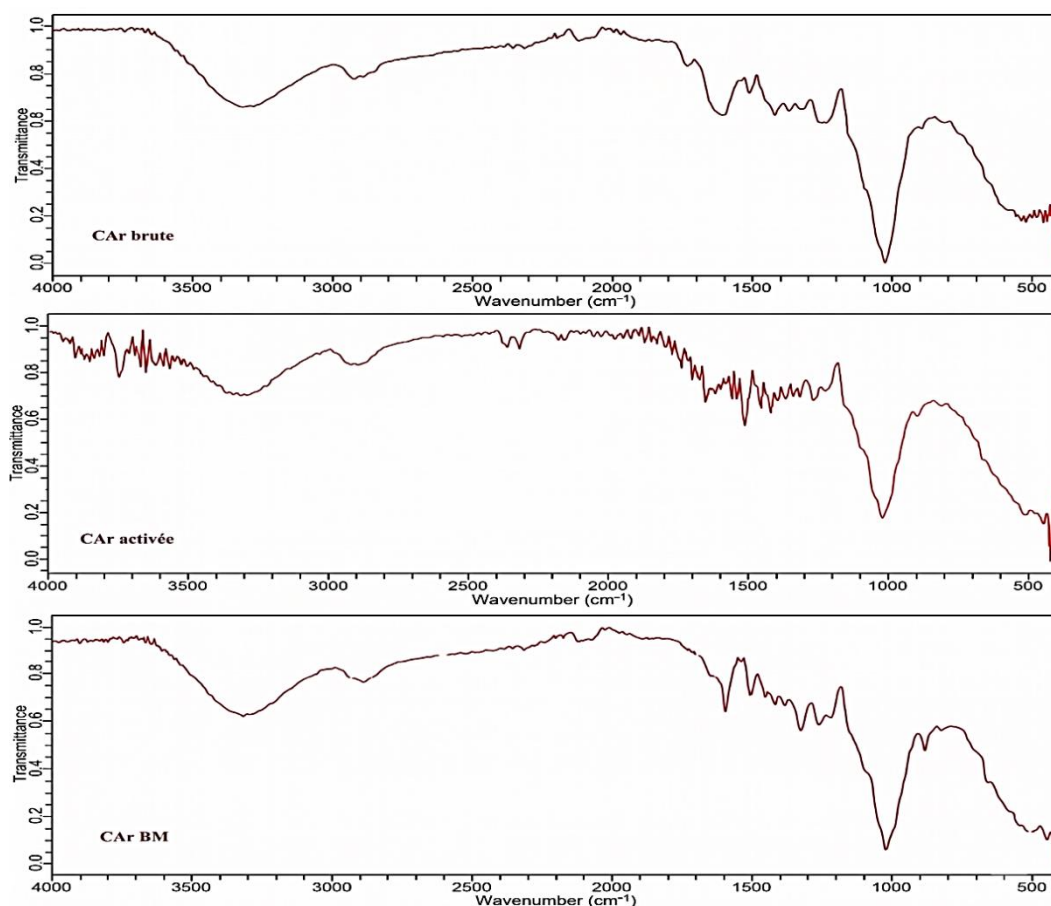


Figure III. 1 : Les spectres IRTF des CAR : brute, activée et après adsorption du BM.

1. La matière brute :

Le spectre de l'adsorbant brut "CAR_{br}" révèle :

- ❖ Une bande d'absorption large et intense entre 3600 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹, attribuée principalement à la vibration d'élongation de la liaison hydroxyle (O-H) des groupements phénoliques et alcooliques liés à la structure de la cellulose et de la lignine, cette bande large traduit la richesse en groupements hydroxyle de la matrice brute. En revanche, on observe une diminution marquée de l'intensité de cette bande (aux alentours de 3300 cm⁻¹) après activation. Ce phénomène est induit par la déshydratation des matières volatiles (telles que l'hémicellulose et la cellulose) sous l'effet de l'agent d'activation[1].
- ❖ Des pics d'absorption ont été identifiés dans la zone 2900 - 2800 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison (C-H) des groupements méthyle (-CH₃) et

méthylène (-CH₂-) caractéristiques des chaînes aliphatiques de la cellulose et des extractibles lipidiques présents dans la biomasse brute [2].

- ❖ Plusieurs bandes significatives dans la région spectrale comprise entre **1750 et 1600 cm⁻¹** présente. La bande vers **1730-1740 cm⁻¹** est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O des groupements esters et acides carboxyliques de l'hémicellulose, tandis que la bande vers **1630-1640 cm⁻¹** est associée aux vibrations C=C des noyaux aromatiques de la lignine ainsi qu'aux déformations des molécules d'eau adsorbées [3].
- ❖ Les petites bandes situées dans la région **1500–1200 cm⁻¹** sont attribuées aux vibrations de déformation C-H, C-O et C-C, caractéristiques de la structure polysaccharidique de la cellulose et de l'hémicellulose.
- ❖ la région **1200–900 cm⁻¹**, particulièrement riche en bandes d'absorption attribuées aux esters (par exemple R-CO-O-R'), éthers (par exemple R-O-R') ou des groupes phénols [4] et aux vibrations C-O des alcools primaires et secondaires des matériaux cellulosiques [1].
- ❖ Les petites bandes entre 600 et 500 cm⁻¹ sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques[5][6].

Ces résultats confirment que ces groupes servent de sites actifs clés pour l'adsorption sur la biomasse.

2. Après activation chimique :

Le spectre des coques d'arachide activées "CAr_{Activé}" révèle des modifications spectrales significatives, confirmant de l'efficacité des traitements chimiques successifs par HCl puis NaOH sur la surface du matériau. Dans ce spectre nous pouvons remarquer :

- ✓ Le rétrécissement de la bande hydroxyle (O-H) dans la région 3600-3200 cm⁻¹, dont l'intensité est sensiblement diminuée après activation. Ce phénomène est attribué à la déshydratation partielle de la surface, à la solubilisation d'une fraction de l'hémicellulose et à la décomposition de certaines fonctions hydroxyles sous l'effet conjugué des réactifs chimiques utilisés [7].
- ✓ La diminution de certaines bandes dans la région 1450-1400 cm⁻¹ dû au traitement acide par HCl résultant l'élimination des impuretés minérales et les carbonates de la

surface du matériau. Parallèlement, le traitement alcalin par NaOH entraîne la saponification des esters et la solubilisation partielle de la lignine, conduisant à une diminution notable de la bande carbonyle (C=O) vers 1730 cm^{-1} [8].

- ✓ Les bandes caractéristiques des groupements C-O-C de la cellulose dans la région $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ restent bien présentes, indiquant que l'activation chimique modifie la surface sans détruire la structure cellulosique fondamentale du matériau. Cette préservation de forme lignocellulosique est essentielle pour maintenir les propriétés mécaniques et la porosité du biosorbant [9].

3. Après adsorption du Bleu de Méthylène :

Le spectre FTIR des coques d'arachide après adsorption du Bleu de Méthylène "CAr_{BM}" présente des modifications spectrales remarquables des interactions établies entre le colorant et la surface du biosorbant, apportant ainsi des informations précieuses sur les mécanismes d'adsorption impliqués, nous illustrons sur ce spectromètre :

- Un élargissement léger de la bande O-H dans la région **$3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$** avec déplacement de sa position par rapport au spectre de "CAr_{Activé}" suggérant l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de la surface du biosorbant et les groupements fonctionnels de la molécule de Bleu de Méthylène [7]. Ce type d'interaction a été fréquemment rapporté dans la littérature comme l'un des mécanismes contributeurs à l'adsorption des colorants cationiques sur les surfaces lignocellulosiques.
- L'apparition de bandes dans la région **$1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$** qui sont attribuées aux vibrations des cycles aromatiques et des liaisons C=N et C-S caractéristiques de la molécule de Bleu de Méthylène, confirmant ainsi la présence effective du colorant à la surface du biosorbant après le processus d'adsorption [10].
- les modifications observées dans la région **$1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$** , notamment le léger déplacement et la modification des intensités relatives des bandes C-O-C- indiquent une interaction entre les oxygènes de la cellulose et la molécule de BM, probablement par des forces électrostatiques et des interactions de type Van der Waals [10].

l'analyse FTIR comparative confirme que l'activation chimique successive par HCl et NaOH a significativement modifié la chimie de surface des coques d'arachide en enrichissant

et en libérant les sites fonctionnels actifs, et que le Bleu de Méthylène interagit avec ces sites par plusieurs mécanismes simultanés, incluant les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et les forces de Van der Waals.

Le processus d'adsorption n'implique aucune formation de bande entre les espèces actives de colorant et les molécules de l'adsorbant du fait que l'absorption de colorant est physique.

III.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été menée afin d'évaluer l'état structural (cristallin ou amorphe) des deux matériaux CAr_{brut} et $CAr_{activé}$, les diffractogrammes obtenus sont illustrés par la **Figure III.2**.

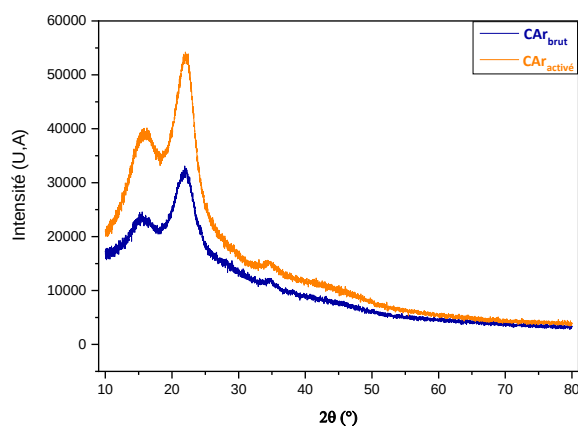


Figure III.2 : Les diffractogrammes de rayons X (DRX) des matériaux CAr_{brut} , $CAr_{activé}$

Lorsque l'on observe le diffractogramme de CAr_{brut} , le profil global confirme la structure d'un matériau semi-cristallin, typique des biomasses végétales ligno cellulosiques. Deux pics majeurs apparaissent sur ce spectre [6] :

- ♦ **Le premier pic** : localisé approximativement entre 15° et 16° (2θ), il est attribué aux plans cristallins désordonnés ainsi qu'à l'extension latérale des composés cellulosiques et des matières organiques [11].
- ♦ **Le second pic** : présentant l'intensité la plus élevée, il est centré précisément autour de l'angle d'environ 22° (2θ). De plus, une faible épaulement est perceptible aux alentours de $34,5^\circ$ (2θ) [12].

La présence de ces pics confirme que les chaînes de cellulose de la coque d'arachide possèdent un certain ordre tridimensionnel. En revanche, leur largeur traduit la coexistence

d'une phase hautement désordonnée (amorphe), portée par la lignine et les hémicelluloses enveloppant cette cellulose.

Par ailleurs, le diffractogramme du matériau activé montre une conservation globale du profil s'accompagnant d'une augmentation notable de l'intensité des pics, particulièrement celui situé à 22°[13].

L'action de l'acide élimine les impuretés minérales tandis que la soude dissout les fractions amorphes de lignine et d'hémicelluloses. Ce "nettoyage" chimique expose la cellulose cristalline résiduelle, justifiant ainsi l'augmentation de l'intensité de son pic de diffraction. Cependant, l'absence d'un signal fin et acéré montre que la matrice conserve sa nature globalement désordonnée (amorphe). Cette caractéristique est idéale pour l'adsorption, car elle confirme le développement d'un réseau poreux hautement efficace pour le piégeage des colorants.

III.3. RESULTATS DES ETUDES D'ADSORPTION A L'EQUILIBRE

III.3.1. Étude de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption (q_e)

Le potentiel hydrogène (pH) constitue un paramètre crucial pour le contrôle du processus d'adsorption, influençant de manière significative la quantité de soluté adsorbé.

En effet, il est susceptible de modifier la charge de surface de l'adsorbant ainsi que le degré de dissociation des groupes fonctionnels présents au niveau des sites actifs. D'après les résultats illustrés par la **Figure III.3**.

Une faible capacité d'adsorption stable est observée dans la l'intervalle de pH [2-4]. Par la suite, une augmentation de cette capacité est enregistrée jusqu'à atteindre un pH de 6, suivie d'une quasi-stabilité quelle que soit l'élévation ultérieure du pH.

Ce comportement s'explique par la faible interaction entre les ions de bleu de méthylène (BM) et les sites de l'adsorbant, ces derniers étant chargés positivement à des valeurs de pH inférieures à 6 et entourés d'ions H^+ .

En revanche, à des valeurs de pH plus élevées, la concentration en ions H^+ diminue, ce qui induit une charge de surface négative de l'adsorbant, favorisant ainsi une forte interaction électrostatique entre les ions cationiques du colorant et les sites actifs de la surface[14].

De plus, il est à noter que l'adsorption du BM est plus favorable en milieu basique/naturel ($\text{pH} = 6$). Par conséquent, les expériences ultérieures seront menées au pH optimal du colorant BM.

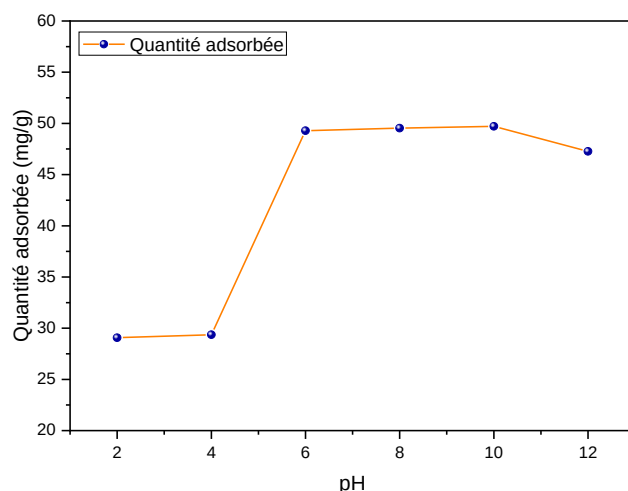


Figure III.3: Courbe de la capacité d'adsorption en fonction du pH

III.3.2. Étude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement (%) et la capacité d'adsorption (q_e)

Cette étude a été réalisée à une concentration initiale en BM de 200 mg/L, à un pH de 6.4, en utilisant des masses variables de l'adsorbant $\text{CAR}_{\text{activé}}$ (comprises entre 50 et 150 mg) introduites dans un volume de solution de 25 mL, à une température ambiante de 25°C. La **Figure III.4**, illustre l'effet de la masse sur le taux de rétention ainsi que sur la capacité d'adsorption.

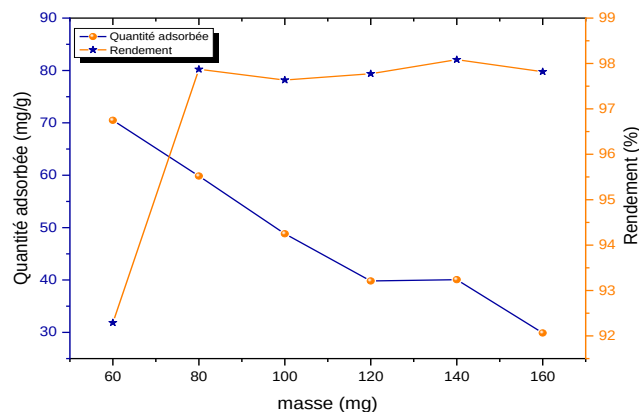


Figure III.4: Effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination ($R\%$) et la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) du bleu de méthylène.

Les résultats expérimentaux mettent en évidence un effet significatif de la masse des $\text{CAR}_{\text{activé}}$ sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du BM.

En effet, l'augmentation de la masse de 50 à 150mg entraîne une diminution de la capacité d'adsorption, l'adsorbant (passant de 71 à 23,6mg/g), corrélée à une augmentation de l'efficacité d'élimination (qui passe de 92% à 98%).

Cette amélioration du taux d'élimination (R%) indique que l'augmentation de la masse des coques d'arachide accroît simultanément la surface spécifique disponible et le nombre de sites d'adsorption actifs.

III.3.3. Cinétique d'adsorption du colorant

Pour l'ensemble des systèmes étudiés dans cette section, les expérimentations ont été menées à température ambiante (25° C), au pH naturel de la solution et de l'adsorbant (sans ajustement préalable du pH).

Une masse constante de 100mg de $CAr_{activé}$ a été introduite dans chaque essai. L'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur l'adsorbant a été réalisée en déterminant la quantité de soluté résiduel à des intervalles de temps variables, allant de 10 min jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

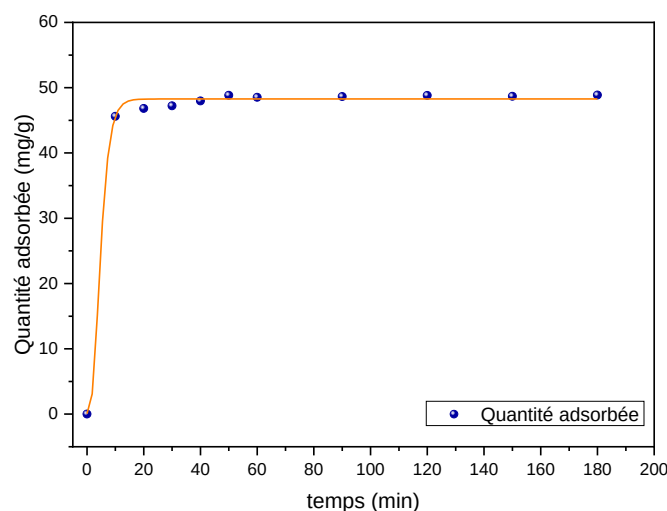


Figure III.5: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les $CAr_{activé}$

La **Figure III.5**, illustre l'évolution des quantités de colorant BM adsorbées sur les coques d'arachides activées. Le profil de la courbe met en évidence deux phases distinctes[15] :

+ **La première phase** : caractérisée par une cinétique d'adsorption très rapide, où le taux de rétention du BM atteint 46 mg/g en l'espace de 20 min seulement.

Cette fixation initiale **très rapide** des molécules d'adsorbat est attribuée à la grande disponibilité et à l'accessibilité immédiate des sites actifs, localisés spécifiquement à la surface externe de l'adsorbant.

^ **La seconde phase** : marquée par une progression beaucoup plus lente des quantités adsorbées, menant progressivement à l'établissement d'un palier d'équilibre.

Ce ralentissement s'explique par la saturation progressive des sites de surface vacants, incitant ainsi les molécules de colorant à diffuser vers la structure poreuse interne à la recherche de nouveaux sites d'adsorption, un processus qui requiert un temps de contact plus prolongé.

III.3.4. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption constitue un outil d'analyse fondamental. Elle dévoile l'affinité intime entre le polluant et la surface active.

Cet outil indispensable clarifie les mécanismes fondamentaux du processus. Il quantifie précisément la capacité maximale de rétention du matériau. Il permet également d'identifier le mode de fixation (monocouche ou multicouche)[16]. L'isotherme d'adsorption du colorant BM sur les $CAr_{actifé}$ est représentée dans la **Figure III.6**.

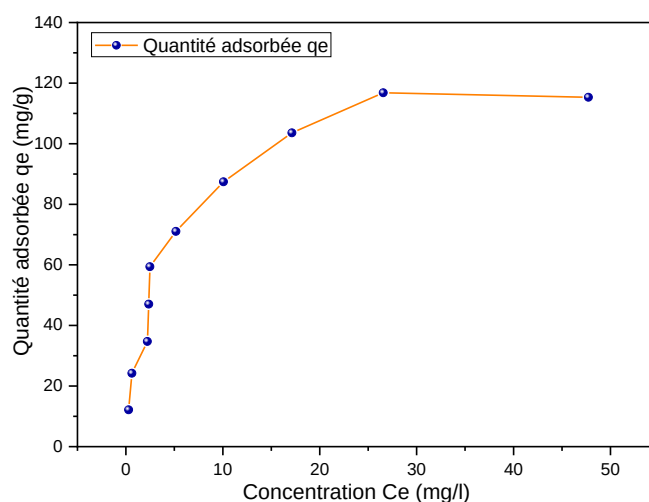


Figure III.6: Isotherme d'adsorption du BM sur $CAr_{actifé}$

L'allure de la courbe de cette figure montre que la quantité de colorant adsorbée augmente en fonction de sa concentration résiduelle jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. La courbe présente une forme de type L, avec ou sans palier selon la classification de Giles [17]. Ce type d'isotherme se caractérise par une augmentation substantielle de la quantité adsorbée aux

faibles concentrations à l'équilibre. Cela témoigne d'une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant dès les premières concentrations, indiquant ainsi l'absence d'une compétition rigoureuse entre le solvant et l'adsorbat pour l'occupation des sites actifs de l'adsorbant. La capacité maximale expérimentale d'adsorption du BM est de 118mg/g.

III.4. MODÉLISATION DES RÉSULTATS D'ADSORPTION

III.4.1. Modélisation de la cinétique

L'objectif principal de modélisation de la cinétique d'adsorption est d'étudier et de décrire le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les coques d'arachide activées, à travers l'application des modèles cinétiques suivants :

- ✓ Le modèle du Pseudo premier ordre.
- ✓ Le modèle du Pseudo second ordre.
- ✓ Le modèle d'Elovich.
- ✓ Le modèle de diffusion intraparticulaire

Les représentations graphiques de ces modèles ont été regroupées dans la **Figure III.7** ainsi que, le **Tableau III.1** dans lequel nous avons consigné les différentes constantes cinétiques telles que : les constantes de vitesse, les capacités maximales d'adsorption théoriques et expérimentales, ainsi que les coefficients de détermination (R^2).

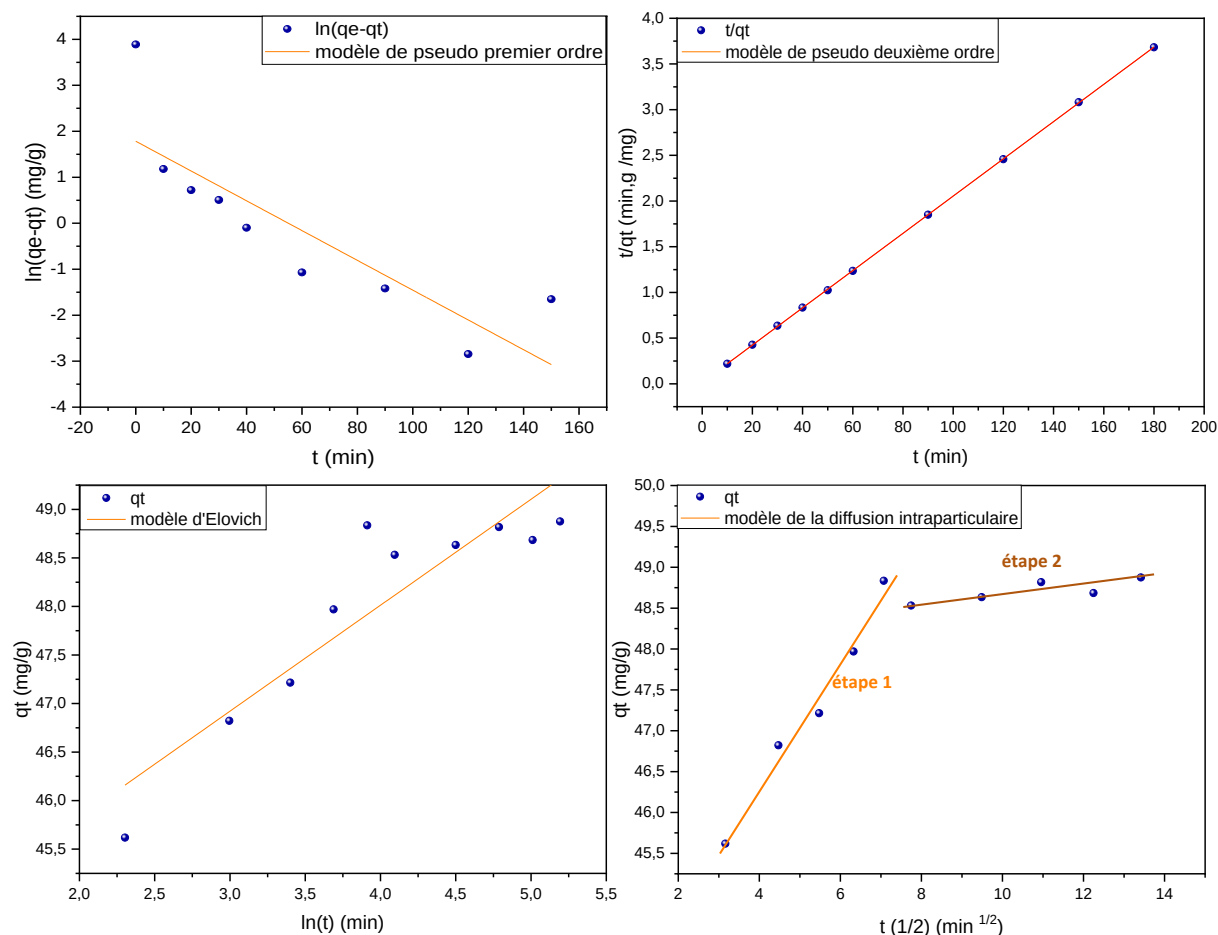


Figure III.7: Cinétiques d'adsorption du BM sur CAR_{aktivé}

Le choix du modèle le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption repose sur la valeur de son coefficient de corrélation ; plus il est élevé (proche de 1), plus le modèle est considéré scientifiquement rigoureux pour décrire le processus. Selon les résultats de la régression linéaire des modèles testés et sur la base des coefficients de corrélation correspondants aux données expérimentales, la cinétique s'ajuste de manière optimale au modèle de pseudo-second ordre.

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été examiné afin de déterminer la contribution de la diffusion dans le processus d'adsorption du BM par les CAR_{aktivé}. Dans ce modèle, la cinétique de diffusion intraparticulaire est exprimée en fonction de $t^{1/2}$, mettant en évidence un mécanisme en deux étapes distinctes. La première phase, la plus rapide, correspond à l'adsorption sur la surface externe ou à l'étape d'adsorption immédiate. La seconde phase représente l'étape d'adsorption progressive, où la diffusion intraparticulaire contrôle la vitesse du processus [18].

La **Figure III.7** illustre la forme linéarisée du modèle de diffusion intraparticulaire pour la concentration étudiée. Comme le montre cette figure, l'adsorption sur la surface externe s'effectue lors de la première étape, qui s'achève aux alentours de 20 min, tandis que la seconde étape, marquant le début de l'adsorption à l'équilibre, commence après 20 min. Le BM est ainsi transféré lentement par diffusion intraparticulaire à l'intérieur des particules pour être finalement retenu dans les micropores [19].

D'autre part, il est également observé que la première partie de la courbe ne passe pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'unique mécanisme limitant impliqué dans le processus d'adsorption. On peut en conclure que l'adsorption de surface et la diffusion intraparticulaire interviennent simultanément au cours du processus d'interaction entre le BM et les $CAr_{activee}$ [20].

Tableau III.1 : Paramètres et constantes des différents modèles cinétiques pour L'adsorption du BM sur $CAr_{activee}$.

Modèles	Constantes	Valeurs
Pseudo premier ordre	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0,0324
	$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	5.9530
	R^2	0.72
Pseudo second ordre	$K_2 (\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$	49.067
	$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.025
	R^2	0.99
Elovich	$\alpha (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	4.03324
	$\beta (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.0736
	R^2	0.94
Diffusion Intraparticulaire	$K_{int} (\text{mg/g min}^{-1})$	0,2666
	R^2	0.6763
	C	45,8572
	R^2	0.67

III.4.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur les $CAr_{activee}$ **Figure III.8** a été réalisée par régression non linéaire à l'aide du logiciel **Origin Pro (2018)**, en appliquant les équations décrites au chapitre II pour les modèles de Langmuir et de Freundlich. De plus, les modèles hybrides de Sips et de Redlich-Peterson ont également été ajustés par méthode non linéaire **Figure III.8**.

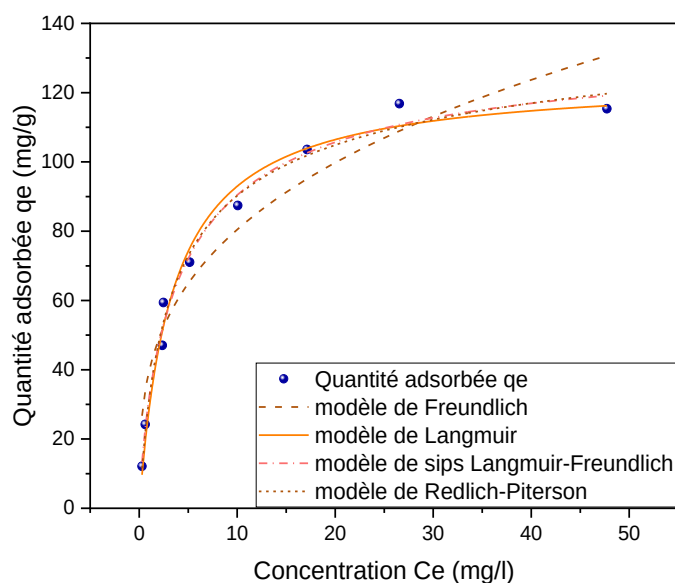


Figure III.8: Régression non linéaire de l'isotherme d'adsorption du BM sur les CAR activée

Les capacités maximales d'adsorption du colorant, les coefficients de corrélation (R^2), ainsi que l'ensemble des paramètres des modèles d'isothermes utilisés sont regroupés dans le **Tableau III.2**. En se basant sur les valeurs de R^2 obtenues (**Tableau III.2**), il apparaît que le modèle de Sips et du modèle de Redlich-Peterson se superposent de manière quasi-parfaite avec les points expérimentaux. En revanche, le modèle de Freundlich s'écarte notablement aux concentrations élevées.

L'isotherme est rigoureusement décrite par l'équation de Langmuir, car la valeur de $q_{\max}$ (mg/g) est très proche de celle déterminée expérimentalement. Quant à K_F , l'une des deux constantes du modèle de Freundlich, elle a été utilisée comme une mesure relative de la capacité d'adsorption. K_F atteint la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre C_e tend vers l'unité, ce qui peut être considéré comme un indicateur de la force d'adsorption. Une valeur élevée de K_F témoigne d'une capacité d'adsorption supérieure.

Tableau III.2 : les Constantes des différents modèles d'isothermes d'adsorption du BM sur $CAr_{activee}$.

Modèles	Constantes	Valeurs
modèle Langmuir	K_L	0.295
	R_L	0.0056
	q_{max}	124.47
	R^2	0.989
Freundlich	K_F	39.38
	n_F	3.22
	R^2	0.92
Sips	q_{max}	135.79
	K_S	0.304
	m	0.817
	R^2	0.988
Redlich-Peterson	A	46.71
	B	0.50
	g	0.92
	R^2	0.982
Dubinin-Radushkevich (DRK)	q_m	105.177
	β	1.106
	E	0.672
	R^2	0.89

Nous pouvons mieux comprendre la dynamique qui s'opère à l'interface solide-liquide à partir ces données de modélisation. Selon les coefficients de corrélation, le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,989$) semble le mieux à décrire le plus le phénomène. Cela signifie que le bleu de méthylène se répartit en monocouche sur une surface aux sites énergétiquement équivalents. Ce qui est accordé par le modèle de Sips dont le paramètre d'hétérogénéité ($m = 0,817$), proche de l'unité, valide cette configuration.

Sur le plan quantitatif, la capacité maximale théorique calculée (124,47 mg/g) s'accorde parfaitement avec nos observations expérimentales, confirmant la solidité de notre modèle. Par ailleurs, le facteur R_L (0,985) et n_F (3,22) s'accordent pour démontrer la spontanéité et le caractère très favorable de cette rétention.

La **figure III.10** représente le modèle DRK obtenue par l'application de la régression linéaire à l'aide du logiciel **Origin Pro (2018)** tandis que, les différents paramètres calculés par ce modèle sont insérés dans le **Tableau III.2**.

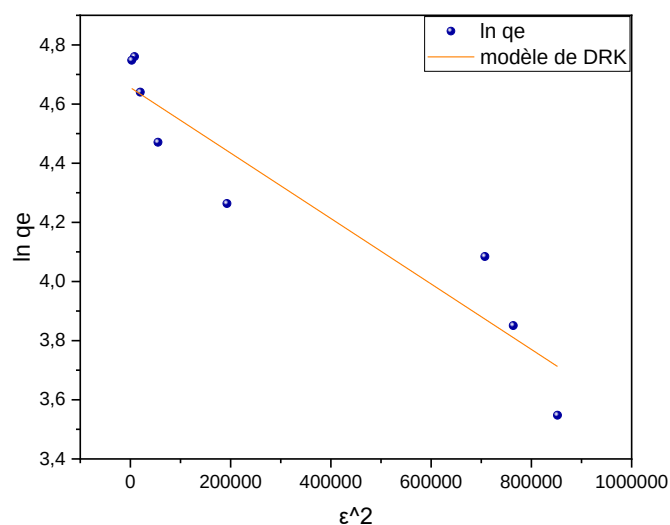


Figure III.10 : Fit linéaire de modèle de DRK de l'isotherme d'adsorption du BM sur $CAR_{activée}$

Sur le **Tableau III.2**, nous constatons que l'énergie libre d'adsorption issue du modèle de DRK ($E = 0,672$ kJ/mol) révèle la nature de la fixation : largement inférieure à 8 kJ/mol, cette valeur de l'énergie montre que l'adsorption du BM sur le bioadsorbant est physique mettant en jeu de simples forces physiques de surface (physisorption). Le caractère efficace et réversible de cette liaison **suggère de réelles possibilités** pour la régénération future du matériau.

III.5. CONCLUSION

L'application de l'adsorption en batch a servi à établir l'affinité du bioadsorbant $C_{Ar_{activée}}$ vis à vis du colorant BM pour optimiser son élimination. Les influences du pH, de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant et du temps de contact ont été étudiées.

Il a été observé dans les expériences que le biosorbant activé a plus d'affinité et une capacité d'adsorption élevée en BM. Il est à noter que cette capacité est due au mode de conditionnement du matériau par traitement combiné HCl/NaOH. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] M. T. Uddin, M. A. Rahman, M. Rukanuzzaman, and M. A. Islam, “A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 2831–2842, 2017, doi: 10.1007/s13201-017-0542-4.
- [2] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, and G. Trouvé, “Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *Desalination*, vol. 271, no. 1–3, pp. 80–87, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.12.009.
- [3] W. Zhang *et al.*, “Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1120–1127, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.094.
- [4] S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, Y. H. Taufiq-Yap, D. Krishnaiah, and V. V. Tay, “Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 27, no. 4, pp. 318–330, 2015, doi: 10.1016/j.jksus.2015.01.002.
- [5] A. C. Enache *et al.*, “Adsorption of Brilliant Green Dye onto a Mercerized Biosorbent: Kinetic, Thermodynamic, and Molecular Docking Studies,” *Molecules*, vol. 28, no. 10, p. 4129, 2023, doi: 10.3390/molecules28104129.
- [6] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, and A. Lallam, “Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste,” *Chem. Eng. J.*, vol. 189–190, pp. 203–212, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.02.059.
- [7] H. M. Hashem, M. El-Maghrabey, and R. El-Shaheny, “Inclusive study of peanut shells derived activated carbon as an adsorbent for removal of lead and methylene blue from water,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 13515, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-63585-9.
- [8] A. Yaqub *et al.*, “Sustainable removal of methylene blue dye from textile effluents by magnetized Tea waste and Peanut shells,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 299, p. 120498, 2024, doi: 10.1016/j.ces.2024.120498.
- [9] M. A. Ahmad *et al.*, “Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peanut shell based activated carbon,” *Mater. Today Proc.*, vol. 47, pp. 1246–1251, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.789.
- [10] L. Zeghoud *et al.*, “Adsorption mechanisms of methylene blue on alkali-activated peanut shells: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, pp. 1–22, 2026, doi: 10.1007/s11144-026-03146-5.
- [11] G. M. K. Tolba *et al.*, “Effective and highly recyclable nanosilica produced from the rice husk for effective removal of organic dyes,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 134–145, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.025.

- [12] P. Wang, Y. NuLi, J. Yang, and Y. Zheng, “Carbon-coated Si-Cu/graphite composite as anode material for lithium-ion batteries,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 122–129, 2006.
- [13] P. E. Imoisili, K. O. Ukoba, and T. C. Jen, “Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol-gel,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 307–313, 2019.
- [14] M. Bounaas *et al.*, “High efficiency of methylene blue removal using a novel low-cost acid treated forest wastes, *Cupressus semperirens* cones: Experimental results and modeling,” *Part. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 500–509, 2019, doi: 10.1080/02726351.2017.1401569.
- [15] A. Aichour, “Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l’alginate : application à l’élimination des colorants du milieu aqueux,” 2019.
- [16] K.-H. Toumi, “Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d’olives algériens par adsorption de polluants organiques: étude expérimentale et modélisation,” 2021.
- [17] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “786. 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,” *J. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 3973, pp. 3973–3993, 1960, doi: 10.1039/jr9600003973.
- [18] M. Gouamid, M. R. Ouahrani, and M. B. Bensaci, “Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date palm Leaves,” *Energy Procedia*, vol. 36, no. 6, pp. 898–907, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.103.
- [19] G. Annadurai, R. S. Juang, and D. J. Lee, “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, no. 3, pp. 263–274, 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00017-1.
- [20] H. Zaghouane-Boudiaf and M. Boutahala, “Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 6, pp. 735–740, 2011, doi: 10.1016/j.apt.2010.10.014.
- [21] K. Liang *et al.*, “Peanut shell waste derived porous carbon for high-performance supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 70, p. 107947, 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107947.

Chapitre IV :

*OPTIMISATION DE
L'ADSORPTION DE BM PAR
LE PLAN DE BOX BEHNKEN*

IV : OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DE BM PAR LE PLAN DE BOX BEHNKEN

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de combiner les études théoriques abordées dans les chapitres précédents avec l'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques d'arachide activées.

En effet, les approches classiques, basées sur la variation d'un seul facteur à la fois tout en maintenant les autres constants, ne permettent pas de capter les effets d'interaction mutuelle entre les différentes variables. C'est pourquoi ce chapitre vise à appliquer la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) afin de modéliser et d'optimiser l'efficacité d'élimination de manière intégrée et mathématique, permettant ainsi un gain substantiel de temps, d'effort et de réactifs chimiques.

IV.2. GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODOLOGIE DES SURFACES DE RÉPONSE (MSR)

IV.2.1. Définition et concepts fondamentaux de la méthodologie

La méthodologie des plans d'expériences est un outil mathématique et statistique essentiel conçu pour organiser et optimiser stratégiquement les essais lors d'une recherche scientifique ou d'une étude industrielle. Contrairement aux approches classiques qui étudient un paramètre à la fois, cette méthode repose sur la variation simultanée de plusieurs facteurs contrôlables afin d'analyser leurs effets individuels et leurs interactions sur une grandeur spécifique, appelée la réponse[1]. Le concept fondamental vise à modéliser mathématiquement un phénomène pour obtenir un maximum d'informations pertinentes et fiables en réalisant un minimum d'expériences, garantissant ainsi un gain précieux en temps et en coûts financiers

Développée initialement en 1925 par *Fisher* pour l'agronomie puis popularisée dans l'industrie par *Taguchi*, cette démarche expérimentale rigoureuse aide les expérimentateurs à comprendre les processus complexes et à déterminer les réglages optimaux d'un procédé avec une grande efficacité[2].

IV.2.2. Objectifs principaux et domaines d'application en génie de procédé

Au sein du génie des procédés, la planification des expériences s'impose comme un levier stratégique pour maximiser la qualité des produits et rationaliser les lignes de fabrication. Cette démarche méthodologique vise à identifier les facteurs influents, à déterminer les conditions opératoires optimales et à formaliser des modèles prédictifs, tout en réduisant drastiquement le nombre d'essais, les coûts et les délais de recherche [2].

Grâce à sa robustesse, cette approche est largement déployée dans des secteurs industriels clés tels que la chimie, la pétrochimie, la pharmacie ou l'automobile. À l'échelle environnementale, son application s'avère aujourd'hui cruciale pour développer des technologies durables. Elle permet notamment de piloter efficacement la valorisation des biomasses ou la dépollution des effluents aqueux, en optimisant la dynamique d'adsorption pour l'élimination de colorants et de contaminants toxiques [2].

IV.2.3. Comparaison entre la méthode conventionnelle (essais-erreurs) et la méthode statistique

La comparaison entre la méthode d'optimisation conventionnelle, souvent basée sur l'approche d'une variable à la fois (essais-erreurs), et la méthode statistique met en évidence des différences fondamentales en matière d'efficacité expérimentale. La méthode classique examine l'effet de chaque paramètre séparément, ce qui exige un nombre très élevé d'expériences, augmente considérablement le temps et les coûts, et présente la lacune majeure d'ignorer les interactions complexes entre les différents paramètres du procédé[3]. En revanche, la méthode statistique, telle que la méthodologie des plans d'expériences ou des surfaces de réponse, permet de faire varier simultanément plusieurs variables de manière structurée. Cette approche est beaucoup plus performante, car elle fournit un maximum d'informations fiables, y compris la détection des interactions directes entre les facteurs, tout en minimisant drastiquement le nombre d'essais à réaliser, offrant ainsi un gain précieux en temps, en efforts et en ressources financières[2].

Selon la littérature, la démarche globale de la méthodologie expérimentale s'articule autour des étapes successives suivantes :

- ① **Définition de la problématique** : Formulation claire des objectifs de l'étude.
- ② **Sélection des facteurs et des réponses** : Identification des variables d'entrée (facteurs) et des variables de sortie (réponses).
- ③ **Construction de la matrice d'expérience** : Établissement du tableau opératoire définissant les combinaisons d'essais.

- ④ **Choix du modèle et estimation de ses coefficients** : Sélection de la fonction mathématique d'ajustement et calcul de ses paramètres.

IV.2.4. Typologie des plans d'expériences

Selon l'objectif scientifique visé, on distingue principalement trois grandes familles de plans d'expériences[4] :

- ✱ **Les plans de criblage** : Ils ont pour objectif principal d'identifier et de hiérarchiser les facteurs ayant l'influence la plus significative sur une réponse donnée, et ce, à travers un nombre minimal d'essais. Cette étape permet d'écarter les variables négligeables.
- ✱ **Les plans de modélisation** : Ils visent à établir la relation mathématique explicite (souvent sous forme polynomiale) qui relie les réponses aux différents facteurs. Cette catégorie regroupe notamment les plans factoriels complets et fractionnaires, ainsi que les plans pour surfaces de réponses (PSR).
- ✱ **Les plans de mélanges** : Ils sont spécifiquement dédiés aux cas où la réponse dépend non pas de la quantité absolue des facteurs, mais des proportions relatives des différents constituants au sein d'un mélange.

L'étude et l'optimisation des processus industriels ou de recherche reposent souvent sur la compréhension de phénomènes complexes, souvent perçus comme des « boîtes noires ». Pour éclaircir ces mécanismes sans multiplier inutilement les essais, la méthodologie des plans d'expériences (DOE) s'impose comme un outil rigoureux et polyvalent. Parmi ces outils, le plan factoriel complet 2^k constitue la base fondamentale du criblage, permettant d'identifier avec précision les paramètres les plus influents sur une réponse donnée[5].

Le principe du plan 2^k est de réaliser toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs, ce qui représente $N=2^k$ expériences. Cette approche permet non seulement de mesurer l'effet global de chaque facteur, mais aussi de détecter les interactions entre eux[6]. Mathématiquement, la réponse y est modélisée par une équation de régression de type polynomial :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{IV. 1})$$

Où :

- Y : représente la réponse étudiée.
- b_0 : la constante d'intercepte.
- b_{ij} : sont respectivement les coefficients linéaires et d'interactions du modèle.
- X_i : sont les facteurs du système.

- ε : erreur résiduelle.

Les coefficients sont déterminés par la méthode des moindres carrés, garantissant que l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle est minimal.

Le plan de criblage 2^k est une étape de transition indispensable. S'il révèle que certains facteurs sont négligeables, ils pourront être fixés à une valeur constante pour la suite. En revanche, pour les facteurs dominants, cette étude pourra être complétée par des plans plus complexes, comme les plans de surface de réponse, afin de trouver le réglage optimal permettant d'atteindre l'excellence industrielle[6].

IV.2.5. Plan expérimental de Box Behnken

Introduits en 1960 par *George Box* et *Donald Behnken*, ces plans d'expériences sont spécifiquement conçus pour la modélisation des surfaces de réponse à l'aide de modèles polynomiaux du second degré. Dans cette configuration, chaque facteur est étudié selon trois niveaux codés : inférieur (-1), central (0) et supérieur (+1). Au-delà de leur simplicité de mise en œuvre, l'un des atouts majeurs de ces matrices réside dans leur propriété de séquentialité. Cette spécificité permet à l'expérimentateur d'initier l'étude avec un nombre restreint de k facteurs, tout en conservant la flexibilité d'introduire de nouvelles variables ultérieurement sans invalider ni perdre le bénéfice des essais préalablement réalisés[6].

Géométriquement, pour un système à trois facteurs, le domaine expérimental s'inscrit dans un cube. Contrairement aux plans factoriels classiques, les points expérimentaux ne sont pas situés sur les sommets du cube, mais sont positionnés exclusivement au milieu des arêtes et au centre du domaine comme illustré dans la **Figure IV.1**. Cette distribution spatiale présente la particularité remarquable de situer tous les points expérimentaux périphériques à une distance égale du centre, évitant ainsi de tester simultanément les combinaisons extrêmes des facteurs (ce qui pourrait s'avérer irréalisable ou dangereux en pratique).

D'un point de vue quantitatif, un cube possédant douze arêtes, le plan génère douze points d'expériences situés à leurs milieux. À ces points s'ajoutent généralement des essais répétés au centre du domaine (le plus souvent trois) afin d'évaluer la variance de l'erreur expérimentale et de vérifier la courbure du modèle. Ainsi, la matrice d'un plan de Box-Behnken pour trois facteurs requiert un total de $12 + 3 = 15$ essais[6].

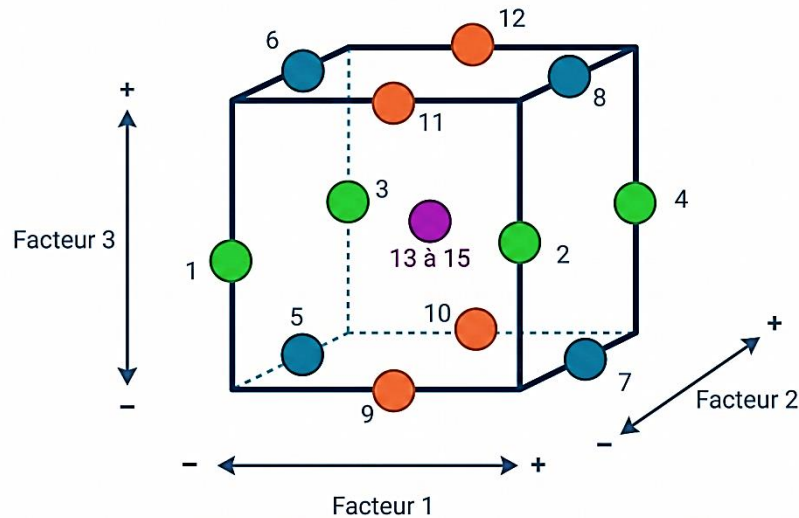


Figure IV.1: Configuration spatiale des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken (3 facteurs)

IV.3. MÉTHODOLOGIE DU PLAN D'EXPÉRIENCES DE BOX BEHNKEN

IV.3.1. Définition du domaine expérimental étudié

La réponse expérimentale ciblée (Y) correspond au rendement d'élimination du Bleu de Méthylène (R%). Ce paramètre est déterminé analytiquement dans le **chapitre II (eq : II.3)**. En nous appuyant sur les travaux antérieurs portant sur l'impact des paramètres clés sur l'adsorption du bleu de méthylène par les coques d'arachides nous avons établi les domaines de variation des facteurs d'étude consignés dans le **Tableau IV.1**:

Tableau IV.1: Domaine d'étude plan de Box Behnken

Facteurs	Variables	Unités	Niveaux		
			-1	0	1
<i>Concentration du bleu de méthylène(C)</i>	X_1	<i>mg/L</i>	50	275	500
<i>La masse de l'adsorbant(m)</i>	X_3	<i>g</i>	50	100	150
<i>pH</i>	X_2	/	2	6	10

IV.3.2. Matrice d'expériences et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation ainsi que les résultats expérimentaux relatifs au rendement d'élimination du bleu de méthylène (R%) sont consignés dans le **Tableau IV.2**. Le domaine

de variation des facteurs étudiés a été établi sur la base de l'étude précédente concernant l'influence des principaux paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène. Ces facteurs, ainsi que leurs intervalles de variation respectifs, sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau IV.2: Domaine d'étude et matrice d'expérience du plan Box Behnken.

Expériences	C (mg/l)	m (mg)	pH	Y (%)
1	50	50	6	54,870
2	500	50	6	74,470
3	50	150	6	35,850
4	500	150	6	86,830
5	50	100	2	22,750
6	500	100	2	34,500
7	50	100	10	55,940
8	500	100	10	93,600
9	275	50	2	20,170
10	275	150	2	15,630
11	275	50	10	81,840
12	275	150	10	67,640
13	275	100	6	75,980
14	275	100	6	74,751
15	275	100	6	76,600
16	275	100	6	74,587
17	275	100	6	76,087

IV.4. MODELISATION MATHÉMATIQUE ET ANALYSES STATISTIQUES DU PLAN

IV.4.1. Établissement de l'équation polynomiale du second degré

L'analyse statistique des résultats expérimentaux a été réalisée en utilisant le logiciel de plans d'expériences statistiques Minitab (**Version 19**). La méthodologie des surfaces de réponses permet de modéliser la réponse étudiée sous la forme d'une équation polynomiale du second degré présentée ci-après :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{IV.2})$$

Où :

- Y :représente la réponse étudiée.
- b_0 :la constante d'intercepte.
- $b_i X_i$:sont respectivement les coefficients linéaires, quadratiques et d'interactions du modèle.
- X_i : sont les facteurs du système.
- ε : erreur résiduelle.

Les coefficients des facteurs et ceux des interactions inscrites dans le modèle sont appelés « effets ». Les calculs statistiques sont réalisés pour tester la signification de ces facteurs, évaluer si les effets sont significatifs et calculer leurs intervalles de confiance.

IV.4.2. Test de signification par le test « t » de Student

Pour tester la signification des effets, le test « t » de Student est appliqué selon les étapes de calcul suivantes[7] :

1. Variance commune des résidus (s^2) :

$$S^2 = \frac{\sum e_i^2}{n-p} \quad (\text{IV.3})$$

2. Variance commune de tous les effets (S_i^2) :

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} \quad (\text{IV.4})$$

3. Valeur du 't' de Student pour chaque effet (t_i) :

$$t_i = \frac{|a|_i}{S_i} \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

- 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 carrés des erreurs systématiques.
- a_i : coefficients linéaires et d'interactions du modèle.

IV.4.3. Critère de décision et intervalle de confiance

À partir d'une table de Student (voir annexe) à $v = n - p$ degrés de liberté et pour un risque α choisi (le plus souvent 5% ou 1%), on détermine la valeur critique $t_{crit}(\alpha, v)$:

- ✧ Si $t_i > t_{crit}(\alpha, v)$: l'effet est considéré comme significatif.
- ✧ Si $t_i < t_{crit}(\alpha, v)$: l'effet n'est pas significatif.

L'intervalle de confiance est ensuite déterminé au risque de 5% par la relation suivante :

$$[a_i - t_{crit}(\alpha, v) \cdot S_i ; a_i + t_{crit}(\alpha, v) \cdot S_i]$$

La valeur de t_{crit} lues dans la table de Student selon le plan étudié au risque $\alpha = 5\%$ est :

- pour $n - p = 7$ est $t_{crit} = 2.365$ (Figure IV.1).

dl/α	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.816	1.080	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587

Figure IV.2: Détermination de la valeur critique (t_{crit}) à partir de la table de Student.

IV.4.4. Analyse de variance (ANOVA) et validation statistique du modèle

Les résultats du test de signification relatifs à l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sont regroupés dans le **Tableau IV.3** suivant :

Tableau IV.3 : Résultats du test de signification pour le plan de Box-Behnken

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant	96.15	2.38	40.33	0.000
<i>C</i>	-5.90	1.88	-3.13	0.000
<i>m</i>	4.98	1.88	2.64	0.080
<i>pH</i>	40.93	1.88	21.72	0.000
<i>C</i> × <i>C</i>	0.47	2.60	0.18	0.135
<i>m</i> × <i>m</i>	-7.67	2.60	-2.95	0.004
<i>pH</i> × <i>pH</i>	-39.63	2.60	-15.25	0.000
<i>C</i> × <i>m</i>	6.56	2.67	2.46	0.009
<i>C</i> × <i>pH</i>	3.07	2.67	1.15	0.021
<i>m</i> × <i>pH</i>	1.60	2.67	0.60	0.307

Sur la base de la matrice d'analyse du plan de Box-Behnken (**Tableau IV.2**), l'équation polynomiale du second degré décrivant le rendement d'élimination du bleu de méthylène (Y) en fonction des facteurs codés est établie comme suit :

$$Y(\%) = 75.6 + 15 C - 3.17 m + 25.75 pH - 3.61 C^2 - 8.99 m^2 - 20.29 pH^2 \\ + 7.85 C \times m + 6.48 C \times pH - 2.42 m \times pH$$

Le modèle fournit des indicateurs clés sur la précision, la qualité d'ajustement et la capacité prédictive du modèle quadratique :

- **L'écart-type des résidus S = 4,38475**

Une valeur faible montre que le modèle ajuste les données de manière très précise et que l'erreur d'estimation reste minimale sur l'ensemble du domaine d'étude.

- **Le coefficient de corrélation R² = 98,66**

Il prouve que le modèle mathématique développé explique **98,66 % de la variabilité** du rendement d'adsorption ce qui témoigne d'une très haute qualité d'ajustement.

- **Le R² ajusté = 96,93 :**

Sa valeur extrêmement proche du R² initial confirme que les termes significatifs (linéaires, carrés et interactions) sont pertinents et qu'il n'y a pas de sur-ajustement.

- **Le R² de prédiction R²(pred)= 78,99 :**

Cet indicateur évalue la capacité du modèle à prédire le rendement pour de nouvelles expériences (en dehors des 17 essais déjà réalisés). Une valeur de **78,99 %** est considérée

comme tout à fait satisfaisante et valide le pouvoir prédictif du modèle. L'écart modéré avec le R^2 ajusté indique que le modèle reste robuste et fiable pour l'extrapolation.

IV.4.5. Analyse de la significativité des termes du plan (Test de Student et P-value)

L'évaluation statistique de la significativité des coefficients du modèle a été réalisée en se basant sur les valeurs expérimentales du t de Student (T-Value) et de la probabilité critique (P-Value), regroupées dans le **Tableau IV.3**.

Selon les règles d'analyse statistique, un terme est considéré comme hautement significatif si sa valeur de P est inférieure au seuil de signification de 0,05 ($P < 0,05$).

1. Effets principaux des facteurs linéaires :

Le pH ($P = 0,000$) semble le facteur le plus critique de l'étude. Son fort coefficient positif +25,75 montre qu'un milieu basique augmente fortement le rendement.

La concentration initiale ($P = 0,000$) présente un impact hautement significatif et positif (+15,00), ce qui indique qu'une charge plus élevée en polluant optimise l'utilisation des sites actifs disponibles.

La masse de l'adsorbant ($P = 0,080$) : Seule, elle n'est pas statistiquement significative au seuil de 5 %. Son action sur le système est plus complexe et dépend des interactions et des effets quadratiques.

2. Effets quadratiques (interactions de second ordre) :

Les effets quadratiques indiquent si la réponse suit une courbure et si le système possède un point optimal.

Le pH a un effet quadratique le plus puissant son signe négatif confirme une courbure en concave et cela prouve l'existence d'un pH optimal au-delà duquel le rendement rechute.

L'effet de la masse de signe négatif est hautement significatif. L'augmentation de la masse améliore le rendement jusqu'à un certain seuil

La concentration n'est pas statistiquement significatif ($P > 0,05$). L'évolution du rendement en fonction de la concentration seule suit une tendance plutôt linéaire sans courbure marquée dans le domaine d'étude.

3. Interactions entre les facteurs :

Les interactions doubles mesurent comment l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre. L'effet global des interactions est hautement significatif ($P = 0,013$).

L'interaction $C \times m$ est la plus significative. Le coefficient positif indique qu'il est indispensable d'augmenter la masse d'adsorbant (m) afin d'éviter la saturation des sites actifs.

L'interaction $C \times pH$ (également significative) montre que l'effet de la concentration dépend du pH. À pH favorable (basique), le système capte beaucoup mieux les fortes concentrations de polluant.

L'interaction $m \times pH$ n'est pas significative, cela signifie que l'influence du pH sur le rendement suit la même tendance, quelle que soit la masse d'adsorbant introduite.

IV.4.6. Analyse des valeurs résiduelles

La validation statistique du modèle quadratique repose sur l'examen des résidus à travers quatre diagnostics clés, confirmant la fiabilité des prédictions (**Figure IV.3**)

Généralement, la droite de Henry (Normal Probability Plot) est utilisée pour vérifier la normalité des données. Il s'agit d'une technique graphique permettant d'évaluer si ces données suivent ou non une distribution normale. Le résidu est défini comme la différence entre la valeur observée et la valeur prédite par la régression. Si les points se situent à proximité d'une ligne droite, les données sont considérées comme distribuées normalement. Les droites de Henry s'avèrent utiles pour évaluer la normalité d'un ensemble de données, même lorsque le nombre d'observations est assez faible [8].

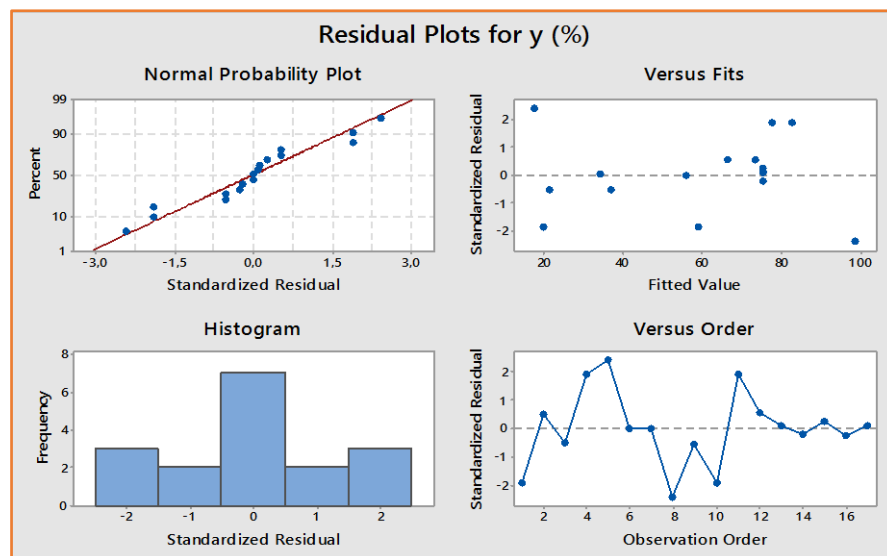


Figure IV.3: Distribution des valeurs résiduelles

La droite de Henry (Normal Probability Plot) montre que les points expérimentaux s'alignent de manière satisfaisante le long de la droite de tendance linéaire. Cette distribution indique que les erreurs expérimentales suivent une loi normale, validant l'intégrité des tests statistiques (comme l'ANOVA).

Sur le graphique des résidus en fonction des valeurs ajustées (Versus Fits) on voit clairement la dispersion des points autour de la ligne centrale (zéro) s'effectue de manière totalement aléatoire, sans structure géométrique particulière (entonnoir, courbure). Cela confirme une variance constante et l'absence d'effets systématiques oubliés par le modèle.

Le diagramme d'Histogramme des fréquences prend la forme classique d'une cloche centrée sur zéro. Cette symétrie renforce l'hypothèse d'une distribution normale et équilibrée des résidus.

Le graphique des résidus en fonction de l'ordre de passage (Versus Order) montre une alternance aléatoire de valeurs positives et négatives sans tendance ascendante ou descendante. Cela prouve l'indépendance des observations et l'absence de dérive instrumentale au cours des 17 essais du plan de Box-Behnken.

L'ensemble des graphiques des résidus confirme que: Les données sont cohérentes et précises, Ces résultats reflètent donc une bonne application expérimentale [9].

IV.5. OPTIMISATION PAR LES SURFACES DE RÉPONSE (MSR)

Un graphique de surface est une représentation tridimensionnelle permettant d'identifier les valeurs de la réponse ainsi que les conditions opératoires requises. Il ne prend en compte que deux variables continues ; si un modèle comporte plus de deux variables continues, le logiciel Minitab maintient constante chaque variable non représentée sur le graphique.

De même, si le modèle inclut des variables catégorielles, Minitab les maintient également à un niveau fixe. Par conséquent, ces graphiques ne sont valables que pour des niveaux déterminés de ces variables additionnelles. Toute modification de ces niveaux fixes altère la surface de réponse, parfois de manière radicale.

La précision du graphique de surface dépend de la fidélité avec laquelle le modèle s'ajuste aux relations réelles entre les variables [10].

IV.5.1. Le Diagramme des effets principaux

Un graphique des effets principaux permet d'examiner les différences entre les moyennes des niveaux d'un ou de plusieurs facteurs. L'analyse de ce graphique des effets principaux (Figure IV.5) révèle les observations suivantes :

- **Influence de la concentration (C) :** Le rendement moyen présente une progression croissante continue ce qui confirme que le système s'approche d'une saturation de sa capacité maximale d'adsorption à forte charge.

- **Influence de la masse de l'adsorbant (m) :** Le profil est typiquement concave. Le rendement augmente d'abord avec l'ajout de matière pour atteindre un maximum optimal (environ 76 %). Ensuite, une baisse attribuée au phénomène d'agglomération des particules qui réduit la surface active disponible.
- **Influence du pH :** C'est le facteur qui montre la plus forte amplitude de réponse ce qui confirme visuellement sa prédominance statistique. Le rendement grimpe de manière spectaculaire entre pH 2 et pH 8, (pH autour de 8,5) avant de diminuer légèrement à pH 10.

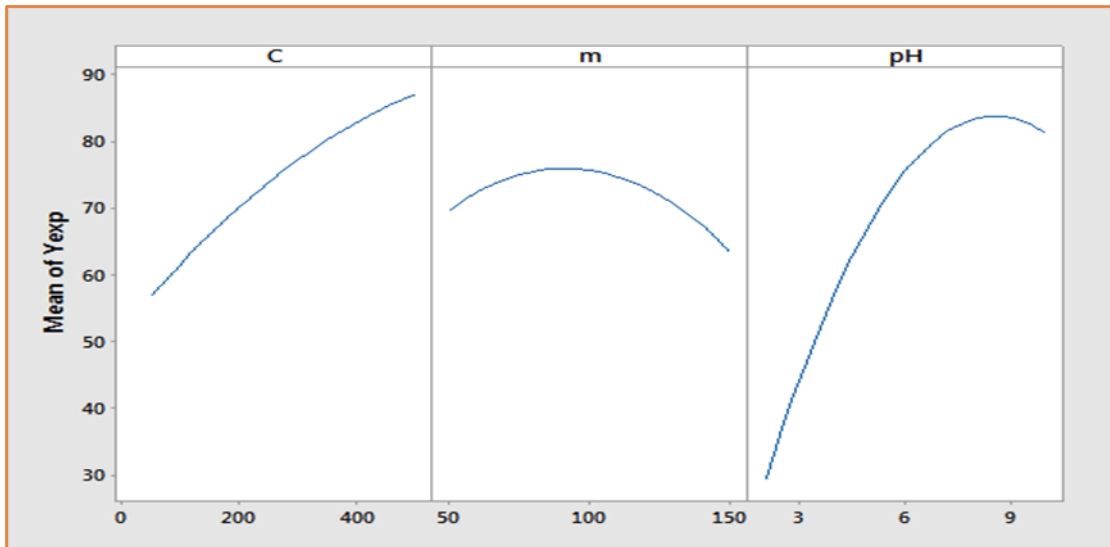


Figure IV.4: Diagramme de distribution des effets principaux sur le rendement d'élimination.

IV.5.2. Le Diagramme des effets d'interactions entre les facteurs

L'analyse des graphiques d'interactions (**Figure IV.5**) permet d'évaluer les effets combinés des différents facteurs opératoires sur le rendement d'élimination (%).

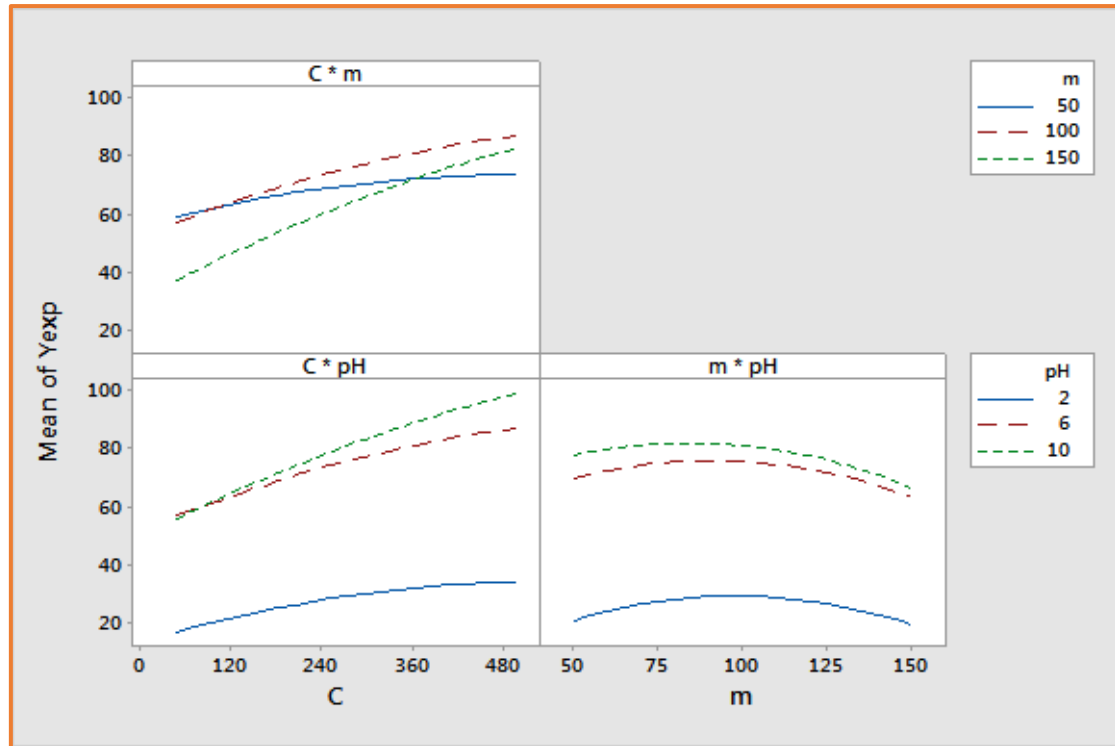


Figure IV.5: Diagramme d'analyse des interactions entre les facteurs.

L'effet de la concentration initiale dépend fortement de la masse. À faible masse (50mg), le rendement augmente rapidement autour de 75 %. En revanche, à masse intermédiaire (100 mg) l'augmentation de la concentration pousse le rendement jusqu'à son maximum (87 %). Contrairement à une masse trop élevée limite l'efficacité aux faibles concentrations.

À pH faible le rendement reste limité (inférieur à 35 %), quelle que soit la concentration. À l'augmentation du pH, le système exprime tout son potentiel : l'augmentation de la concentration engendre une forte pente ascendante, menant à des rendements optimaux proches de 100 %.

La faible interaction $pH \times m$ se traduit visuellement par le parallélisme parfait des graphiques concaves. Bien que les variations de pH ne change pas le comportement de l'adsorbant : la masse optimale demeure constante et parfaitement localisée autour de 100 mg, quel que soit le milieu.

IV.5.3. Diagrammes de surface de réponse et de contour

Les **Figure IV.6,7**correspondantes illustrent les courbes de contour (2D) et surfaces de réponse (3D), mettant en évidence l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs considérés.

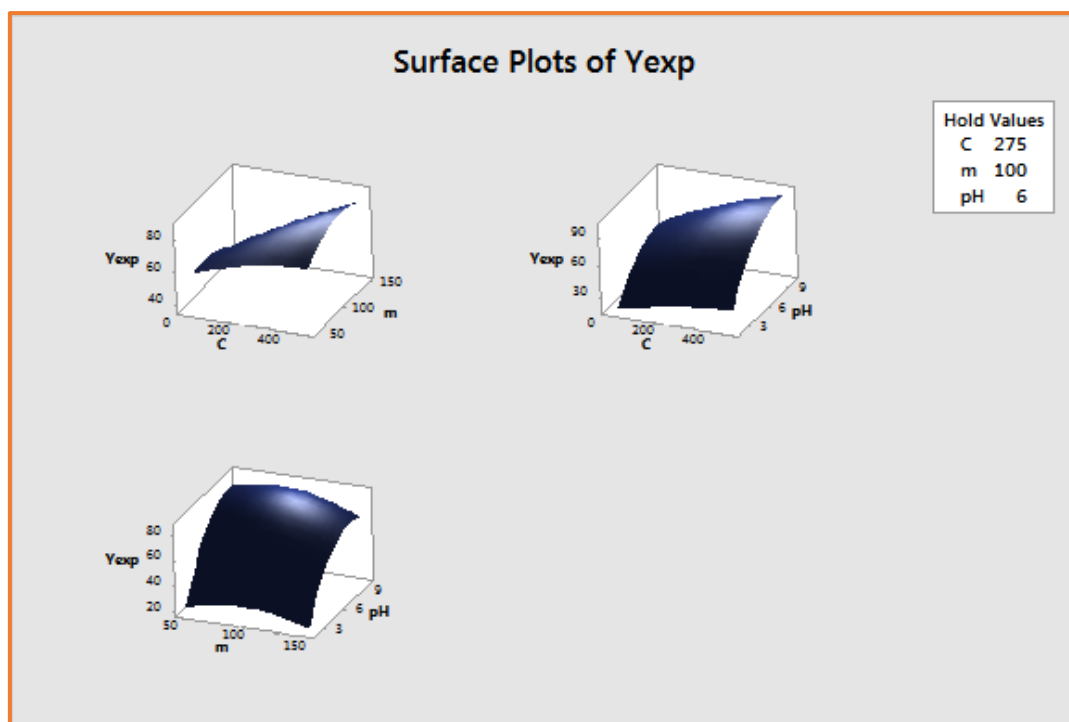


Figure IV.6: Profil de surface de réponse (3D) l'effet de la masse du bio-adsorbant (m) et de la concentration initiale (C) sur le rendement d'adsorption.

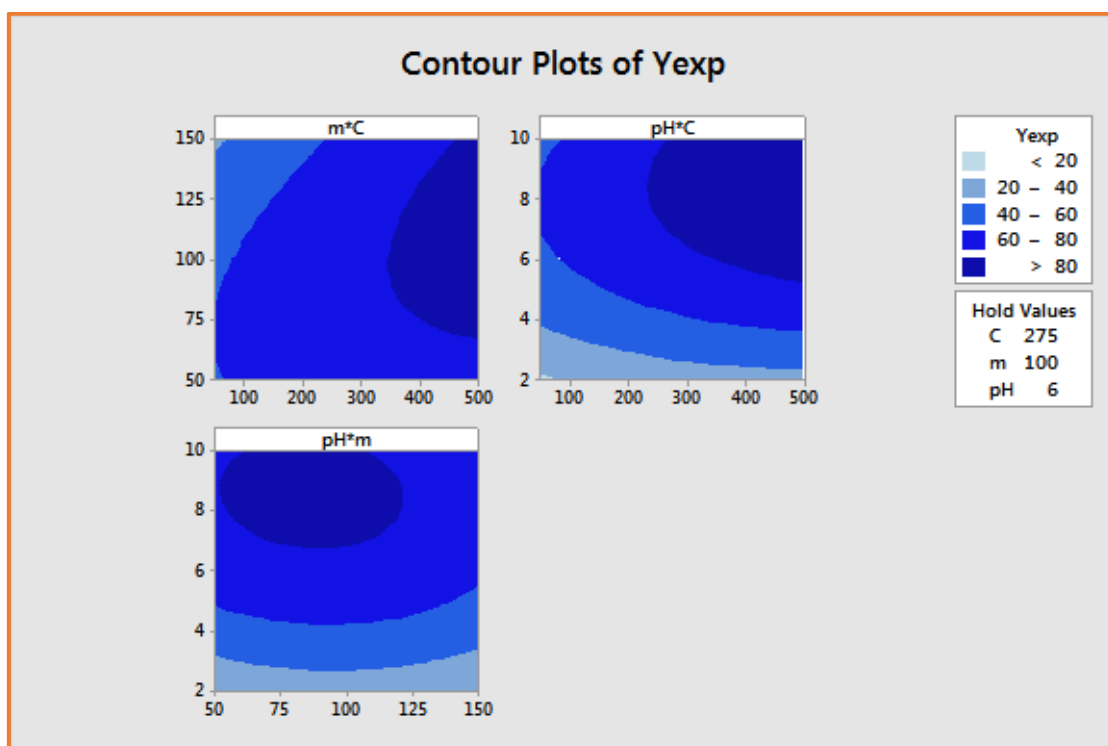


Figure IV.7: Profil de surface de réponse (3D) de entre le pH de la solution et la concentration en polluant (C) pour l'optimisation du rendement.

L'analyse des graphiques des deux figures nous permis d'écrire :

- ✓ **La combinaison (Masse / Concentration)** : présente un plan incliné qui augmente vers les fortes concentrations (400 à 500 mg/L) ce qui est confirmé par le diagramme de contour qui montre une zone optimale (bleu foncé) restreinte
- ✓ **La combinaison (Concentration / pH)** : L'examen de ces graphiques confirme la prédominance du pH sur le système. Le graphique 3D montre un abaissement critique du rendement à pH faible, contrairement aux lignes de contour qui révèlent un élargissement de la zone de rendement optimale pour des valeurs de pH supérieures à 6, démontrant la capacité du système à maintenir des rendements élevés même à forte concentration initiale.
- ✓ **La combinaison (Masse / pH)** : L'aspect symétrique de ce contour illustre visuellement la forte influence quadratique de la masse et du pH. Cette zone optimale est bloquée entre pH 7 et 10 pour une masse de 75 à 115 mg. Si on s'éloigne de cette zone, le rendement chute rapidement des deux côtés.

IV.5.4. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées

La représentation graphique des valeurs expérimentales et celles établis par ce modèle est montré sur la **figure IV.8**

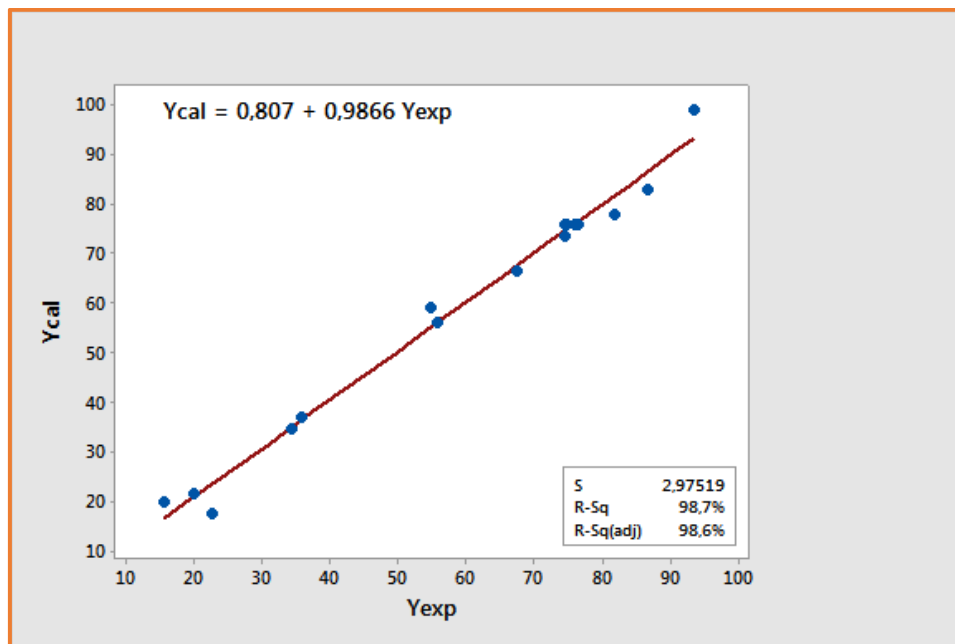


Figure IV.8: Valeurs prédites Ycal en fonction de valeurs réelles Yexp

Ce diagramme représente la régression linéaire de la relation entre les rendements d'adsorption mesurés au laboratoire Yexp et ceux prédits par le modèle mathématique Ycal.

Nous remarquons que les points expérimentaux (en bleu) se regroupent de manière extrêmement serrée autour de la droite de régression rouge. Cela montre graphiquement une excellente concordance entre l'expérience et la théorie.

Le coefficient de corrélation est très élevé $R^2 = 0.987$ indique que le modèle mathématique explique 98,7% de la variabilité des résultats. Tandis que, le $R^2_{\text{ajusté}} = 0.986$ confirme l'absence de variables superflues.

L'écart-type des résidus S montre que l'erreur moyenne entre une valeur réelle et une valeur prédite n'est que de 2,97 %, ce qui témoigne d'une grande précision de mesure. ce diagramme confirme donc que le modèle de Box-Behnken est parfaitement fiable et hautement prédictif pour décrire notre procédé d'adsorption.

IV.5.5. Détermination des conditions optimales par la fonction de désirabilité

La valeur exacte de l'optimum théorique, correspondant à la valeur maximale de R, ainsi que les valeurs des facteurs permettant d'y parvenir, ont été déterminées à l'aide de la fonction « désirabilité » du logiciel et sont présentées dans la **Figure IV.9**, qui montre que les conditions optimales pour l'élimination du bleu de méthylène sur $CAr_{\text{activée}}$ sont : $pH = 9.11$, $C_{BM} = 500\text{mg/L}$ et $m = 107.57\text{ g}$.

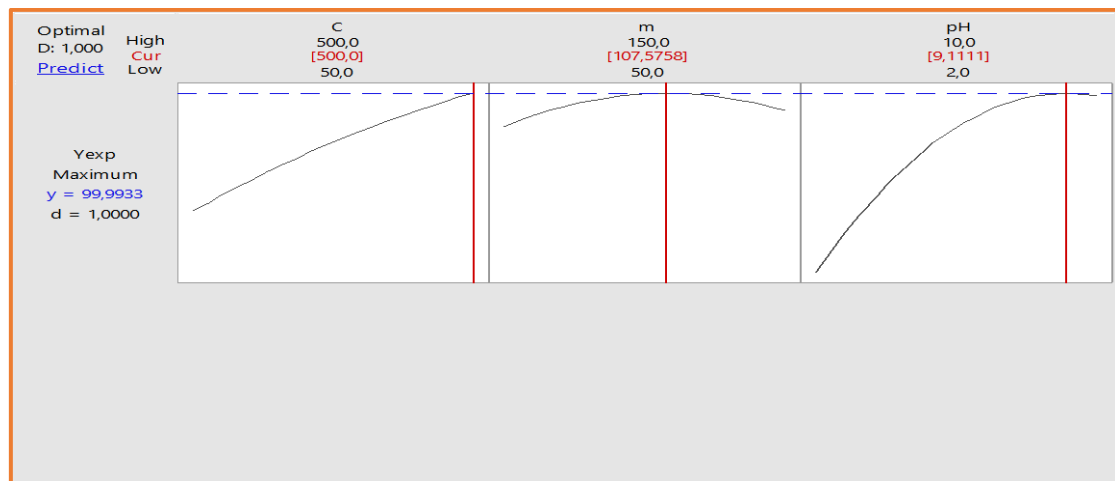


Figure IV.9: Détermination des valeurs optimales.

IV.6. Conclusion

L'application de la méthodologie des surfaces de réponse par le plan de Box-Behnken a permis de modéliser et d'optimiser avec succès le procédé d'adsorption. L'adéquation entre les données expérimentales et le modèle mathématique, confirmée par un coefficient de corrélation élevé $R^2 = 98,7 \%$, atteste de la robustesse et de la fiabilité des prédictions.

L'analyse statistique a mis en évidence le rôle prédominant du pH en tant que facteur limitant et directif du système.

L'optimisation numérique a permis d'identifier un point de fonctionnement idéal offrant un rendement théorique maximal de **99,99 %**. Ces résultats fournissent une compréhension rigoureuse du procédé et posent des bases scientifiques solides pour son éventuelle extrapolation à une échelle supérieure.

Références bibliographiques

- [1] “cour du plan d`experience,” pp. 1–16.
- [2] N. D. E. Bases, A. Aux, and I. La, “Notions de calcul matriciel,” pp. 1–9.
- [3] G. Hanrahan and K. Lu, “Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimization,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 141–151, 2006, doi: 10.1080/10408340600969478.
- [4] J. Goupy and L. Creighton, “Introduction aux plans d’expériences-3^{ème} édition-Livre+ CD-Rom,” *L’usine Nouv.*, vol. 2, no. 10, 2006.
- [5] “En général, un plan factoriel fractionnaire peut être décrit par $n = 2$,” pp. 1–6.
- [6] K. Hinkelmann, *Design and Analysis of Experiments*, vol. 3. John Wiley & sons, 2012. doi: 10.1002/9781118147634.
- [7] P. Van Meerbeeck, “Cahiers de Psychologie Clinique: Editorial,” *Cah. Psychol. Clin.*, vol. 21, no. 2, pp. 7–8, 2003, doi: 10.3917/cpc.021.0007.
- [8] O. Meziani and L. D MERABET, “Traitement d’un colorant azoïque par les procedes d’oxydation avancée basée sur le systeme fenton homogène et hétérogène,” 2022.
- [9] Ž. R. Lazić, *Design of experiments in chemical engineering: A practical guide*. John Wiley & Sons, 2005. doi: 10.1002/3527604162.
- [10] A. KAMOUN, M. M. CHAABOUNI, and H. F. AYEDI, “Plans d’expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions,” *Trait. des métaux*, vol. 1428, pp. 1–20, 2011, doi: 10.51257/a-v2-m1428.

Conclusion

générale

Ce travail de fin d'études s'est articulé autour d'un enjeu environnemental majeur : la valorisation de la biomasse lignocellulosique locale, en tant que ressource abondante, renouvelable et économiquement avantageuse, pour le traitement des effluents hydriques. Naturellement riches en groupements fonctionnels de surface tels que les hydroxyles, les carboxyles et les phénols, ces matériaux bruts souffrent néanmoins, à l'état brut, d'une faible surface spécifique et d'une porosité insuffisante pour prétendre à des performances industrielles viables.

Dans l'optique de s'affranchir de ces contraintes techniques, l'objectif central de notre étude a consisté à concevoir un biomatériau adsorbant innovant à partir de coques d'arachides, un déchet agricole disponible en grande quantité. Nous avons développé et validé une méthode d'activation chimique séquentielle alternant un traitement acide par HCl et basique par NaOH. Cette modification structurale profonde a permis de réorganiser l'architecture interne de la biomasse et d'élargir son réseau poreux, transformant ainsi un résidu à faible valeur ajoutée en un vecteur de dépollution hautement performant.

Les caractérisations physico-chimiques menées au cours de ce travail apportent des preuves concrètes du succès de cette fonctionnalisation. D'une part, l'analyse par DRX montre que, malgré la rigueur du double traitement chimique séquentiel, le matériau préserve l'intégrité de sa matrice lignocellulosique d'origine. L'apparition des pics de diffraction caractéristiques, localisés autour de $2\theta = 15$ et 22° , confirme que la cellulose cristalline de la coque d'arachide n'a pas été dégradée par les agents chimiques. D'autre part, la spectroscopie FTIR met clairement en évidence les bandes de vibration des liaisons : O-H, C-H, C=O, C-O et C=C. Ces résultats confirment non seulement la préservation mais également la multiplication des sites actifs de surface, indispensables à une capture moléculaire efficace.

L'évaluation des performances applicatives, dédiée à l'élimination du Bleu de Méthylène BM, a révélé une forte sensibilité du processus vis-à-vis des variables opératoires (temps de contact, charge initiale en polluant, masse d'adsorbant et pH). L'étude du pH a notamment montré qu'un milieu neutre à basique maximise l'affinité de surface, justifiant la conduite des essais cinétique et isotherme au pH naturel de la solution.

L'analyse rigoureuse des équilibres et des mécanismes de transfert a conduit aux résultats majeurs suivants :

- ✧ L'état d'équilibre est atteint au bout de 90 minutes.

Conclusion générale

- ❖ Le modèle du pseudo-second ordre s'est révélé être le plus adéquat pour décrire la cinétique de transfert, avec des coefficients de corrélation R^2 très proches de l'unité.
- ❖ Le modèle de Langmuir s'impose comme le modèle le plus représentatif de l'isotherme d'adsorption et confirmé par les modèles de Sips et de Redlich-Peterson.
- ❖ L'énergie d'adsorption calculé par le modèle de Dubinin-Radushkevich DRK confirme la nature principalement physique des interactions régissant la rétention du BM (physisorption).

Enfin, l'intégration des plans d'expériences par la Méthodologie de Surface de Réponse MSR a permis de modéliser et d'optimiser mathématiquement le procédé. L'analyse statistique a validé un modèle polynomial hautement prédictif, caractérisé par des coefficients de corrélation robustes $R^2 = 98,66$, $R^2_{\text{ajusté}} = 96,93\%$ et $R^2_{\text{prédit}} = 78,99\%$.

L'optimisation numérique indique que l'efficacité maximale converge lorsque les facteurs se situent à leur niveau haut. Le point optimal théorique garantit un rendement de 99,99% pour des conditions opératoires fixées à : une concentration en BM de 500 mg/L, une masse d'adsorbant activé de 107,57 mg et un pH de 9,11.

Afin de prolonger la portée de ce travail et de franchir les étapes menant vers une application industrielle concrète, plusieurs axes de recherche méritent d'être explorés :

- ⋄ Réaliser des mesures d'adsorption-désorption d'azote afin de déterminer précisément la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores du biosorbant activé.
- ⋄ Effectuer une analyse par Microscopie Électronique à Balayage afin de découvrir la nouvelle morphologie de surface et les modifications structurales issues du double traitement séquentiel HCl/ NaOH.
- ⋄ Il serait pertinent de tester la performance des coques d'arachides activées sur des effluents réels ou des solutions multi-élémentaires contenant des mélanges de colorants (anioniques et cationiques) ainsi que des micropolluants émergents (résidus pharmaceutiques, métaux lourds).
- ⋄ Études thermodynamiques et de régénération à différentes températures afin de consolider la nature des forces de liaison.
- ⋄ En parallèle, des cycles d'adsorption-désorption (désorption par solvants ou variations de pH) doivent être réalisés pour évaluer la réutilisabilité et la durabilité économique du matériau à long terme.
- ⋄ Approfondissement de la modélisation statistique : Compléter la méthodologie de surface de réponse par d'autres matrices expérimentales, telles que les plans de Box-

Conclusion générale

Behnken à contraintes ou les plans composites centrés, afin d'affiner les frontières du domaine optimal.

- ✧ L'introduction d'outils d'intelligence artificielle, comme les réseaux de neurones artificiels (RNA), pourrait également être couplée à la MSR pour prédire le comportement du système face à des variations non linéaires complexes.