



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique

Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued
Faculté de technologie
Département de génie de procédé et pétrochimie

MASTER ACADÉMIQUE
Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

1. OUAKOUAK Narimene
2. CHETEHOUNA Nour El Houda
3. MERZOUGUI Fatma Zahra

Intitulé:

Modélisation de l'élimination d'un polluant par plan d'expériences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du Master en Génie chimique

Diplôme de Master

Soutenu publiquement le : 27/05/2025

Jury d'examen :

Dr. BOUDOUH Issam

Président

Dr. LAMI Nassima

Superviseur

Dr. BEN AMARA Hassen

Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions **ALLAH**, le Tout Puissant de nous avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité de mener à bon terme ce travail.

Avec un profond respect que nous remercions, notre encadrante **docteur LAMI NASSIMA**, pour ses compétences scientifiques, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, pour mener à bien ce travail

Nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury docteur **BOUDOUH Issam** d'avoir accepté de présider ce jury ; Dr **BEN AMARA Hassen** qui nous fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.

Nous tenons à remercier les enseignants de l'université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued , leurs conseils pleins de sens et pour le suivi et l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

الملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة إزالة صبغة روز بنغال (Rose Bengal - RB) من المياه باستخدام أعناق سعف نخيل التمر من نوع "كرناف"، بعد معالجتها كيميائياً وحرارياً، بهدف الحد من التأثيرات الضارة لهذه الصبغة على البيئة. تم تحضير المواد المازة الحيوية وتنفيذ تجارب الامتزاز وفقاً لتصميم تجريبي من نوع Box-Behnken، حيث تم دراسة تأثير عدة عوامل مثل التركيز الابتدائي للصبغة، زمن التماس، وكتلة المادة المازة. تم اعتماد مردود الامتزاز كمؤشر للاستجابة، ومن خلال تحليل النتائج التجريبية تم بناء نماذج تنبؤية تسمح بتحديد الشروط المثلى لكل عامل مدروس، مما يساهم في تقليل استهلاك الطاقة وتحقيق أعلى مردود ممكن. أظهرت نتائج الدراسة أن عملية الامتزاز باستخدام هذا النوع من النفايات الزراعية تعد فعالة جداً لإزالة التلوث الناتج عن الأصباغ في المياه، وتتميز بسهولة التطبيق وانخفاض التكاليف التشغيلية والاقتصادية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، صبغة روز بنغال، ألياف سعف النخيل، خطة التجارب، نموذج بوكس-بنكن.

Abstract:

The aim of this study is to investigate the removal of Rose Bengal (RB) dye from wastewater using the petioles of date palm (variety "Karnaf") after chemical and thermal treatment, in order to reduce the harmful effects of this dye on the environment. The bioadsorbents were prepared and adsorption experiments were conducted based on a Box-Behnken experimental design. The studied parameters included the initial dye concentration, contact time, and adsorbent mass. Adsorption efficiency was taken as the response variable. Analysis of the experimental results allowed for the development of predictive models to determine the optimal conditions for each factor, helping to reduce energy consumption and maximize process efficiency. The findings demonstrated that adsorption using this type of agricultural waste is highly effective in removing dye pollution from water, while offering a simple implementation and low investment and operational costs.

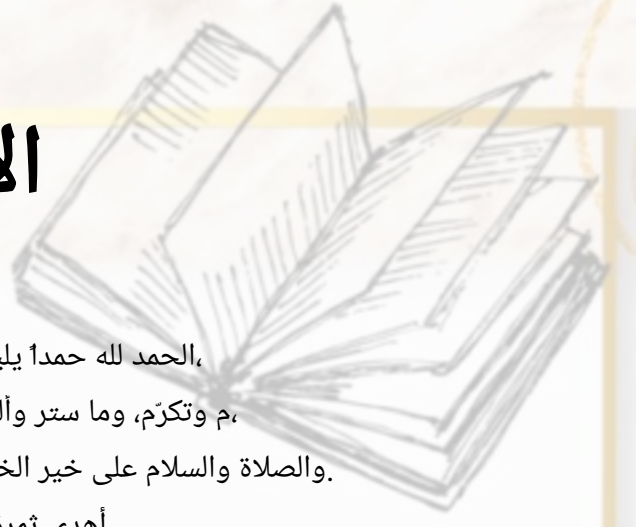
Keywords: Adsorption, Rose Bengal dye, Date palm petioles, Experimental design, Box-Behnken design.

Résumé :

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination du colorant Rose Bengal (RB) des eaux usées en utilisant les pétioles de palmier dattier de variété « Karnaf » après un traitement chimique et thermique, afin de réduire les effets nocifs de ce colorant sur l'environnement. Les bioadsorbants ont été préparés et les essais d'adsorption ont été réalisés selon un plan expérimental de type Box-Behnken. Les paramètres étudiés sont : la concentration initiale du colorant, le temps de contact et la masse du bioadsorbant. Le rendement d'adsorption a été pris comme réponse. L'analyse des résultats expérimentaux a permis d'établir des modèles prédictifs permettant de déterminer les conditions optimales pour chaque facteur étudié, ce qui permet de réduire la consommation énergétique tout en maximisant l'efficacité du procédé. Les résultats ont démontré que l'adsorption sur ce type de déchet agricole est très efficace pour éliminer la pollution colorée des eaux, tout en offrant une mise en œuvre simple et des coûts faibles d'investissement et d'exploitation.

Mots-clés : Adsorption, Colorant Rose Bengal, Pétioles du palmier dattier, Plan d'expérience, Plan de Box-Behnken

الإهداء



الحمد لله حمداً يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه
م وتكرّم، وما ستر وألهم حمداً دائماً لا ينقطع، على ما أنع
والصلاة والسلام على خير الخلق، سيدنا محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين

أهدي ثمرة جهدي وخلاصة عملي
إلى من كانت سندي ونوري، إلى من منحتني حبها غير المشروط
،وغمرتني بدعائها وحنائها

إلى أمي الغالية، أطال الله في عمرها وبارك في صحتها
،إلى روح أبي الطاهرة، رحمه الله وجعل مثواه الجنة
،إلى إخوتي وأخواتي الذين كانوا لي عوناً في دربي
،إلى عائلتي الكريمة فرداً فرداً

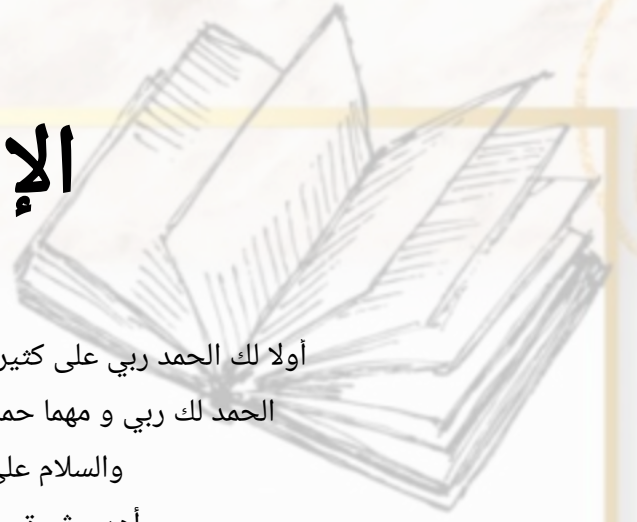
،إلى كل من أحبني وساندني بكلمة أو دعاء
،إلى رفيقات الدرب وخير الصحب
،وإلى كل طالب علم يسعى إلى النور

نريمان واكواك



الإهداء

أولاً لك الحمد ربي على كثير ف ضلك و جميل عطائك و جودك،
الحمد لك ربي و مهما حمدنا فلن نستوفى حمدك و الصلاة
والسلام على من لا نبي بعده .
أهدي ثمرة جهدي وخلاصة عملي
الى أعز ما أملك في الوجود قرة عيني وسبب وجودي
الى الذين ناضلاً لتربيتي وسعادتي وتعليمي لبلوغ أسمى المراتب
أمي وأبي حفظكما الله وأطال الله عمركما
إلى من حبهم يملأ قلبي ونورهم يملأ حياتي أخواتي وأخوتي
وإبني إرام
الى كل العائلة الكريمة كل باسمه
الى كل الأحباب و الأصحاب
الى رفيقات الدرب وخير الصحب و إلى كل طالب علم
نور الهدى شتحوه



الإهداء

إلى من علماني معنى الحياة، إلى من زرع في قلبي القوة، وغمراني بحنان لا يُضاهى،
إلى والديّ الحبيبين، يا من كانت دعواتكما سرّ توفيقِي، ورضاكما أمنيّتي التي لا تفارق قلبي...
أهديكما هذه الثمرة، التي ما كانت لتنضج لولا حبكما ودعمكما.
إلى إخوتي الذين شاركوني الضحكات والدموع،
أنتم القلب حين يضيق، والكتف حين أحتاج،
كل لحظة فرح عشتها كانت أجمل بوجودكم.
إلى جدي وجدتي الحبيبين من جهة أمي، أطال الله في عمركما،
ضحكتكما وطن، ووجودكما دفء لا يُعوّض.
إلى من رحلوا ولم يرحلوا من القلب...
إلى جدي وجدتي (من جهة والدي)،
طيفكما وارواحكما تسكن كل لحظة من حياتي، رحمكما الله وجعل الله الجنة داركما الابدية
إلى عمومي الذين كانوا دائماً لي آباءً ثانيين،
سنداً في المواقف، وفخراً في كل محفل،
إلى أخوالي الذين كانوا حماةً ومحبةً لا تنضب،
وإلى خالاتي، صديقات القلب منذ الطفولة، وأقرب الحنان إلى روحي...
لكم جميعاً، كل الحب، والامتنان، والدعاء.
إلى خطيبي رفيق حياتي المستقبلي ..
الذي اختاره الله لي واختاره قلبي،
أدامك الله لي وجعلك شريكاً لعمرى ورفيقاً لدربي.
إلى أصدقائي،
أنتم نكهة الطريق، واليد التي أمسك بها حين أتعثر،
لكم كل الامتنان، ولكل لحظة جمعتنا... ذاكرة لا تنسى.
إلى غزة، إلى ترابها الجريح، وشعبها الصامد،
إلى أطفالها الذين يُولدون رجالاً، وإلى نساءها المجبولات بالكرامة،
إلى أرواح الشهداء التي حُلقت عالياً، إلى يحيى السنوار، ومحمد الضيف، وكل المجاهدين الذين بذلوا دماءهم
لتظلّ فلسطين عزيزة...
أهدي إليكم حرفي، دعائي، وكل ما في القلب من حب ووجع وفخر...
أنتم المجد، أنتم النور في زمن العتمة.
لكم كل المجد، ولكم كل الدعاء، ولكم هذه الكلمات عربون وفاء لا يذبل...
فاطمة الزهراء مرزوقي



Table des matières

Remerciement

الإهداء

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviation

Introduction générale

7

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2 Définition des colorants	4
I.2.1 La classification chimique des colorants	4
I.3 Les colorants et leur impact sur l'environnement	7
I.4. Méthodes d'élimination des colorants de l'eau	9
I.4.1. Méthodes traditionnelles	9
I.4.1.1. Méthodes biologiques	9
I.4.1.2. Méthodes chimiques	10
I.4.1.3. Méthode physique	10
I.5. Filtration sur membrane	11
I.6. Adsorption	11
I.6.2. Types d'adsorption	12
I.6.3. Adsorption physique (absorption physique)	12
I.6.4. Adsorption chimique (absorption chimique)	12
I.6.5. Mécanisme d'adsorption des colorants	12
I.6.6. Cinétique d'adsorption	12
I.7. Comparaison entre les méthodes traditionnelles d'élimination des colorants et l'adsorption	13
I.8. Les biosorbants	13
I.8.1 Définition et origines des biosorbants	13
I.8.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle	14
I.9. Plan d'expériences	14
I.9.1 Définition et domaine d'application des plans d'expériences	14
I.9.2. Différents types des plans d'expériences:	14

I.9.2.2. Plans de surface de réponse	15
Références bibliographique	

Chapitre II: Procédures Expérimentales

II.1. Introduction	17
II.2. DESCRIPTION DU MATÉRIAU NATUREL	17
II.3. Valorisation de déchets du palmier dattier	19
II.4. Préparation de l'adsorbant à base des pétioles de palmier dattier	19
II.5. CARACTÉRISATION DE L'ADSORBANT	20
II.5.1. La teneur en humidité	20
II.5.2. L'indice d'iode	20
II.5.3. Détermination des fonctions de surface	21
II.5.4. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	21
II.5.5. Méthodes d'analyses des solutions colorées	22
II.6. Application De L'adsorbant Préparé À L'élimination De Colorant	23
II.6.1. Choix du colorant	23
II.6.2. Définition	23
II.7.1. La cinétique d'adsorption	24
II.7.2. Les modèles des isothermes d'adsorption	25
Références Bibliographiques	

Chapitre III: Discussions de Résultats

III.1. Introduction	29
III.2. Les résultats de propriétés physico-chimiques du matériau activé	29
III.2.1. Spectroscopie UV-visible et courbe d'étalonnage	31
III.3. Résultats de l'étude de l'élimination de rose bengale par adsorption	32
III.3.1. Cinétique d'adsorption	32
III.3.2. L'isotherme d'adsorption	33
III.3.3. Modélisation des résultats d'adsorption	33
III.4. Modélisation et optimisation de l'adsorption du colorant rose bengale	39
III.4.1. Optimisation des facteurs influents et modélisation du rendement d'élimination de Rose Bengale	39
III.4.1.1. Réponse expérimentale	39
III.4.1.2. Domaine expérimental étudié	39
III.4.1.3. Rendement de L'élimination et analyses statistiques	38
III.4.1.3.1 Droite de Henry des valeurs résiduelles	43

III.4.1.3.3 Valeurs Résiduelles en fonction de l'ordre des observations pour le rendement de l'élimination du colorant	46
III.4.1.3.4 Diagrammes de surface de réponse et de contour	46
III.4.2 Optimisation des paramètres opératoires par la fonction désirabilité	49
Références bibliographiques	
Conclusion Générale	50

Liste des tableaux

Tableau (I.1): Effets physiques, effets environnementaux, propriétés des polluants et effets sur la santé.....	8
Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du RB.	23
Tableau (III.1): Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de RB sur le k_{Ac}	35
Tableau (III.2) : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de RB sur le k_{Ac}	38
Tableau (III.3) : Domaine d'étude du plan Box-Behnken	39
Tableau (III.4) : Matrice d'expérience du plan Box-Behnken.	40
Tableau (III.5) : Résultats de test de signification du plan Box-Behnken.	42

Liste des figures

Figure (II.1): Morphologie du palmier dattier	18
Figure (II.2) : Le pétiole du palmier dattier .	18
Figure (II.3) : Suivi par FTIR de la disparition de la bande $1650 - 1700 \text{ cm}^{-1}$	21
Figure (III.1) : spectre infrarouge des matériaux : (a) brut,(b) activé	30
Figure (III.2) : Spectre UV-visible du Rose Bengale en solution aqueuse	31
Figure (III.3) : Courbe d'étalonnage du colorant Rose Bengale à $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$	31
Figure (III.4) : Cinétique l'adsorption du Rose Bengale sur les pétioles activés	32
Figure (III.5) : Isothermes d'adsorption du RB sur les pétioles activées	33
Figure (III.6) : Courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption de RB sur le K_{Ac} .	34
Figure (III.7) : Fit non linéaires des isothermes d'adsorption du RB par k_{Ac}	36
Figure (III.8) : Fit linéaires des isothermes d'adsorption du RB par k_{Ac}	37
Figure (III.9) : Lecture de la valeur t_{crit} depuis la table de student	42
Figure (III.10) : Droite de Henry des valeurs résiduelles	44
Figure (III.11): Valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées pour le rendement (%)	45
Figure (III.12):Histogramme des valeurs résiduelles du rendement de l'élimination du colorant.	45
Figure (III.13): Valeurs résiduelles en fonction de l'ordre d'observation pour le rendement (%).	46
Figure (III.14) : Graphiques de contour et surface de réponse de rendement de l'élimination du colorant RB selon le temps et la masse de l'adsorbant au niveau haut de la concentration .	47
Figure (III.15) : Graphiques de contour et surface de réponse de rendement de l'élimination du colorant RB selon la concentration et le temps au niveau haut de la masse de l'adsorbant .	48
Figure (III.16) : Graphiques de contour et surface de réponse de rendement de l'élimination du colorant RB selon la concentration et la masse de l'adsorbant au niveau haut du temps .	48
Figure (III.17) : Optimisation de la réponse pour le rendement de l'élimination de RB	49

Liste des abréviations

$\lambda_{\max}$: Longueur d'onde maximale

UV-Vis: Ultraviolet-visible

q_t : Quantité adsorbée à un temps t

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre

C_e : Concentration à l'équilibre

K_1 : Constante du modèle pseudo premier ordre

K_2 : Constante du modèle pseudo second ordre

α (alpha) : Constante du modèle d'Elovich

β (bêta) : Constante du modèle d'Elovich

K_{int} : Constante de diffusion intraparticulaire

R^2 : Coefficient de corrélation

K_L : Constante de Langmuir

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

K_f : Constante de Freundlich

n_f : Intensité d'adsorption (Freundlich)

K_e : Constante du modèle d'Elovich (isotherme)

A_t : Constante du modèle de Temkin

B : Paramètre du modèle de Temkin

q_m : Quantité maximale adsorbée (Dubinin-Radushkevich)

ε (epsilon) =Potentiel de Polanyi

Introduction

Introduction générale

Les différentes activités humaines : industrielles, agricoles, et autres génèrent des sous-produits et déchets qui peuvent se retrouver dans l'environnement et compromettraient l'équilibre des écosystèmes par les différentes pollutions qu'ils génèrent.[1]

plusieurs industries telles que textiles, papiers, pharmaceutiques, alimentaires et plastiques utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Au cours du processus de teinture, une grande quantité d'eau est consommée et 10-15% de ces colorants sont perdus dans les effluents. En conséquence, un grand volume d'effluents chargés en colorants est généré et, s'il n'est pas convenablement traité, il est rejeté dans l'environnement.[2]

La présence de colorants résiduels dans les effluents, même à faible concentration, produit non seulement des couleurs visibles et indésirables, mais affecte également la santé des organismes aquatiques et des êtres humains. Les colorants synthétiques ont une structure moléculaire stable, aromatique et non biodégradable, ce qui constitue une menace importante pour l'environnement et la santé humaine. Par conséquent, les effluents industriels contenant des colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement.[3]

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique)[4]. Il existe plusieurs méthodes pour traiter les effluents chargés des colorants incluant méthodes physiques, chimiques, électrochimiques ainsi que biologiques. L'adsorption est l'une des méthodes non destructives qui permet de transférer le polluant de la phase liquide vers une phase solide. Donc, un nouveau solide contenant un colorant est formé qui doit être par la suite traité par d'autres méthodes destructives pour oxyder les colorants adsorbés, mais dans un petit volume d'eau afin de déterminer une minéralisation complète du colorant.[5]

Le procédé d'adsorption est un procédé très facile, très efficace et pourrait être économiquement très rentable si l'adsorbant le plus utilisé aujourd'hui qu'est le charbon actif

industriel pourrait être remplacé par d'autres adsorbants efficaces et moins coûteux. L'important progrès réalisé dans le domaine du traitement des eaux qui comporte l'adaptation des nouvelles matières, amélioration des techniques au sein du

laboratoire et le progrès technique des procédés a conduit à l'exploitation des agro ressources, de nouvelles recherches de produits respectueux de l'environnement (bio-adsorbants, bio polymères,...).

La biomasse représente un choix judicieux pour contrer l'utilisation effrénée du charbon actif dans le traitement des eaux résiduaires. Les activités agroalimentaires génèrent des volumes considérables de déchets dont il faut disposer d'une manière intelligente afin de préserver l'environnement d'une part et de valoriser cette biomasse d'autre part. [6]

Dans cette étude, il est question de valoriser un déchet naturel lignocellulosique en l'occurrence les tiges (pétioles) de palmiers dattier (karnaf) comme biosorbant pour adsorber les colorants contenus dans l'eau. Les tiges (pétioles) de palmiers dattier se trouvent en grande quantité et ont été récoltés dans la région d'Oued-Souf (Sud Est de l'Algérie). La région Oasis de l'algérie produisent chaque année des milliers de tonnes de déchets de palmiers. Ces déchets sont souvent brûlés, utilisés comme combustibles pour la cuisson et le chauffage ou éliminés au hasard. De tels sous-produits sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère ainsi important de les valoriser[7]. Dans une démarche de l'économie circulaire, l'objectif est la valorisation des biodéchets et des eaux usées, qui vise la réduction de la consommation des ressources et des impacts environnementaux des activités humaines. La présente étude vise à tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les pétioles de palmiers dattier, afin de traiter des effluents textiles. Nous avons pris le Rose Bengale (RB) comme modèle pour la solution synthétique. L'étude a été faite pour explorer la possibilité d'utilisation de ces tiges comme précurseur pour la préparation de bioadsorbants afin de les utiliser dans l'élimination des colorants du milieu aqueux par le processus d'adsorption.

Des essais d'adsorption en batch, ont été réalisés avec un plan expérimental bien défini, pour trouver les conditions optimales d'adsorption. A cet égard, plusieurs influences ont été testées comme par exemples les effets de la concentration initiale du colorant et le temps. Une modélisation de l'adsorption est prévue pour justifier la démarche et les résultats expérimentaux obtenus [1]. Cette méthode conventionnelle, appelée essais-erreurs exige un nombre élevé d'essais. Elle ne permet pas d'atteindre l'optimum réel car l'interaction entre les variables n'est pas prise en considération. Une méthode plus fiable et plus robuste fait appel à l'analyse statistique et aux plans d'expériences.

Les plans d'expériences sont des techniques qui permettent de quantifier les effets

de divers facteurs sur une réponse et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien déterminés. On organise une suite d'essais consistant à manipuler les facteurs afin de décrire la méthode permettant d'obtenir la réponse optimale. La méthodologie de surface de réponse (RSM) fait partie des plans d'expériences utilisés pour l'optimisation. C'est une modélisation empirique technique consacré à l'évaluation de la relation d'un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés avec les résultats.[8]

Nous proposons une méthode d'optimisation permettant de déterminer les modèles mathématiques l'adsorption du colorant en appliquant le plan de Box Behnken à 15 essais. Ces modèles permettant de mettre en évidence la relation entre les trois paramètres opératoires : le temps de contact, la concentration initiales du colorant, et la masse de l'adsorbant testé dans cette étude et la réponse étudiée est le rendement de l'élimination du colorant par l'adsorption.

Ce travail est organisé en trois chapitres dont:

- ♦ Le premier chapitre est une étude bibliographique consacrée à la définition des colorants, leurs risques et leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels notamment l'adsorption et une présentation des plans d'expérience.
- ♦ Dans le deuxième chapitre, nous allons commencer par la présentation de la méthode de d'activation de dechét agricole considéré, ainsi que les méthodes de sa caractérisation. A la fin de ce chapitre nous allons exposer la méthode de dosage du colorant considéré par l'adsorbants activés.
- ♦ Le but du troisième chapitre est d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires tels que: le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la masse de l'adsorbant sur le processus d'adsorption. Nous allons également en premier lieu étudier et modéliser la cinétique et les l'isotherme de sorption et par la suite modéliser et optimiser l'adsorption du colorant RB par l'adsorbant étudié sous les effets des trois paramètres étudiés.

Enfin, le mémoire sera achevée par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] S. Nouacer. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Doctorat LMD, université Badji Mokhtar Annaba, 2015
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju, "Review Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents", Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 629–641
- [3] K.H. TOUMI, "Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques: Étude expérimentale et modélisation, Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2020
- [4] G. DRAFA, Synthèse et caractérisation des billes composites pour l'élimination de polluants organiques en milieu aqueux. Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2021
- [5] F. BENAMRAOUI, "Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux composites", Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2024.
- [6] A. AICHOUR, Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux, Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2019.
- [7] K. AZOULAY, "Étude expérimentale et modélisation du procédé d'adsorption sur les déchets de palmier : Application au traitement des effluents textiles", Thèse Doctorat, université Mohammed V, RABAT, 2021.
- [8] M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Haloui, S. Rachiq, "Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinus officinalis L. by response surface Methodology", J. Mater. Environ. Sci. 2015,6 (8), p2346-2357.

Chapitre I: Etude

I.1. Introduction

Les colorants organiques industriels sont parmi les composés chimiques les plus largement utilisés, car ils interviennent dans de nombreux secteurs tels que l'industrie automobile, les produits chimiques, le papier, les textiles, les cosmétiques et l'alimentation, en raison de leur facilité de synthèse et de leur rapidité de production[3][1]. Cependant, ces colorants sont considérés comme des polluants parmi les plus dangereux pour la santé humaine et l'environnement, en raison de leur résistance à la biodégradation, de leur toxicité élevée et de leur accumulation dans le milieu biologique[1][5]. Les colorants sont définis comme des substances chimiques, solides ou liquides, capables de former un mélange homogène avec le milieu dans lequel ils sont utilisés et d'en modifier la couleur [1].

I.2 Définition des colorants :

Les colorants sont définis comme des produits chimiques capables de colorer une matière de manière permanente.[2]

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés essentielles : la couleur et la capacité à se fixer sur un support tel que le tissu. C'est un composé chimique coloré, qui peut être naturel, organique ou synthétique, et soluble dans l'eau ou dans des solvants organiques.[4]

Les colorants se divisent en deux types principaux selon leur structure chimique:

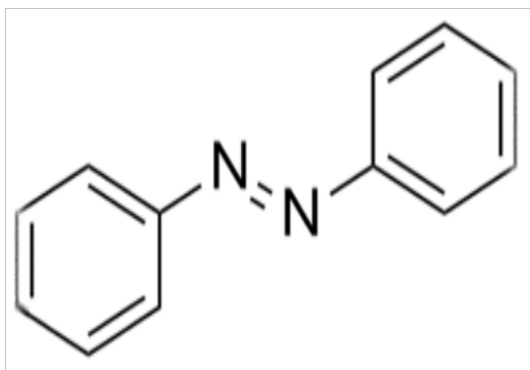
1. Chromophores : ce sont les groupes responsables de l'apparition de la couleur.
2. Auxochromes : ce sont les groupes qui renforcent l'intensité de la couleur et aident à la fixation sur le support.[3]

I.2.1 La classification chimique des colorants:

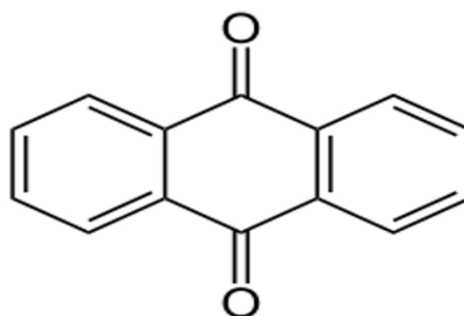
Les colorants sont classés selon leur structure chimique, en fonction de la nature du groupe chromophore présent dans la molécule.

a) Les colorants azoïques :

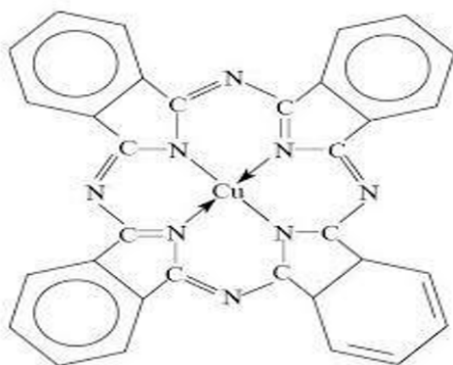
Contiennent une liaison azo ($-N=N-$) entre deux noyaux aromatiques, et représentent plus de 50 % des colorants utilisés dans le monde. Ils se divisent en colorants solubles dans l'eau (basiques, acides, directs, réactifs) et en colorants insolubles (dispersés et non ioniques). Environ 10 à 15 % de ces colorants sont perdus durant la teinture et rejetés sans traitement, ce qui entraîne une pollution environnementale, d'autant plus qu'ils sont résistants à la biodégradation et que certains sont cancérogènes [7] .

**b) Les colorants anthraquinoniques :**

Les colorants azoïques et anthraquinoniques sont des matériaux de teinture essentiels. Les colorants azoïques jaunes et rouges complètent le spectre des colorants bleus et turquoise. Les colorants anthraquinoniques, qui contiennent un groupe carbonyle ($>C=O$) comme chromophore, sont des composants majeurs de ce groupe, car ce groupe est lié à une structure ionique qui forme le chromogène principal.[8]

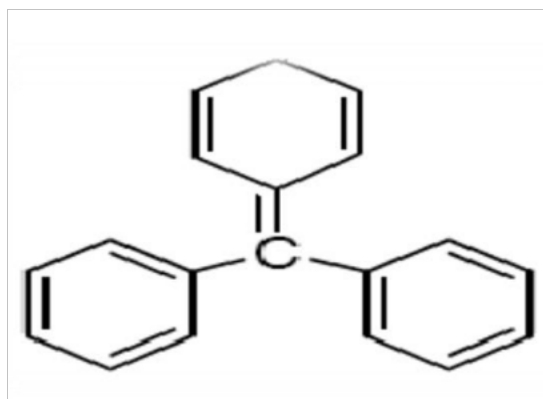
**c) Les colorants Phtalocyanines :**

Les phthalocyanines sont des composés organiques cycliques complexes contenant un atome métallique central (tel que le cuivre ou le nickel). Elles sont préparées par la réaction du dianiline cyanobenzène avec un halogénure métallique et sont généralement utilisées comme colorants en raison de leur couleur intense et de leur stabilité chimique.[8]



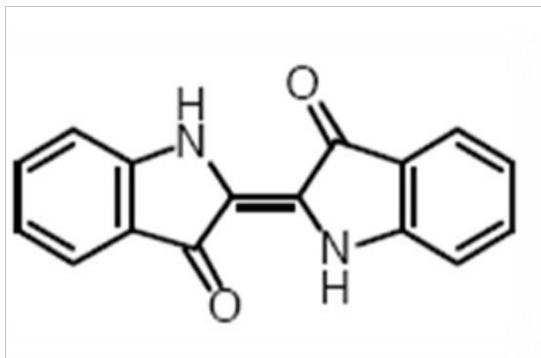
d) Les colorants triphénylméthanés :

Le colorant triphénylméthane est un composé contenant trois cycles phényles liés à un atome de carbone central. Ces colorants, y compris leurs dérivés hétérocycliques, sont dérivés de la structure de base du triphénylméthane. Ces colorants sont parmi les plus anciens colorants synthétiques et sont utilisés pour teindre des fibres naturelles telles que la laine et le coton, ainsi que des fibres synthétiques comme le nylon. Ils sont également utilisés dans des applications médicales comme des colorants biologiques et des agents antifongiques dans l'élevage de poissons et de volailles.[8]



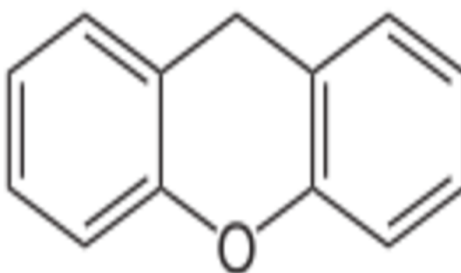
e) Les colorants indigoïdes :

Les teintures indigo sont des composés organiques dérivés de la matière indigo, utilisés principalement pour teindre les tissus, en particulier le jean. La teinture la plus connue est l'indigo (Indigo), avec la formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ces teintures sont également utilisées dans les industries pharmaceutiques et alimentaires, ainsi que dans le diagnostic médical.[9][10]



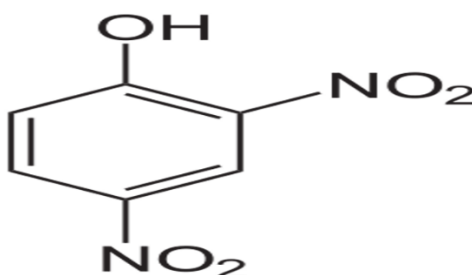
f) Les Colorants xanthènes:

Les colorants xanthines sont des composés dérivés du fluorescéine halogéné, caractérisés par une fluorescence intense. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que la détection lors des accidents maritimes, le suivi du flux des eaux souterraines, ainsi que dans les aliments, les cosmétiques, l'impression et les textiles comme colorants.[11]



g) Les colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitro et nitroso forment une catégorie ancienne et limitée de colorants, qui sont encore utilisés aujourd'hui en raison de la simplicité de leur structure moléculaire et de leur coût modéré. Ils se caractérisent par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho par rapport à un groupe donneur d'électrons tel qu'un groupe hydroxyle ou amino.[8]



I.3 Les colorants et leur impact sur l'environnement

La toxicité des colorants, y compris leurs effets cancérigènes et mutagènes, a été

étudiée sur des organismes aquatiques tels que les poissons, les algues et les bactéries, ainsi que sur les mammifères.

Les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Un test réalisé sur des poissons, impliquant 3000 colorants commerciaux, a montré que les colorants basiques de type triphénylméthane présentent les niveaux de toxicité les plus élevés.

Par ailleurs, une étude menée sur des rats a révélé que seulement 1 % des 4461 colorants commerciaux testés ont une valeur de DL50 inférieure à 250 mg/kg (quantité de substance nécessaire pour entraîner la mort de 50 % des animaux testés, exprimée en milligrammes par kilogramme de masse corporelle). Cela indique que la toxicité aiguë de la majorité des colorants pour l'être humain est faible, bien que certains puissent provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets indésirables.

En ce qui concerne les colorants azoïques, il a été démontré qu'une exposition prolongée augmente le risque de cancers chez les travailleurs de l'industrie textile. [16][17][6]. Le tableau ci-dessous présente une classification des effets liés à la pollution de l'eau par des substances chimiques telles que les colorants, répartis en quatre catégories :

Tableau(I.1): Effets physiques, effets environnementaux, propriétés des polluants et effets sur la santé.

Type principal	d'effet	Éléments associés	Explication générale
1. Effets physiques sur l'eau		- Couleur - Turbidité - Odeur	L'accumulation de matières organiques dans le milieu aquatique altère les propriétés physico-chimiques de l'eau, entraînant l'apparition de saveurs indésirables, d'odeurs nauséabondes, ainsi qu'une prolifération bactérienne excessive. Une coloration de l'eau peut être perçue visuellement dès une concentration aussi faible que 5×10^{-6} g/L. Au-delà de l'impact esthétique, les colorants réduisent la transmission de la lumière dans la colonne d'eau, entravant ainsi le processus de photosynthèse des plantes aquatiques et perturbant la dynamique de l'écosystème aquatique.[20]
2. Effets environnementaux		- Eutrophisation -Sous-oxygénation	Les colorants organiques, sous l'action des micro-organismes, libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu aquatique, favorisant ainsi le phénomène d'eutrophisation. L'excès de ces éléments nutritifs entraîne une prolifération

		excessive de la végétation aquatique, suivie d'une diminution de l'oxygène dissous due à l'inhibition de la photosynthèse dans les zones profondes. Parallèlement, l'apport massif de matières organiques, notamment via les rejets industriels ou domestiques, intensifie la consommation bactérienne d'oxygène. En effet, la dégradation de seulement 7 à 8 mg de matière organique suffit à épuiser l'oxygène contenu dans un litre d'eau, provoquant une sous-oxygénation critique pour la faune aquatique.[18],[19]
3. Propriétés des polluants	-Persistance - Bioaccumulation - Sous-produits	Les colorants synthétiques sont des composés hautement persistants dans l'environnement en raison de leur structure chimique complexe, les rendant difficilement biodégradables. Cette persistance favorise leur bioaccumulation dans les organismes vivants, en particulier ceux situés au sommet de la chaîne alimentaire, comme l'être humain, exposant ainsi ces espèces à des concentrations potentiellement toxiques. De plus, ces colorants peuvent réagir avec des agents désinfectants tels que le chlore, entraînant la formation de sous-produits dangereux comme les trihalométhanes (THM), reconnus pour leurs effets cancérigènes sur le foie, les poumons, les reins et la peau.[21],[22]
4. Effets sur la santé humaine	- Cancer	Bien que la majorité des colorants ne présentent pas de toxicité directe, une part importante de leurs métabolites issus de la dégradation peut être hautement toxique. Ces sous-produits peuvent avoir des effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes. Par exemple, les colorants azoïques peuvent libérer des amines aromatiques cancérigènes, tandis que les triphénylméthanes produisent des dérivés leuco aux effets similaires.[23]

I.4. Méthodes d'élimination des colorants de l'eau:

I.4.1. Méthodes traditionnelles

I.4.1.1. Méthodes biologiques

Depuis toujours, les polluants organiques constituent une composante naturelle de l'environnement, qu'ils soient présents dans l'eau ou dans le sol. La nature a recours

à l'activité des micro-organismes pour éliminer ces substances, en mobilisant des processus biologiques fondamentaux de dégradation.

Ces processus peuvent être classés en deux catégories principales :

Le traitement aérobie, réalisé en présence d'oxygène, au cours duquel les micro-organismes oxydent les composés organiques en substances plus simples et moins nocives ;

Le traitement anaérobie, qui s'effectue en absence d'oxygène, où la décomposition des matières organiques est assurée par des voies métaboliques spécifiques.

Parmi les méthodes biologiques utilisées dans le cadre des traitements traditionnels des eaux usées, on distingue l'emploi de bactéries et de champignons. Ces micro-organismes jouent un rôle crucial dans la biodégradation de divers polluants organiques, y compris les colorants, contribuant ainsi à la dépollution des milieux aqueux.

Les champignons responsables de la pourriture blanche (white-rot fungi) se distinguent par leur capacité unique à décomposer la lignine, un polymère complexe présent dans les parois cellulaires des plantes. Parmi eux, *Phanerochaete chrysosporium* est l'un des organismes les plus étudiés pour son aptitude à biodégrader une large gamme de xénobiotiques, notamment les dioxines, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ainsi que divers composés organiques chlorés [24].

Il a également été démontré que *P. chrysosporium* est capable de dégrader les colorants azoïques sulfonés, ce qui a conduit à une multiplication des études sur une variété plus large et plus diversifiée de colorants synthétiques, en particulier les colorants azoïques [25].

Un champignon de pourriture blanche nouvellement isolé, *Pleurotus ostreatus* MR3, a montré une capacité remarquable à décolorer le Remazol Brilliant Blue R (RBBR) [26].

Par ailleurs, en testant un ensemble de 30 souches, certaines, telles que *Dichomitus squalens*, *Ischnoderma resinosa* et *Pleurotus calyptratus*, se sont révélées particulièrement efficaces pour la dégradation de colorants synthétiques, notamment l'Orange G et le RBBR [27].

I.4.1.2. Méthodes chimiques

On a fréquemment recours aux méthodes d'oxydation chimique pour traiter les composés organiques nocifs présents en faibles concentrations. Ces méthodes ont pour but de décomposer ou convertir ces matières en composés moins dangereux,

voire inoffensifs, par le biais de puissantes réactions d'oxydation, Est dans ce genre de traitement, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le chlore sont les deux agents oxydants les plus couramment employés. Reconnu pour sa puissance en tant qu'agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène est souvent salué pour son efficacité dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques [28].

Le traitement des colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium a été proposé. Toutefois, bien que la molécule initiale soit dégradée, il existe un risque de formation de trihalométhanes – des sous-produits halogénés de la dégradation – connus pour leur caractère cancérigène chez l'homme [29].

I.4.1.3. Méthode physique :

A) Traitement par décantation

La décantation vise à transformer les métaux ou semi-métaux dissous en précipités solides. Les processus de coagulation et de floculation constituent une étape essentielle de ce traitement, car ils permettent d'agglomérer les particules colloïdales en floccs plus volumineux, facilitant ainsi leur séparation. Ces techniques sont particulièrement utilisées pour l'élimination des matières en suspension de petite taille, difficilement séparables par des moyens classiques. La décantation consiste ensuite à séparer l'eau des particules précipitables sous l'effet de la gravité.

B) Coagulation – Floculation:

Le terme « coagulation - floculation » désigne l'ensemble des processus physiques et chimiques permettant de transformer les colloïdes ou les fines particules en suspension en agrégats plus visibles et séparables, grâce à l'ajout de produits chimiques spécifiques appelés floculants. Les floccs ainsi formés sont ensuite éliminés par décantation ou filtration, puis dirigés vers une étape d'évacuation.

Les coagulants inorganiques, tels que l'alun (sulfate d'aluminium), sont parmi les plus efficaces pour l'élimination de la couleur dans les effluents textiles contenant des colorants de cuve et sulfureux. Cependant, leur efficacité est nettement réduite lorsqu'il s'agit de colorants réactifs, azoïques, acides ou basiques [30]

De plus, les procédés de coagulation et de floculation se révèlent inefficaces pour le traitement des colorants fortement solubles dans l'eau, ce qui limite leur application dans certains types d'effluents. Ces traitements génèrent également d'importantes quantités de boues, posant ainsi des défis à la fois environnementaux et économiques. La gestion de ces boues, que ce soit par leur valorisation ou leur réutilisation, nécessite des investissements supplémentaires. Par ailleurs, de nombreuses études ont été

publiées concernant le traitement des eaux usées issues des usines de teinture textile, en particulier celles contenant des colorants azoïques sulfonés, mettant en évidence l'utilisation fréquente des techniques de coagulation et de floculation pour leur élimination [31][32].

I.5. Filtration sur membrane

Ce procédé repose sur l'utilisation d'une membrane semi-perméable dont les pores sont plus petits que le diamètre des particules à éliminer, permettant ainsi la rétention efficace des polluants. Cette technologie est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer et le traitement des eaux industrielles. En fonction de la qualité de l'eau souhaitée, on distingue plusieurs types de filtration membranaire : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. La nanofiltration est principalement utilisée pour le traitement des bains de teinture réactifs, agissant comme un filtre moléculaire capable de retenir les contaminants tout en laissant passer les molécules d'eau. Quant à la microfiltration, elle permet de retenir les substances colloïdales telles que les colorants dispersés ou les colorants de cuve, en utilisant une membrane dite « à tamis »[33][34][35]

I.6. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui entraîne une modification de la concentration au niveau de l'interface entre deux phases non miscibles. En fonction de la nature des phases en présence, on distingue cinq types d'interfaces : gaz-solide, gaz-liquide, liquide-liquide, liquide-solide et solide-solide.

On peut définir l'adsorption sur un solide comme un processus par lequel des molécules sont extraites d'un milieu gazeux ou liquide par la surface de ce solide. Dans ce cas, le terme "surface" englobe l'ensemble de la surface du solide, y compris la surface géométrique externe dans les matériaux non poreux, ainsi que la surface interne générée par les fissures et les pores dans les matériaux poreux.

Les substances adsorbées sont appelées « adsorbat », tandis que la surface sur laquelle se produit l'adsorption est appelée « adsorbant » ou support d'adsorption. L'adsorption est un phénomène de surface universel. Ainsi, la surface tend à compenser le déficit de liaisons en attirant les atomes et molécules à proximité.

I.6.2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions entre les matériaux adsorbants et les forces qui maintiennent les substances adsorbées à la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : physique et chimique.

I.6.3. Adsorption physique (absorption physique) :

Il s'agit d'un type d'adsorption physique qui se produit lorsque les forces maintenant la substance adsorbée en couche à la surface de l'adsorbant sont de l'ordre des forces physiques de Van der Waals.[36].

I.6.4. Adsorption chimique (absorption chimique)

Il s'agit d'un type d'adsorption chimique qui résulte de l'établissement de liaisons chimiques (nettement plus fortes que les forces de Van der Waals), avec participation ou transfert d'électrons.[36]

I.6.5. Mécanisme d'adsorption des colorants:

L'adsorption est un procédé essentiel pour éliminer les colorants, et elle est largement utilisée dans le traitement des eaux usées. La séparation par adsorption repose sur l'adsorption sélective (thermodynamique ou cinétique) des polluants (adsorbats) par le matériau adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés. C'est un simple transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide, réalisé en plusieurs étapes. [37]

I.6.6. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre le matériau adsorbant et la substance adsorbée. Le taux d'adsorption du soluté à partir de la solution dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature du matériau adsorbant, celle de la substance adsorbée, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu. [38]

I.7. Comparaison entre les méthodes traditionnelles d'élimination des colorants et l'adsorption:

Les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées colorées, telles que la coagulation et la floculation, sont basées sur l'ajout de coagulants chimiques (comme l'alun ou le chlorure ferrique) qui favorisent l'agglomération des particules colloïdales en floccs plus gros, facilitant leur séparation par décantation. Ces techniques sont

particulièrement efficaces pour les colorants peu solubles, tels que les colorants sulfurés ou les colorants en cuve, mais elles sont moins performantes vis-à-vis des colorants hydrosolubles, notamment les colorants réactifs ou acides[39].

À l'opposé, l'adsorption repose sur un mécanisme de fixation des molécules de colorant à la surface d'un matériau solide, tel que le charbon actif, la zéolithe ou des biomasses naturelles modifiées. Cette méthode permet d'éliminer efficacement une large gamme de colorants, y compris ceux qui résistent aux traitements traditionnels, comme les colorants azoïques ou réactifs. En termes de performance, elle est souvent supérieure aux procédés classiques, en particulier lorsqu'elle est appliquée avec des matériaux à forte capacité d'adsorption [40].

Concernant l'aspect économique et environnemental, les techniques traditionnelles génèrent une grande quantité de boues contenant des sous-produits chimiques qu'il faut traiter ou éliminer, ce qui augmente les coûts de traitement globaux. En revanche, l'adsorption produit peu ou pas de boues, et ses adsorbants peuvent être régénérés et réutilisés, ce qui améliore sa durabilité et son attractivité environnementale, surtout en utilisant des matériaux biosourcés ou peu coûteux[41].

En conclusion, bien que les procédés traditionnels soient encore couramment utilisés dans les installations de traitement classiques, l'adsorption s'impose comme une solution avancée, plus efficace et écologiquement responsable, notamment lorsqu'elle est intégrée dans des systèmes hybrides ou combinée à d'autres technologies pour renforcer le traitement des eaux colorées industrielles.

I.8. Les biosorbants:

I.8.1 Définition et origines des biosorbants:

Les biosorbants sont des structures organiques principalement composées de polysaccharides. Ces derniers, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, regroupent une large gamme de polymères autrefois désignés sous le nom d'hydrates de carbone. Parmi les plus abondants dans la nature figurent la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Ces matériaux biosorbants proviennent essentiellement des résidus issus des activités agricoles et des installations industrielles, en particulier celles liées aux secteurs agroalimentaire, forestier et halieutique.

I.8.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle:

Les résidus issus de la transformation des matières premières présentent généralement une faible, voire nulle, valeur commerciale. Leur utilisation en tant que matériaux biosorbants permet ainsi de les valoriser tout en limitant les effets négatifs potentiels sur l'environnement et la santé humaine. Concernant la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus prisés sont ceux riches en tanins et en lignine, comme l'écorce et la sciure de bois. Ces dernières décennies ont vu une multiplication des recherches portant sur l'emploi de déchets agricoles et de sous-produits industriels comme supports d'adsorption, à l'exemple de la sciure de pin utilisée pour l'élimination des colorants métalliques [42].

I.9. Plan d'expériences :

I.9.1 Définition et domaine d'application des plans d'expériences:

Un plan d'expériences constitue une méthode permettant de structurer et d'organiser les essais scientifiques et industriels dans le but de recueillir les informations pertinentes en lien avec un objectif défini au préalable[46]. Il vise à obtenir un maximum d'informations tout en réalisant un minimum d'expérimentations, en accord avec l'objectif fixé. Les plans d'expériences trouvent leur application dans de nombreux domaines scientifiques tels que l'agronomie, la biologie, le calcul numérique, la chimie, l'électronique, le marketing, la mécanique ou encore la physique, et ce, à tous les niveaux, allant de la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client [47].

I.9.2. Différents types des plans d'expériences :

Il existe deux grandes familles de plans d'expériences, plans factoriels complets (premier degré) et plans de modélisation ou surfaces de réponses (deuxième degré).

I.9.2.1. plans factoriels complets

Les plans factoriels complets à deux niveaux permettent essentiellement de repérer les facteurs et les interactions influents. Ils ouvrent la voie à des plans complémentaires permettant une modélisation mathématique de la réponse dans le domaine d'étude. Le classeur « PlansComplets.xls » permet :

1. de construire des plans factoriels complets 2^n pour $2 \leq n \leq 5$ (onglet Plan).
2. de rentrer les réponses observées ou mesurées lors du plan (onglet Réponses). On peut analyser simultanément jusqu'à 5 réponses.
3. de choisir les coefficients du modèle polynomial postulé (onglet Coefficients).
4. d'examiner l'analyse de variance correspondant à chaque modèle (onglet Résultats).

5. d'obtenir aux points expérimentaux du plan les réponses calculées avec le modèle retenu (onglet Résultats).
6. d'observer le diagramme des résidus (onglet Résultats).
7. de calculer des réponses prévues en tous points du domaine d'étude (onglet Résultats).
8. de vérifier avec le diagramme de Pareto, le diagramme de Daniel, le diagramme des résidus et l'Anova que les facteurs et les interactions retenus sont significatifs (onglets Résultats et Diagrammes).

I.9.2.2. Plans de surface de réponse

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle PDAI (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du deuxième degré.

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties [13].

➤ Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.

➤ Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.

➤ Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

Le nombre total (n) d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (nf), des essais du plan en étoile (na) et des essais au centre (n0). Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n_f + n_a + n_0 \quad (I.1)$$

❖ Plan composite centré

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. En

effet, ces plans nous donnent la possibilité de commencer l'étude avec un nombre minimale d'expériences.

Ensuite, si le modèle est validé l'étude s'achève le plus souvent sinon, nous avons la possibilité d'ajouter d'autres expériences sans perdre les résultats des essais réalisés précédemment. Les essais supplémentaires permettent d'établir un modèle du deuxième degré[14].

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile.

Les plans composites présentent trois parties :

- Les deux niveaux $(-1, +1)$ du plan factoriel complet, $2k$ expériences (k , nombre de facteurs).
- Les deux niveaux $(-\alpha, +\alpha)$ du plan étoile, $2k$ expériences.
- Le point au centre du domaine d'étude (N_0).

Le nombre total de N essais à réaliser pour f facteurs est donné par la relation suivante :

$$N = 2k + 2k + N_0 \quad (I.2)$$

La valeur de α doit être égale à :

$$\alpha = (2k)^{1/4} \quad (I.3)$$

❖ Plan de Doehlert

Il est formé de n essais au centre du domaine, des essais repartis le plus uniformément possible.

Il est souvent dilaté pour mieux couvrir le domaine expérimental.[48].

❖ Plan de Box –Behnken

Ce plan est un type de conception de surface de réponse utilisé pour identifier les effets quadratiques et l'interaction des facteurs de production.[15]

Références bibliographique

- [1] Batzias F.A. et D.K. Sidiras, (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech beech
- [2] R. DJEBAR, étude de la décoloration du (BM) en milieu hétérogène et homogène : UNIVERSITE sawdust in batch and fixed-bed systems. Bioresour. Technol, 98, 1208-1217
- [3] Brevet APG-RCC :PCT / FR 99 /00748 du 31 mars (1999).
- [4] M. Benkartoussa , «Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant» , Thèse de Docteur, Université de Constantine 3 ,2021.
- [5] Adjaoud,Samira, (2018),Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant naturel.
- [6] Miada BENKARTOUSSA UTILISATION DE BIO -SORBANTS DANS L'ADSORPTION DE PLUS D'UN POLLUANT (2020 - 2021)
- [7] A. Abdessemed, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Mentouri, Constantine, (2009).
- [8] Barka N, (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- [9] Amalric L.,Guillard C., Blanc-Brude P., Pichat P. (1996). Water Res,Vol 30, p 1137-1142.
- [10] Errais E, (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [11] Weber JR W J., Vanvliet Bm, (1980).Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire,M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase.Ann Arbor Science, Mic.
- [12] Chowdhury A K., Sarkar A D., Bandyopadhyay A, (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, Vol 37, p581–591.
- [13] Box, G., Hunter, W., Stuart, J., Statistics for experimenters, deuxième édition. John Wiley and Sons, New-York, 2005, pp 239.
- [14] Fisher, R.A., The correlation between relatives on the supposition of Mendelian inheritance, Trans. Roy. Soc. Edinb, 1918, 52, pp 399-433
- [15] Goupy J., Creighton L., Introduction aux plans d'expérience, 3ème édition, Dunod, Paris 2006, pp 72.

- [16] S.Hammami , "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: Application à la dépollution des rejets industriels", thèse de doctorat en Géométraux, Université El Manar ,Tunisie,(2008) .
- [17] N. Boucherit , "Traitement des colorants textiles par procèdes de couplage :Feton enzyme", thèse de doctorat en Chimie, Université Mouloud Mammeri ,Tizi Ouzou,(2016) .
- [18] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de strasbourg, (2011).
- [19] S.E. Manahan, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A.: Lewis publisher, (1994).
- [20] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, 38-41, (1998).
- [21] U. Pagga, D. brown, the degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4, 479-491, (1986).
- [22] Zawlotzki Guivarch, traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La-Vallée,(2004).
- [23] A. Abdessemed, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Mentouri, Constantine, (2009).
- [24] Fujian X, C. Hong zhang et L. Zu ohu (2001): Solid-state production of lignin peroxidase (LiP) and manganese peroxidase (MnP) by Phanerochaete chrysosporium using steam-exploded straw as substrate. Bioresour. Technol., 80, 149-151
- [25] Balan D.S.L. et R.T.R. Monteiro (2001): Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. J. Biotechnol., 89, 141-145.
- [26] Décoloration du bleu brillant R de remazol par extrait enzymatique et cultures immergées d'un Pleurotus ostreatus MR3 nouvellement isolé, African Journal of Biotechnology 25 septembre 2013.
- [27] Hara zono, K. et K. Nakamura (2005): Decolorization of mixtures of different reactive textile dyes by the whiterot basidiomycete Phanerochaete sordida and inhibitory effect of polyvinyl alcohol. Chemosphere, 59, 63-68.
- [28] Chun, H.e.W., Y., Decolorisation and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. Chemosphere, Vol. 39, N°12, 2107-2115.
- [29] Wang, Y., (2000). Solar photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. Wat. Res. Vol. 34, N°3, 990-994.

- [30] Tanaka, K., Padermpole, K. et Hisanaga, T., (2000). Photocatalytic Degradation of commercial azo dyes. *Wat. Res.* Vol. 34, N°1, 327-333.
- Hao O.J., H. Kim et P.C. Chiang (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30, 449-505
- [31] Robins on T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour... Technol.*, 77, 247-255.
- [32] Kiriakidou, F., Kondarides, D.L. et Verykios, X.E.. (1999) The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo dyes.
- [33] Li, X.Z.e.Z., M., (1996), decolorization and biodegradability of dying wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process.
- [34] Tang, W.Z.e.C., R.Z., (1996). Discoloration Kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere*, vol. 32, N°5, 947-958.
- [35] Weber, E.J.e.A., R.L., (1995). Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. *Environ*
- [36] E.koier,Aide mèmóire,Gènie chimique.2 ème Edition DUNOD.Avril(2005) p364_366.
- [37] Mlle:Benamraoui Faouzia.Elimination des Colorants Catoniques par des charbons actifs synthétisés á partir des résidus de l'agricult. Magister.université Ferhat Abbas Setif.1 2014.
- [38] F.Bouazza,«Ad Sorption des polluants Orgniques pat des argiles modifiées par la cellulose».thèse de Docteur,université Abou-BeKaid-Tlemcen,(2019).
- [39] Sukmana, H., Nugraha, R. A., & Yuliasih, I. (2021). Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 17(1), 49–65.
- [40] Sivakumar, D. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A review. *Materials Advances*, 2, 4497–4519.
- [41] Ogunlaja, O., & Akinlabi, E. T. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 198–207.
- [42] Sekhar, K.C., Kamala, C.T., Chary, N.S., Anjaneyulu, Y. (2003). Removal of heavy metals using a plant biomass with refrence to environmental control, *International Journal of Mineral Processing*, 68,37-4
- [43] عيسى جروني دراسة مقارنة لتأثير حبوب لقاح نخيل التمر (Phoenixdactylifera L) الذكرية على صفات ثمار بعض الأصناف الأنثوية. أطروحة دكتوراه. جامعة الإخوة منتوري_ قسنطينة.(2016/2015).
- [44] قواميد مسعود. المساهمة في دراسة تشخيص وتثمين مخلفات نخيل الغرس. أطروحة دكتوراه. جامعة

قاصدي مرباح ورقلة. (2015)

[45] بلال بن عمر. انتخاب أشجار النخيل المذكرة بمحطة الضاوية (واد سوف ، الجزائر) دراسة ميدانية ومخبرية ، أطروحة دكتوراه . جامعة باجي مختار - عنابة. (2015/2016)

[46] AZOULAY Karima Étude expérimentale et modélisation du procédé d'adsorption sur les déchets de palmier : Application au traitement des effluents textiles

[47] Thèse de Doctorat, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences, Centre CERNE2D, Spécialité : Chimie des Matériaux et Environnement, soutenue le 22/05/2021
AZOULAY Karima

[48] Étude expérimentale et modélisation du procédé d'adsorption sur les déchets de palmier : Application au traitement des effluents textiles

Chapitre II:

PROCÉDURES

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la procédure expérimentale et présente les méthodes d'analyses utilisées dans l'étude.

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, un support disponible dans la région saharienne, pas coûteux et très abondant est proposé: les pétioles du palmier dattier « *Phoenix dactylifera L* » connus sous le nom de **Kornaf** dans la région d'ELOUED. Ce matériau naturel va être testé après un traitement consistant à une activation chimique, dont le but d'examiner l'effet de ce dernier sur la performance du procédé d'adsorption dans la dépollution des milieux aqueux.

Une description de la matière brute utilisée et la méthode de traitement chimique sur laquelle est appliquée ainsi que la procédure expérimentale de l'adsorption sont présentées.

II.2. Description du matériau naturel

Le palmier est une herbe géante de 20 à 30m de hauteur, au tronc cylindrique (le stipe), portant une couronne de feuilles, les feuilles sont pennées, divisées avec une longueur de 4 à 7m. Il porte des inflorescences mâles ou femelles [1].

Le tronc du palmier dattier qui est unique et coronaire sans rameaux appelé stipe se termine par un bourgeon unique qui prolifère des feuilles appelées palmes (frondes), habituellement il est cylindrique. L'écorce, l'enveloppe extérieure, c'est seulement une extension de la base des pétioles des feuilles [2]. Les pétioles contenant des fibres formant un tissu diffère à celui du bois ordinaire. Ce tissu ressemble des couches des toiles d'araignées (ils sont placés les uns à coté des autres sans ordre). Le tronc est structuré par des fibres pétiolaires associés les uns sur les autres de l'intérieur à l'extérieur. C'est pourquoi le bois est plus dur à l'extérieur qu'à l'intérieur [3].

La couronne représente toute les palmes vertes (entre 50 à 200 palmes pour un palmier dattier mature). Ces dernières sont reproduites par le bourgeon terminal ou « Phyllophore ». La feuille pennée ou la palme, appelée encore « *Djérid* » dont les folioles sont situées en ordre incliné usuellement le long du rachis étalant jusqu'au pétiole. Les épines sont les segments inférieurs convertis à partir de folioles, de nombre et de longueur variables.

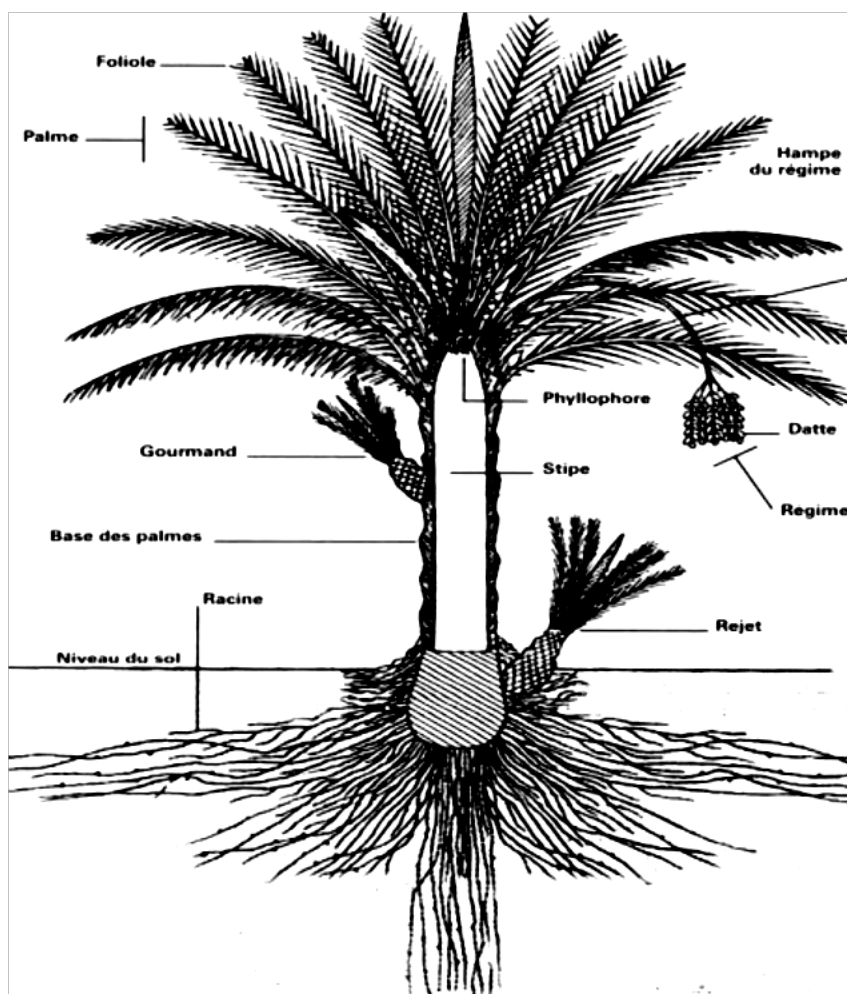


Figure II.1: Morphologie du palmier dattier [5].

Le pétiole qui fait partie du tronc et du palme on même temps est dur et relativement rigide est encore nommé Kornaf [4]. Le palmier dattier produit annuellement un ensemble de palmes par le mouvement de bourgeon et débarrasse un chiffre presque identique de palmes par dessèchement [4].



Figure II.2 : Le pétiole du palmier dattier [2].

II.3. Valorisation de déchets du palmier dattier

À cause de l'utilisation excessive des ressources fossiles et l'inquiétude croissante concernant de leur épuisement et par conséquent les risques environnementaux résultants, le monde se dirige vers des sources naturelles renouvelables telles que les ressources en biomasse. Ces dernières années, la vue économique est détournée vers les biomatériaux de manière générale, qui sont des sous produits ou des déchets issus de précurseurs de l'agriculture ou de l'agro-industrie.[2]

Les déchets du palmier dattier peuvent être valorisés par le compostage ou la méthanisation ainsi que son utilisation comme biosorbants dans la dépollution des eaux usées. Il sont composés globalement de polysaccharides, de cellulose, d'hémicellulose, des pectines, des tannins et de la lignine ainsi que d'autres composés à faible proportion tels que, les minéraux ; les terpènes, les alcaloïdes, les flavonoïdes...etc.

Les biomatériaux issus de déchets du palmier dattier peuvent être utilisés dans la dépollution des effluents chargés en colorants, en métaux lourds, en pesticides ainsi que d'autres polluants sous leur forme native ou activés. La composition chimique de leur groupements fonctionnels ont une grande affinité adsorbat /adsorbant, ce qui fait augmenter le rendement d'élimination, la capacité de biosorption que l'améliorer de la qualité des eaux rejetées des industries vers les milieux récepteurs.[5]

II.4. Préparation de l'adsorbant à base des pétioles de palmier dattier

En premier lieu, pour débarrasser tout le sable et les impuretés collées sur les pétioles de palmier dattier nommés **Kornaf**, ils ont subi un lavage à l'eau distillée plusieurs fois, puis un séchage à l'étuve pendant 24 heures à 80°C. Dès que les pétioles sont bien séchés, ils passent à l'étape de moulage ensuite au tamisage pour obtenir une poudre fine homogène, notée **K_{brut}**.

Le traitement chimique a été effectué sur la poudre fine obtenue par attaque acide avec l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'activation avec l'acide consiste à mélanger dans un bécher de 250 ml de l' H_2SO_4 (2M) avec 10 g de **K_{brut}**. La suspension est maintenue sous agitation lente pendant 30 mn à une température ambiante. Après centrifugation, la phase de pétiole activée obtenue est mise à l'étuve pendant 24 heures à 80°C. Elle est

broyée, tamisée jusqu'à l'obtention d'une poudre de taille de particules homogène. [6,7]

Dans le but d'éliminer complètement les traces d'acide, l'échantillon obtenu a été lavé plusieurs fois avec l'eau distillée froide. Il est séché encore dans le four à 80°C pendant 24 heures, la phase activée obtenue est notée K_{Ac} .

II.5. CARACTÉRISATION DE L'ADSORBANT

La connaissance des paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption de l'adsorbant activé, et par conséquent son emploi dans le domaine de la dépollution des eaux.[8]

II.5.1. La teneur en humidité

C'est la quantité d'eau présente dans l'adsorbant, déterminée par la norme américaine ASTM D3173-03. Une masse connue de l'adsorbant est déposée dans une étuve, dont la température est maintenue entre 104 et 110°C durant 1 heure de temps. Le taux d'humidité est calculé comme suit :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100 \quad (II.1)$$

Avec: m_0 et m_f les masses initiale et finale de l'adsorbant, respectivement.[9]

II.5.2. L'indice d'iode

Il permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. Selon cette méthode, on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite on ajoute 0.05g du charbon actif à un erlenmyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après filtration, on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante : [7]

$$I_d = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (15/10)}{M}$$

(II.2)

Où :

$(V_b - V_s)$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml

de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g)

II.5.3. Détermination des fonctions de surface

① Acidité de surface

L'acidité de surface est estimée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50ml de solution NaOH 0.5 M dans un erlenmeyer fermé. La suspension est agitée pendant 48 heures, filtrée et le reste de NaOH est titrée avec une solution de HCl 0.5 M.

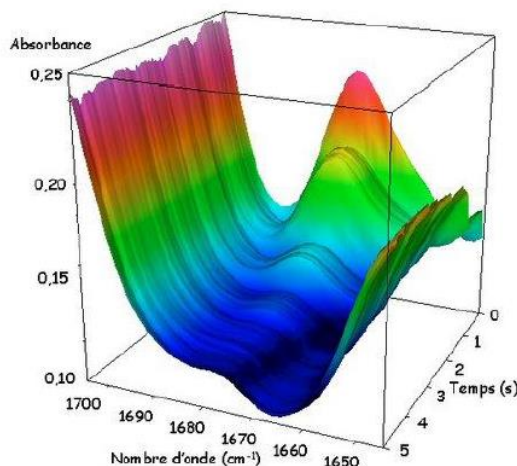
② Basicité de surface

La basicité de surface est déterminée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50ml de solution HCl 0.5 M dans un erlenmeyer fermé. La suspension est agitée pendant 48 heures, filtrée et le reste de HCl est titrée avec une solution de NaOH 0.5 M.

Le nombre de groupes acides a été calculé en se basant sur le fait que NaOH neutralise les groupements carboxyliques et phénoliques. Le nombre des sites basiques a été déterminé à partir de la quantité de HCl qui réagit avec le kernaf activé.[10]

II.5.4. Analyse spectroscopie de Fourier

La (IR) est une l'interaction infrarouge et le permet de groupements



structurale par infrarouge à transformée

spectroscopie infrarouge technique basée sur entre un rayonnement matériau analysé. Elle caractériser les fonctionnels présents

dans les molécules organiques d'un échantillon. Le domaine de rayonnement infrarouge ou proche infrarouge correspond à la différence d'énergie entre deux états vibrationnels d'une molécule. Le spectre IR est constitué par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde. Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectroscopie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc de l'énergie du rayonnement absorbé. On peut visualiser alors la modification du spectre de vibration de la molécule (Figure II.3)

Figure II.3 : Suivi par FTIR de la disparition de la bande $1650 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ [11]

II.5.5. Méthodes d'analyses des solutions colorées

Pour la caractérisation quantitative des solutions un spectrophotomètre à double faisceau (cuves en quartz) a été utilisé et couvre le domaine de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.

Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (UV-visibles) avec des transitions électroniques possédant les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 KJ.mol^{-1}). Comparable aux énergies de liaison des molécules, ces rayonnements peuvent parfois craquer les liaisons et provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 200nm.

- ✧ visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- ✧ proche-UV : 400 nm - 200 nm. [9]

La loi de Beer Lambert

La proportion de la lumière incidente par le milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière. La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (II.3)$$

Avec :

I_0 : intensité de la lumière incidente.

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0).

T : transmittance, souvent exprimée en %.

Et d'après Beer, l'adsorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'adsorbance A (ou densité optique) et la transmittance T .

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log (T) = \epsilon lc \quad (II.4)$$

Avec :

A : absorbance (sans unité).

ϵ : coefficient d'adsorption d'extinction molaire ($\text{dm}^3 / \text{Mole.cm}$).

C : la concentration molaire de l'espèce adsorbant (mol/dm^3).

L : la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).

Pour tout I , on peut déterminer d'après la loi de Beer Lambert l'absorption et la grandeur spécifique ϵ de la substance étudiée. On obtient alors un spectre d'absorption spécifique de l'espèce.[11]

II.6. Application De L'adsorbant Préparé À L'élimination De Colorant

II.6.1. Choix du colorant

Le choix du colorant répond aux critères suivants: [12]

- ❖ Solubilité élevée dans l'eau,
- ❖ Tension de vapeur faible voire nulle,
- ❖ Analyse par spectrophotomètre UV-visible,
- ❖ Stabilité permanente.

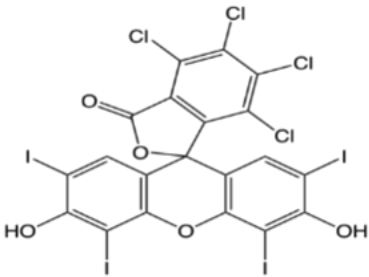
II.6.2. Définition

Le Rose Bengale, un colorant artificiel, se distingue en tant que membre du groupe des xanthènes au sein de la famille des colorants organiques azoïques. Au-delà de son attrait esthétique, le Rose Bengale trouve son importance dans le domaine médical, notamment en ophtalmologie et en analyse microscopique. Il constitue un outil essentiel pour la coloration des cellules et des tissus, facilitant ainsi le diagnostic de

diverses maladies cellulaires. La capacité unique du colorant à interagir avec les protéines le distingue dans le domaine de la biochimie, où il aide les chercheurs à dévoiler les fonctions et propriétés complexes de ces molécules vitales [13]. Ce colorant polyvalent est un outil indispensable dans la recherche et le diagnostic médicaux, offrant une fenêtre vivante sur le monde microscopique.

Le tableau (II.1) récapitule l'ensemble des propriétés de Rose Bengale.

Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du RB.

Nom Usuel	Rose Bengale
Structure	
Formule chimique	$C_{20}H_4Cl_4I_4O_5$
Masse Molaire	$973,673 \pm 0,026$ g/mol
Solubilité dans l'eau	8,7 g/L
λ_{max}	543 nm
Apparence	Poudre rouge-brun
Point de fusion	190-195 °C

II.7. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption correspond à la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. Elle est déterminée par le transfert des molécules de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

Il existe plusieurs modèles décrivant la cinétique d'adsorption, dont les principaux sont présentés ci-après :

➤Le modèle de pseudo-premier ordre :

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation (II.1). [14]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (II.5)$$

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (temps⁻¹).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$; l'équation devient:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-kt)) \quad (\text{II.6})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : [15, 16]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{II.7})$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption. [17]

➤ Le modèle de pseudo-second ordre:

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante. [18]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.8})$$

Où:

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t : temps (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.9})$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale

d'adsorption selon l'équation suivante:

$$v_i = k_2 \cdot q_e^2 \quad (\text{II.10})$$

➤ Le modèle d'Elovich:

Largement utilisé pour la modélisation de l'adsorption des gaz sur les adsorbants solides.

Elle peut être exprimée par: [18]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (\text{II.11})$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et; β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovitch, il est supposé que $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$ et que $q_t=0$ à $t = 0$, donc on obtient:

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t) \quad (\text{II.12})$$

➤ Le modèle de diffusion intra-particulaire:

L'équation est donnée par:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \quad (\text{II.13})$$

Où:

k_i : La constante de la diffusion intra particulaire (mg/g.min^{0.5}). [19,20]

II.8. Les modèles des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption expriment la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant. Il existe plusieurs types de modélisations, allant des plus simples aux plus complexes. Toutefois, les modèles les plus couramment utilisés dans la littérature scientifique sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

➤ Modèle de Langmuir

Ce modèle exprime de manière quantitative la formation d'une monocouche d'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant[50]. Une fois cette monocouche formée, aucune adsorption supplémentaire ne se produit. En d'autres termes, l'adsorbant possède une capacité d'adsorption maximale, notée $Q_{\max}$.

L'isotherme de Langmuir est appropriée pour décrire l'adsorption en monocouche sur une surface comportant un nombre fini de sites actifs identiques, sans interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle suppose également une distribution uniforme des énergies d'adsorption et l'absence de migration latérale des molécules adsorbées à la surface.

L'équation proposée par Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{(Q_{\max} \times K_L \times C_e)}{(1 + K_L \times C_e)} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

$Q_{\max}$: capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg/g)

K_L : constante de Langmuir liée à l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat (l/mg)

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l)

La forme linéarisée de cette équation est :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{(Q_{\max} \times K_L)} \times \frac{1}{C_e}$$

(II.15)

On peut également définir le facteur de séparation R :

$$R = \frac{1}{(1 + C_0 \times K_L)}$$

(II.16)

Si $0 < R < 1$, l'adsorption est favorable.

Si $R > 1$, l'adsorption est défavorable.

Il est à noter que R est un nombre sans unité.

➤Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich permet de modéliser les isothermes obtenus sur des surfaces hétérogènes. L'équation de ce modèle fait intervenir deux paramètres, K_f et n . Elle repose sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption. L'équation s'écrit comme suit :

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

K_f : constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption, généralement exprimée en mg/g ou mg/L

$1/n$: indique l'intensité de l'adsorption sur une échelle logarithmique ; une valeur comprise entre 0 et 1 traduit une adsorption favorable.

Si $(1/n) > 1$, cela indique une forte adsorption, tandis que pour $(1/n) < 1$, l'adsorption est faible.

L'équation (I.9) peut être transformée sous la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (\text{II.18})$$

Les constantes Q_e et $1/n$ peuvent être déterminées à partir du graphique $\ln Q_e = f(\ln C_e)$, où $1/n$ correspond à la pente de la droite et l'ordonnée à l'origine est $\ln K_f$.

➤Modèle d'Elovich

Cette équation repose sur le principe de la cinétique, en supposant que le nombre de sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption. Cela implique une adsorption en multicouches, décrite par la relation suivante :

$$q_e/q_{\max} = K_E C_e \exp(-q_e/q_{\max}) \quad (\text{II.19})$$

Où :

- K_E : constante d'équilibre d'Elovich (L/mg),
- $q_{\max}$: capacité maximale d'adsorption (mg/g),
- q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

➤Modèle de Temkin

La dérivation de l'équation isotherme de Temkin (équation I.17) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue de manière linéaire (et non logarithmique), contrairement à ce qui est supposé dans l'équation de Freundlich.

$$q_e = (RT / b_T) \ln(A_T C_e) = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{II.20})$$

Avec :

- b_T et A_T : constantes de l'isotherme de Temkin,
- R : constante des gaz parfaits,
- C_e : concentration à l'équilibre,
- T : température absolue.

➤Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevich)

Ce modèle est utilisé pour décrire l'interaction entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat,

en suivant l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.21})$$

Définitions :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g),
- β : Constante liée à l'énergie d'adsorption (mole²/J²),
- q_m : Capacité de saturation théorique (mole/g),

- ε : Potentiel de Polanyi (kJ/mol).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{II.22})$$

- R : Constante des gaz (8.314 J/mol·K),

- T : Température absolue (K).

Ainsi, l'énergie de l'adsorption est exprimée par :

$$E = 1 / \sqrt{2\beta} \quad (\text{II.23})$$

➤Modèle de Dubinin-Radushkevich (D–R)

Le modèle est basé sur l'hypothèse que le processus d'adsorption se produit via un mécanisme physique, et que l'adsorbant a une distribution non uniforme des énergies d'adsorption. L'isotherme D–R est largement utilisée pour caractériser le comportement d'adsorption des matériaux et pour déterminer leurs propriétés de surface, telles que la distribution de la taille des pores et l'énergie de surface. Son équation est la suivante [18] :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.24})$$

Où : ε est l'énergie libre moyenne du coefficient d'adsorption ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{J}$), et ε est le potentiel de Polanyi (kJ/mol), il est donné comme suit :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.25})$$

La forme linéaire de l'équation de l'isotherme D–R est donnée par :

$$\ln(q_0) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.26})$$

La valeur moyenne de l'énergie d'adsorption (kJ/mol) peut être calculée avec l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.27})$$

Pour les valeurs énergétiques :

Inférieures à 8 kJ/mol → mécanisme physique (physisorption),

Entre 8 et 16 kJ/mol → échange d'ions (échange chimique léger),

Supérieures à 16 kJ/mol → diffusion chimique des particules (chimisorption).

Références Bibliographiques

- [9] A.MEZOUARI, "Étude de l'activité anti *Fusarium oxysporum* f.sp. albedinis d'Acacia raddiana de la région de Bechar".thèse doctorat. Université de Bechar, 2020.
- [10] T.MASRI, "Contribution au développement des matériaux de construction à base des sous-produits du palmier dattier",thèse doctorat. Université de Biskra, 2018.
- [11] T.GUETTAF TEMAM," Modélisation du comportement mécanique des constituants du palmier dattier", doctorat LMD,Université de Biskra, 2017.
- [12] K. Abdelouahed, "Caractérisation des Fibres de Palmier Dattier Et Propriétés des Bétons et Mortiers Renforcés par ces Fibres en Climat Chaud et Sec," Thèse de doctorat, ENP Alger, 2005, pp. 154.
- [13] H.GRABI, "Purification d'une eau usée industrielle par des matériaux naturels et valorisation de la boue résultante", doctorat LMD, université de TiziOuzou, 2021.
- [14] S.AGA, "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire", mémoire magister, université FERHAT ABBAS, Sétif1, 2015.
- [15] F. BENAMRAOUI, Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire magiste, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014.
- [16] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi. "Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes-", Revue des Energies Renouvelables ICRESO-07, Tlemcen (2007) 187-192.
- [17] M. BENKARTOUSSA, "Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant", Thèse de doctorat, Université Salah Boubnider constantine 3, 2021.
- [18] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria 317 (2012) 9-14.
- [19] M. GHALI, Développement de composites polyoxométallates / polymère en vue d'un traitement photocatalytique des polluants émergents, Doctorat, Université de Haute-Alsace, 2020.
- [20] O. Baghriche, , Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et Rouge Congo) en solution aqueuse, thèse de magister, université Mentouri Constantine, (2005).
- [21] A. Srivastava, P. K. Singh, A. Ali, P. P. Singh, and V. Srivastava, "Recent applications

of Rose Bengal catalysis in N-heterocycles: a short review," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 65, pp. 39495–39508, 2020.

- [14] F. Meink, H.S., H. Kohschuter, Les eaux résiduaires industrielles. (1977) 2^{ème} Edition
Masson.
- [15] al., T.K.e., Adsorption isotherms of homologous alkyldimethylenzylammonium bromides
on sodiummontmorillonite. J. Coll. Interf. Sci. (2003), 264, pp.14-19.
- [16] C. Bliefert, P., Chimie de l'environnement, Paris, p. 3-12 (2001).
- [17] Joseph, O., Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon (2009).
- [18] Y. S. HO, G.M., Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998) 115-154. .
- [19] al, L.L.e., Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, Water Research 40 (2006) 735-743.
- [20] Hameed, B.H., Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto
activated clay. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.
- [21] Laine ,J.,Calafat,A,,Labady,M,1989,preparation and characterization of activated carbons from coconut shall impregnated ,Carbon 27,191-195.
- [22]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,Inter.J.of.Chem.Eng.
- [23]T. Benzaoui, A. Selatnia, and D. Djabali,
Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration,
Adsorption Science & Technology, 36 (2018) 114–129, doi:
10.1177/0263617416685099.

Chapitre III:

III.1. Introduction:

La première partie du chapitre présent s'intéresse à l'interprétation des résultats de la caractérisation du matériau préparé au cours de cette étude pour mieux identifier leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes utilisées sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la détermination des points isoélectriques et les fonctions de surface.

Dans la deuxième partie nous présentons les résultats de l'élimination de polluants organiques : le colorant Rose Bengale par la technique de l'adsorption sur le matériau préparé à partir de pétiole du palmier dattier ainsi que sa modélisation par plan d'expériences .

III.2. Les résultats de propriétés physico-chimiques du matériau activé

- ① **Le taux d'humidité:** 10 %.
- ② **La masse volumique apparente:** 0.189 kg/m³.
- ③ **L'indice d'iode :** 85.536 mg/g.
- ④ **Les fonctions de surface:**

$$\text{Acide : } 2.276 \times 10^{-4} \text{ m.} \frac{\text{g}}{\text{g}}$$

$$\text{Base : } 2.378 \times 10^{-4} \text{ m.} \frac{\text{g}}{\text{g}}$$

⑤ **Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Les spectres infrarouges des bio-adsorbants à base de pétioles du palmier dattier en poudre brut et activé sont données dans les figures III.1a et III.1b respectivement. La figure montre deux spectres similaires avec quelques différences notables qui peuvent être attribuées à l'activation par l'acide sulfurique.

Les pétioles du palmier dattier sont constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Sur le spectre (a) qui représente les pétioles brut (K_{brut}), on voit bien les fonctions qui leur sont appropriées:

Une large bande située à 3300-3400 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H. Cette bande est caractéristique de la cellulose, hémicellulose et lignine présentes dans les matériaux lignocellulosiques des pétioles de palmier dattier. notons que dans le spectre (b), cette bande semble légèrement moins intense par rapport au spectre (a) ceci est dû à l'attaque acide qui provoque une décomposition de la matière brute[1] mais, la diminution de ces groupements n'est pas claire

probablement à cause de la présence des molécules d'eau issues de l'adsorption de l'humidité de l'air, ceci est confirmé par le taux d'humidité légèrement élevé de ce matériau activé et cela peut être dû à la mauvaise conservation de ce dernier.

Les pics autour de 2900 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation C-H des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) et méthylène ($-\text{CH}_2-$) présents dans les composants de la biomasse.[2]

Le pic à 1732 cm^{-1} est attribué au groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) de l'aldéhyde et des cétones présents dans les hémicelluloses. Les vibrations olefiniques ($\text{C}=\text{C}$) apparaissent à environ

1597 cm^{-1} et les vibrations $\text{C}=\text{C}$ dans les cycles aromatiques présentent deux bandes à 1513 et 1477 cm^{-1} [3] (existant dans la structure de la lignine).

Les bandes de vibration de déformation C-H de CH_3 et $-\text{CH}_2-$ apparaissent entre 1458 et 1390 cm^{-1} . La bande d'absorption de la vibration C-O des groupes carboxylates apparaît à 1220 cm^{-1} . La bande à 1249 cm^{-1} peut être attribuée à des éthers et des esters ou des groupes phénols.

La bande intense à 1034 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison C-O des alcools et des acides carboxyliques [4].

Enfin, le dérivé du benzène caractérisé par les vibrations hors plan C-H est responsable de la bande à 894 cm^{-1} . [5]

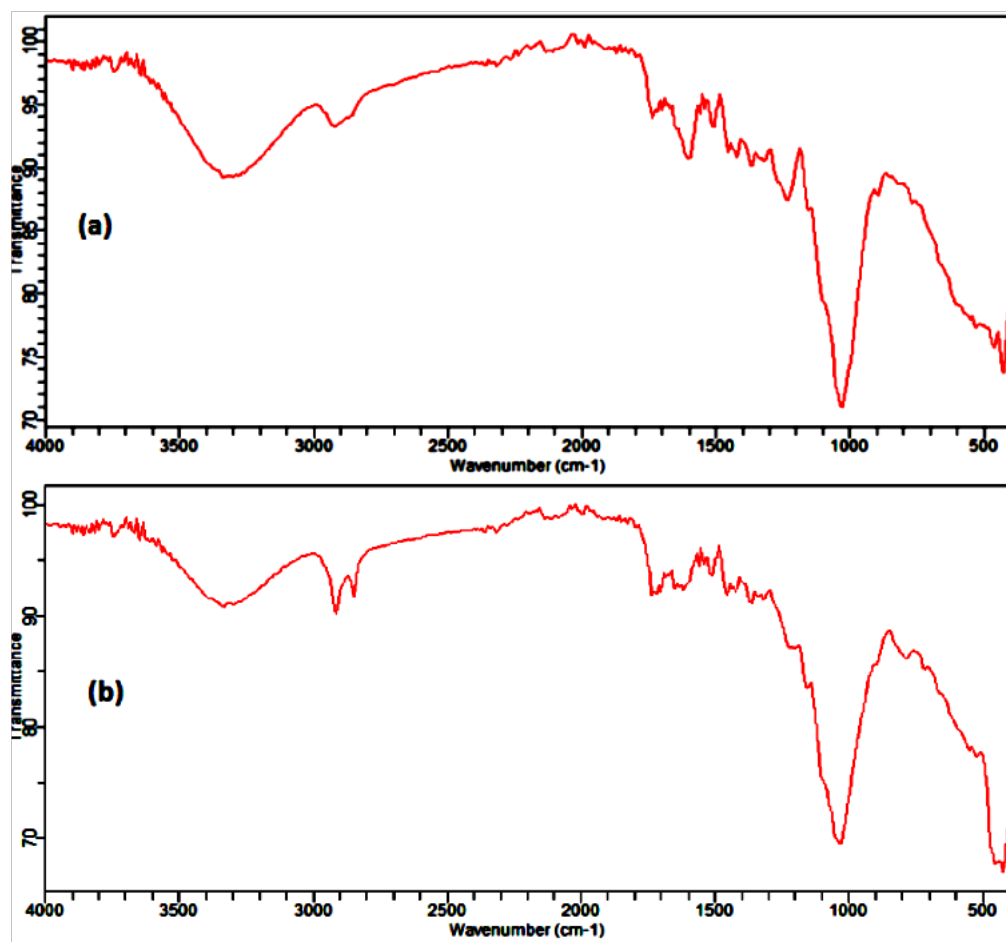


Figure (III.1) : spectre infrarouge des matériaux : (a) brut,(b) activé

III.2.1. Spectroscopie UV-visible et courbe d'étalonnage

L'analyse du colorant Rose Bengale a été réalisée par spectroscopie UV-visible, et le tableau indique la longueur d'onde de ce colorant.

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du Rose Bengale présente trois bandes, une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 543 nm et deux bandes d'absorption plus faible situées à 260 nm et à 308 nm. La bande UV est due à la transition $\pi-\pi^*$ et la bande visible qui est la plus intense est due à la transition $n-\pi^*$ (λ_{max} 543 nm). Cette dernière est responsable de la coloration rouge qui caractérise le Rose Bengale figure (III.1).[6]

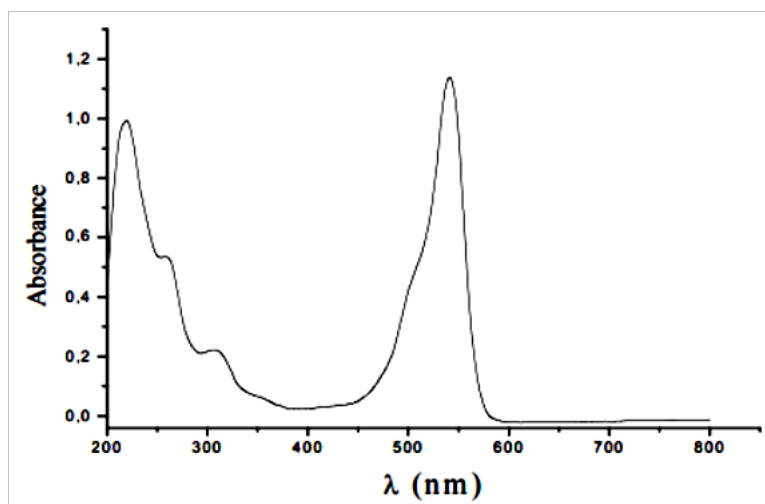


Figure (III.2) : Spectre UV-visible du Rose Bengale en solution aqueuse

Une courbe d'étalonnage a été établie à partir des solutions diluées du colorant, en se basant sur la longueur d'onde indiquée. La bonne linéarité observée dans la courbe confirme la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode, tout en respectant la loi de Beer-Lambert.

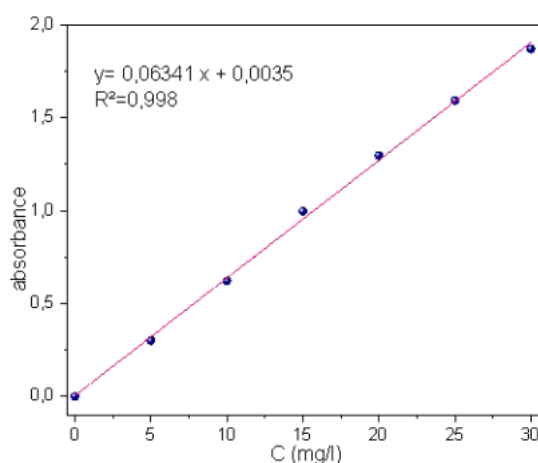


Figure (III.3) : Courbe d'étalonnage du colorant Rose Bengale à $\lambda_{\max} = 543 \text{ nm}$

III.3. Résultats de l'étude de l'élimination de rose bengale par adsorption

III.3.1. Cinétique d'adsorption

Pour tous les systèmes étudiés dans cette partie, l'étude a été faite à une température ambiante de $24 \pm 1^\circ\text{C}$, à un pH de solution + adsorbant (sans ajustement du pH). Il a été mesuré et trouvé de 5.8 pour la suspension du Rose Bengale, nous avons pris une masse d'adsorbant de 100 mg. L'étude cinétique d'adsorption du colorant sur les adsorbant est menée en déterminant la quantité de colorant non

adsorbé pour des temps de contact variables de 10 minutes jusqu'à obtention de l'équilibre.

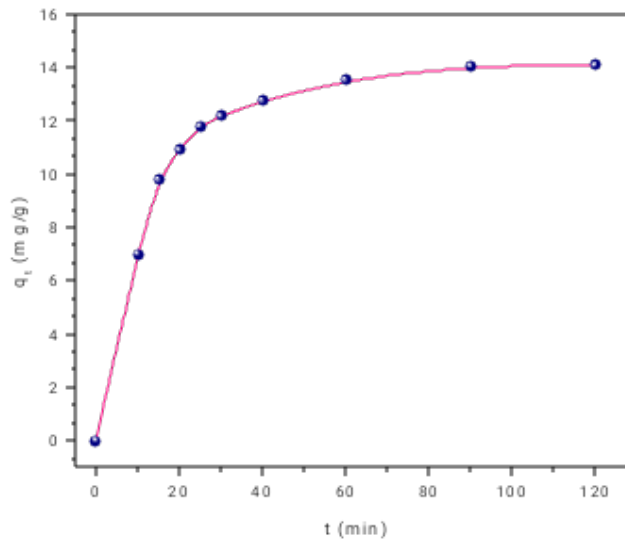


Figure (III.4) : Cinétique l'adsorption du Rose Bengale sur les pétioles activés

La Figures (III.4) présente l'évolution des quantités de colorant RB adsorbées sur l'adsorbant issus des pétioles activées. L'allure de la courbe montre deux parties distinctes :

- ✓ La première partie montre une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de 64% de RB atteints au bout de 30 minutes. La fixation rapide des molécules d'adsorbats sur les adsorbants s'explique par l'existence des sites actifs facilement accessibles, c'est-à-dire ceux qui sont localisés à la surface d'adsorbant.
- ✓ Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées augmentent plus lentement jusqu'à atteindre un palier d'équilibre. L'étape lente est due à l'indisponibilité de sites à la surface et certainement les molécules diffusent vers la surface interne pour trouver d'autres sites d'adsorptions, ce qui demande un temps plus long.[5]

III.3.2. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption permet de montrer l'affinité adsorbant-adsorbat, de comprendre certains mécanismes liés à l'adsorption et de connaître la quantité maximal que peut retenir un adsorbant à sa surface. Elles permettent aussi de montrer le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche).[4]

L'isotherme d'adsorption du RB sur les pétioles activés est donnée sur la Figure (III.5). l'isotherme présenté sur cette figure montre que la quantité de colorant adsorbée augmente avec la concentration résiduelle jusqu'à atteindre d'un équilibre. L'isotherme a une allure de type L avec ou sans plateau selon la classification de Giles [7]. il est caractérisé par une forte augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations à l'équilibre. Ceci montre une grande affinité adsorbant-adsorbat dès les premières concentrations et qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de l'adsorbant.

La capacité d'adsorption maximale expérimentale du RB est de 79.91 mgg^{-1} .

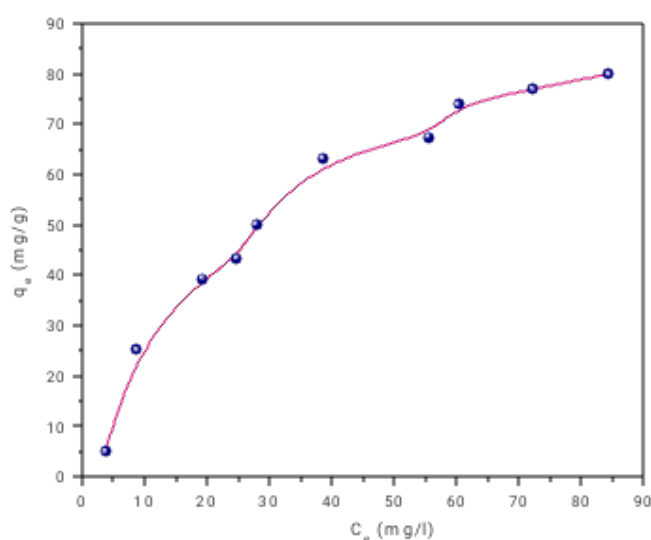


Figure (III.5) : Isothermes d'adsorption du RB sur les pétioles activées

III.3.3. Modélisation des résultats d'adsorption

❶ Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'objectif principal de la modélisation cinétique est d'étudier et de décrire le processus d'adsorption du Rose Bengale sur les pétioles de palmier dattier en appliquant les différents 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 diagrammes de ces modèles sont regroupés dans la figure (III.6) et dans le tableau (III.1) dans lequel, nous avons donné les différentes constantes des modèles

d'adsorption tels que: les constantes de vitesses, les quantités adsorbées maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 .

Le modèle le plus approprié pour l'étude cinétique de l'adsorption est choisi en fonction du coefficient de corrélation. Plus ce coefficient est élevé, plus le modèle est considéré comme adapté pour décrire scientifiquement le processus d'adsorption.

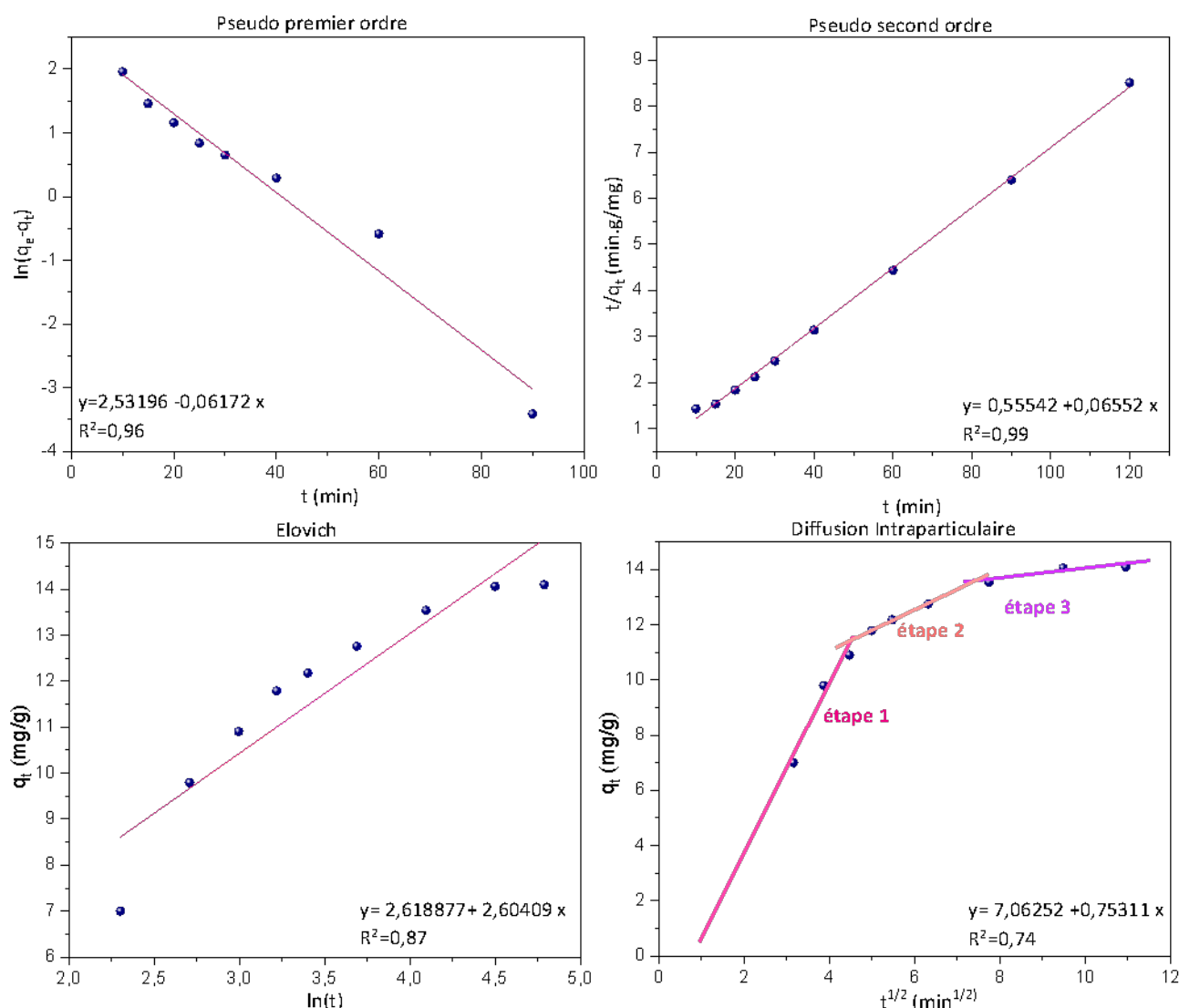


Figure (III.6) : Courbes de modélisation de la cinétique d'adsorption de RB sur le KAc.

Selon les résultats de régression linéaire des modèles testés, et selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux, les cinétiques seraient plus tôt favorables au modèle du pseudo second ordre.

le modèle de diffusion intraparticulaire a été considéré afin de déterminer la participation de diffusion dans l'adsorption du RB par le KAc. Dans ce modèle, la vitesse de diffusion intraparticulaire est une fonction de $t^{(1/2)}$ indiquant que deux ou plusieurs étapes ont lieu. La première partie, plus prononcée, correspond à l'adsorption sur la

surface externe ou l'étape d'adsorption instantanée. La deuxième partie est l'étape d'adsorption progressive, où la diffusion intraparticulaire contrôle la vitesse. La troisième partie est l'étape finale d'équilibre où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison des concentrations extrêmement faibles d'adsorbat dans la solution.[8]

La Figure (III.7) montre un tracé de la forme linéarisée du modèle de diffusion intraparticulaire aux concentrations étudiées. Comme le montre cette figure l'adsorption sur la surface externe est présente dans l'étape 1, qui est complétée avant 20 minutes, puis l'étape de contrôle par diffusion intraparticulaire (étape 2) est atteinte et se poursuit de 20 à 60 minutes. Enfin, l'adsorption à l'équilibre (étape 3) commence après 60 minutes. Le RB est lentement transporté via la diffusion intraparticulaire dans les particules et est finalement retenu dans les micropores. En général, la pente de la droite à l'étape 2 est appelée constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. [9]

D'autre part, il a également été observé que la première partie du tracé ne passe pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption. On peut conclure que l'adsorption de surface et la diffusion intraparticulaire opèrent simultanément pendant le processus d'interaction RB e k_{Ac} . [10]

Tableau (III.1): Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de RB sur le k_{Ac}

Le modèle du Pseudo premier ordre	$K1(\text{min}^{-1})$	0.06172
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	0.0617
	R^2	0.96
Le modèle du Pseudo second ordre	$K2 (\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1})$	0.0077
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	15.2625
	R^2	0.99
Le modèle d'Elovich	$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}) \alpha$	2.619
	$(\text{mg.g}^{-1}) \beta$	0.3841
	R^2	0.87
Le modèle de diffusion intraparticulaire	$K_{int}(\text{mg/g min}^{1/2})$	9.38
	R^2	0.74

② Modélisation de l' isotherme d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption du RB par le k_{Ac} (figure III.7), a été

ajustée par les équations mentionnées dans le chap. Il par une analyse non linéaire, en utilisant le logiciel OriginPro (2018) pour les modèles Langmuir et Freundlich tandis que les modèles temkin et DRK (figure III.8) ont été appliqués par linéarisation. Les valeurs des quantités maximales adsorbées du colorant, R^2 et tous les paramètres des modèles isothermes utilisés sont enregistrées dans le tableau (III.2).

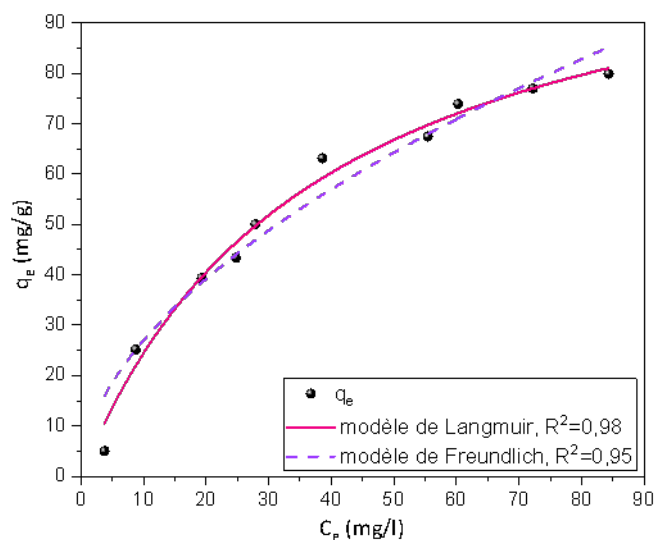


Figure (III.7) : Fit non linéaires des isothermes d'adsorption du RB par k_{Ac}

Sur la base des valeurs de R^2 obtenues (Tableau III.2), on constate que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour exprimer les données expérimentales de l'isotherme d'équilibre d'adsorption du RB que le modèle de Freundlich.

L'isotherme est bien représentée par l'équation de Langmuir où la valeur de q_{max} exprimé en (mg/g) est proche à celle trouvée par l'isotherme d'adsorption.

K_F , l'une des deux constantes de Freundlich, 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 s'approche de l'unité, ce qui peut donc être considéré comme un paramètre indicatif de la force d'adsorption. Une valeur supérieure de K_F indique une capacité d'adsorption plus élevée. D'après le tableau (III.2), on remarque que la valeur de K_F pour le RB est très élevée ce qui indique une bonne capacité d'adsorption.

Le n est un paramètre empirique qui varie avec le degré d'hétérogénéité et qui est lié à la répartition des ions liés sur la surface de l'adsorbant. En général, pour $1 < n < 10$, l'adsorption est favorable, et pour des valeurs de n très élevées l'intensité de l'adsorption est forte [11]. Dans ce travail, la valeur de n se situe dans la gamme $1 < n < 10$, ce qui montre que l'adsorption de Rose Bengale par les pétiotes de palmier dattier activées (k_{Ac})

est favorable.

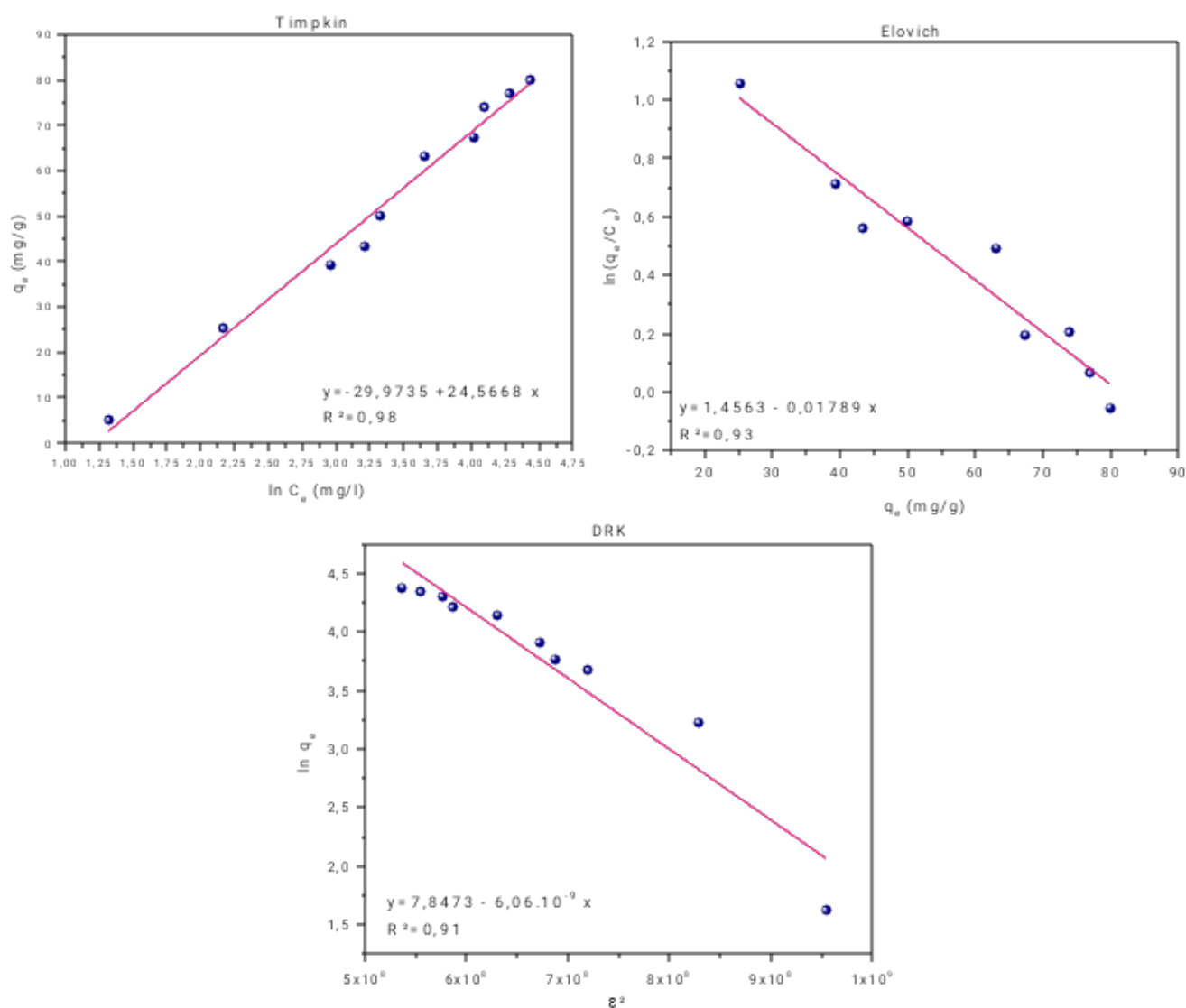


Figure (III.8) : Fit linéaires des isothermes d'adsorption du RB par k_{Ac}

Tableau (III.2) : Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de RB sur le k_{Ac}

Le modèle Langmuir	KL	0.02628
	qmax	117.5412
	R^2	0.98
Lemodèle Freundlich	Kf	7.80582
	nf	1.85582
	R^2	0.95
Le modèle d'Elovich	Ke	1.0264
	qmax	55.9
	R^2	0.93
Le modèle Temkin	At	3.387
	B	24.5668
	R^2	0.98
Dubinin-Radushkevich isotherm	qm	255,46
	β	6.06
	E	0.1166
	R^2	0.91

Les résultats de la modélisation linéaire des isothermes d'adsorption ont montré que les modèles de Langmuir et de Temkin s'ajustent bien aux données expérimentales pour l'adsorption du RB sur le karnaf chimiquement activé. Cela indique que l'activation chimique a amélioré l'homogénéité de la surface, permettant une adsorption ordonnée comme le suggère le modèle de Langmuir.

En même temps, la bonne adéquation avec le modèle de Temkin montre l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées et une diminution progressive de l'énergie d'adsorption. Ainsi, l'adsorption se fait sur une surface active présentant à la fois un comportement régulier et interactif, ce qui rend les deux modèles pertinents pour décrire le phénomène.[12]

L'énergie libre moyenne d'adsorption (E) estimée par le modèle DRK pour le k_{Ac} est inférieure du seuil de 8 kJ/mol. Ces résultats apportent que le processus d'adsorption du RB par cet adsorbant serait dominé par la physisorption.[11]

III.4. Modélisation et optimisation de l'adsorption du colorant rose bengale

L'objectif de cette partie est de déterminer les conditions optimales de l'adsorption du colorant Rose Bengale sur l'adsorbant activé en appliquant la méthodologie des plans d'expériences, afin d'établir un modèle mathématique qui représente au mieux le système « modèle descriptif », de l'expliquer « modèle explicatif » et de prévoir la réponse en un point où aucune expérience n'a été faite « modèle prévisionnel ».

III.4.1. Optimisation des facteurs influents et modélisation du rendement d'élimination de Rose Bengale

Dans l'étude précédente on a montré l'influence de quelques paramètres sur le processus d'adsorption du Rose Bengale sur les pétiotes du palmier dattier activés. Cette étude consiste à optimiser ces facteurs et, par conséquent, modéliser le rendement d'élimination dans le domaine expérimental étudié. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice de Box-Behnken.

III.4.1.1. Réponse expérimentale

La réponse (Y) expérimentale désirée est le rendement d'élimination de Rose Bengale (R%). Elle est déterminée par l'expression suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

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

III.4.1.2. Domaine expérimental étudié

A partir de l'étude précédente de l'influence des principaux facteurs sur l'adsorption du bleu de méthylène, nous avons déterminé le domaine de variation des facteurs. Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation, sont reportés dans le tableau (III.3):

Tableau (III.3) : Domaine d'étude du plan Box-Behnken

Facteur	Variables	Unité	Niveau		
			-1	0	+1
Le temps (t)	X_1	min	5	47.5	90

Concentration de Rose Bengale (C)	X ₂	mg /l	20	60	100
La masse de k _{Ac}	X ₃	mg	50	75,5	100

Notons que :

Niveau (-1) correspond à la quantité minimale.

Niveau (0) correspond à la quantité moyenne.

Niveau (+1) correspond à la quantité maximale

III.4.1.3. Rendement de L'élimination et analyses statistiques

a) Résultats expérimentaux obtenus

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

Tableau (III.4) : Matrice d'expérience du plan Box-Behnken.

EXPERIENCES	X ₁	X ₂	X ₃	Y (%)
1	-1	-1	0	73,43
2	1	-1	0	92,85
3	-1	1	0	72,80
4	1	1	0	88,53
5	-1	0	-1	75,41
6	1	0	-1	75,00
7	-1	0	1	73,91
8	1	0	1	94,69
9	0	-1	-1	78,81
10	0	1	-1	78,36
11	0	-1	1	91,30
12	0	1	1	99,23
13	0	0	0	85,18
14	0	0	0	91,68
15	0	0	0	90,81

b) Analyse statistiques des résultats expérimentaux

L'analyse statistique des résultats expérimentaux a été réalisée en utilisant un logiciel informatique de plans d'expériences statistiques **Minitab 17**. La méthodologie des surfaces de réponses va permettre de modéliser la réponse étudiée sous la forme d'une équation polynomiale du second degré présentée ci-après :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_1^2X_1^2 + b_2^2X_2^2 + b_3^2X_3^2 + b_4^2X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

- ❖ Y: représente la réponse étudiée.
- ❖ b_0 : constante d'intercepte.
- ❖ $b_1, b_2, b_3, b_4, b_1^2, b_2^2, b_3^2, b_4^2, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$, sont les coefficients linéaires, quadratique et d'interactions du modèle respectivement.
- ❖ X_1, X_2, X_3 et X_4 sont des facteurs.

Les coefficients de facteurs et ceux des interactions écrits dans le modèle sont appelés effets . Les calculs statistiques doivent être réalisé pour tester la signification des facteurs et de calculer leurs intervalles de confiances.

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

La variance commune des résidus est donc: $S^2 = \frac{\sum e_i^2}{(n-p)}$

La variance commune de tous les effets est alors : $S_i^2 = \frac{S^2}{n}$ $S_i^2 = S^2 / n$

Le t de Student pour chaque effets se calcule par : $t_i = \frac{|a_i|}{S_i}$

Où :

- ✓ n : nombre d'expériences réalisées.
- ✓ P : nombre de coefficients du modèle.
- ✓ S^2 : variance commune.
- ✓ S_i^2 : variance de chaque effet.
- ✓ e_i^2 : somme des erreurs systématique carré.
- ✓ a_i : coefficient linéaires et interactions du modèle respectivement.[13]

On utilise alors une table de Student (voir annexe) à $u = (n-p)$ degrés de liberté, on choisit un risque α (le plus souvent 5% ou 1%) et on lit dans la table de Student la valeur $t_{crit}(\alpha, u)$.

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

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

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

$t_{crit} = 2.571$ (la table de student donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $(n-p)=5$ figure III.5)

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 (III.9) : Lecture de la valeur t_{crit} depuis la table de student

Les résultats de test de signification pour l'élimination de Rose Bengale par adsorption sont regroupés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Résultats de test de signification du plan Box-Behnken.

Terme	Coef	SE Coef	T	P
Constant	89.22	2.59	34.51	0.000
X_1	6.94	1.58	4.38	0.007
X_2	0.32	1.58	0.20	0.850
X_3	6.44	1.58	4.07	0.010
$X_1 \times X_1$	-7.25	2.33	-3.11	0.027
$X_2 \times X_2$	-0.07	2.33	-0.03	0.976
$X_3 \times X_3$	-2.22	2.33	-0.95	0.384
$X_1 \times X_2$	-0.92	2.24	-0.41	0.697
$X_1 \times X_3$	5.30	2.24	2.37	0.064
$X_2 \times X_3$	2.10	2.24	0.94	0.392

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

Le modèles obtenues s'écrit donc:

Rendement

$$(\%) = 89.22 + 6.94X_1 + 0.32X_2 + 6.44X_3 - 7.25X_1 \times X_1 - 0.07X_2 \times X_2 - 2.22X_3 \times X_3 - 0.92X_1 \times X_2 + 5.30X_1 \times X_3 + 2.10X_2 \times X_3 \quad (III.3)$$

les valeurs de T du modèle sont 34.51, 4.38, 4.07, 3.11, 2.64 elles sont supérieures à la valeur critique 2.571, on peut dire donc que les coefficients b_0 , b_1 , b_3 , b_1^2 , b_{13} sont significatifs

Les valeurs de P inférieures à 0.0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs, dans notre cas on remarque que les termes significatifs sont : X_1 , X_3 , X_1^2 et $X_1 X_3$.

Les valeurs de P supérieure à 0.100 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs, dans notre cas les termes non significatifs sont: X_2 , X_2^2 , X_3^2 , $X_1 X_2$ et $X_2 X_3$

Donc parmi les facteurs étudiés, seul le temps a un effet significatif linéaire et quadratique sur le rendement d'élimination de Rose Bengale. Ces résultats sont en accord avec l'étude précédente de l'influence de ce facteur sur le rendement.[14]

Les résultats de cette étude indiquent clairement que certains facteurs influent de manière significative sur le processus d'adsorption. En particulier, le temps X_1 et la masse de l'adsorbant X_3 sont des variables qui démontrent une influence significative, avec une probabilité de 0,007 et 0.01 respectivement. Cela indique que la quantité de l'adsorbant et la durée du processus ont un impact notable sur l'efficacité de la décoloration. Cependant, le facteur X_2 , qui représente la concentration du colorant, ne semble pas avoir une influence significative, avec une probabilité de 0,85. Cela implique que des variations dans la concentration de Rose Bengale ne semblent pas entraîner des changements significatifs dans le processus.

Les résultats obtenus révèlent que l'interaction entre le temps X_1 et la masse de l'adsorbant X_3 présentent des effets significatifs sur le processus. avec une probabilité de 0.064.

Concernant les effets quadratiques les résultats montre l'effet quadratique du temps X_1^2 est significatif, avec des probabilités de $P=0,027$.

Donc ces résultats montrent que le temps est un facteur très significatif dans le processus étudié.

III.4.1.3.1 Droite de Henry des valeurs résiduelles

Généralement une droite de Henry est utile pour vérifier la normalité des données. C'est une technique graphique pour évaluer si ces données sont distribuées normalement ou pas. Le résidu est la différence entre la valeur observée et la valeur prédite de la régression. Si les points sont près d'une ligne droite on dit que les données sont distribuées normalement. Les droites de Henry sont utiles pour évaluer la

normalité d'un fichier de données, même lorsque le nombre d'observations est assez faible.[15]

La figure (III.10) montre que les points apparaissent assez bien alignés, cela indique que la distribution est normale.

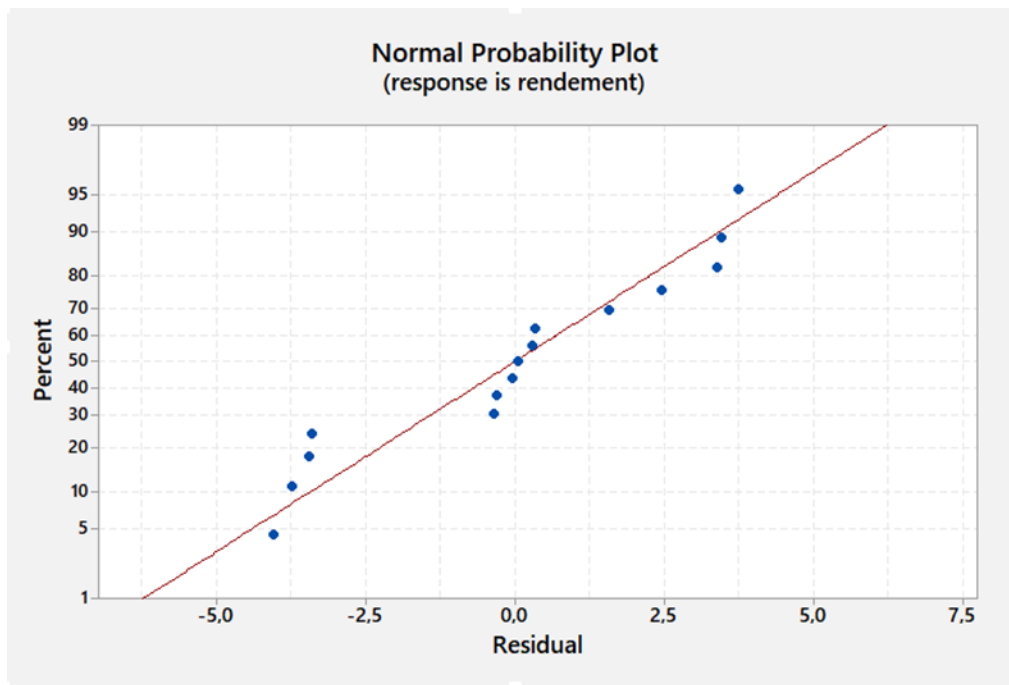


Figure (III.10) : Droite de Henry des valeurs résiduelles

Les points sont globalement alignés le long de la diagonale, ce qui indique que la distribution des résidus est proche d'une loi normale. De légères déviations aux extrémités peuvent être dues à des rendements très faibles ou très élevés, ce qui est courant dans les expériences physico-chimiques.

Le modèle statistique respecte l'hypothèse de normalité des résidus, ce qui renforce la fiabilité de l'étude.

III.4.1.3.2 Valeurs Résiduelles en fonction des valeurs ajustées pour l'efficacité de dégradation

Les valeurs résiduelles normalisées > -5 et < 4 sont généralement considérées comme importantes. Sur la base de la figure (III.11), on remarque que Les points sont répartis de manière aléatoire autour de la ligne horizontale à zéro, sans motif particulier (ni courbure, ni cône, ni regroupement).. Les valeurs résiduelles ne présentent pas des schémas particuliers ou des points situés à l'écart des autres points., mais elles restent dans une variation expérimentale normale. Les hypothèses de distribution homogène des résidus sont respectées.

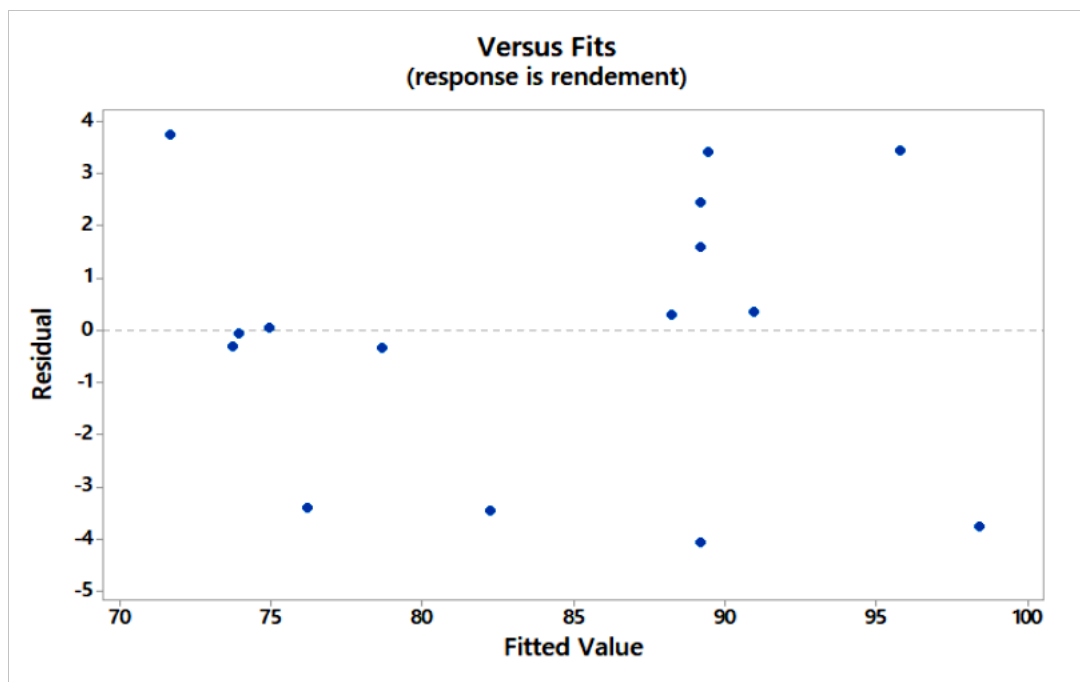


Figure (III.11): Valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées pour le rendement (%)

Histogramme des résidus

Ce graphique permet de repérer un non normalité, un histogramme normal doit être à peu près symétrique et avoir la forme d'une cloche, Figure (III.12).

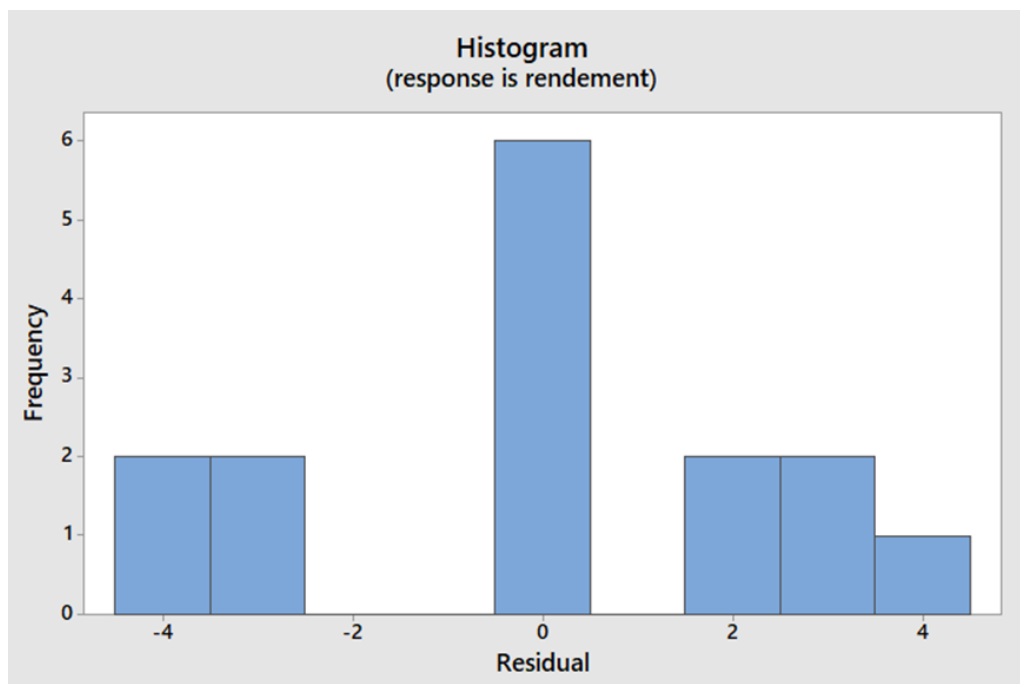


Figure (III.12) : Histogramme des valeurs résiduelles du rendement de l'élimination du colorant.

L'absence de plusieurs pics ou de forte asymétrie suggère que les données ne présentent pas de comportement déviant majeur. La distribution des résidus est donc proche de la normale, ce qui soutient la validité du modèle.

III.4.1.3.3 Valeurs Résiduelles en fonction de l'ordre des observations pour le rendement de l'élimination du colorant

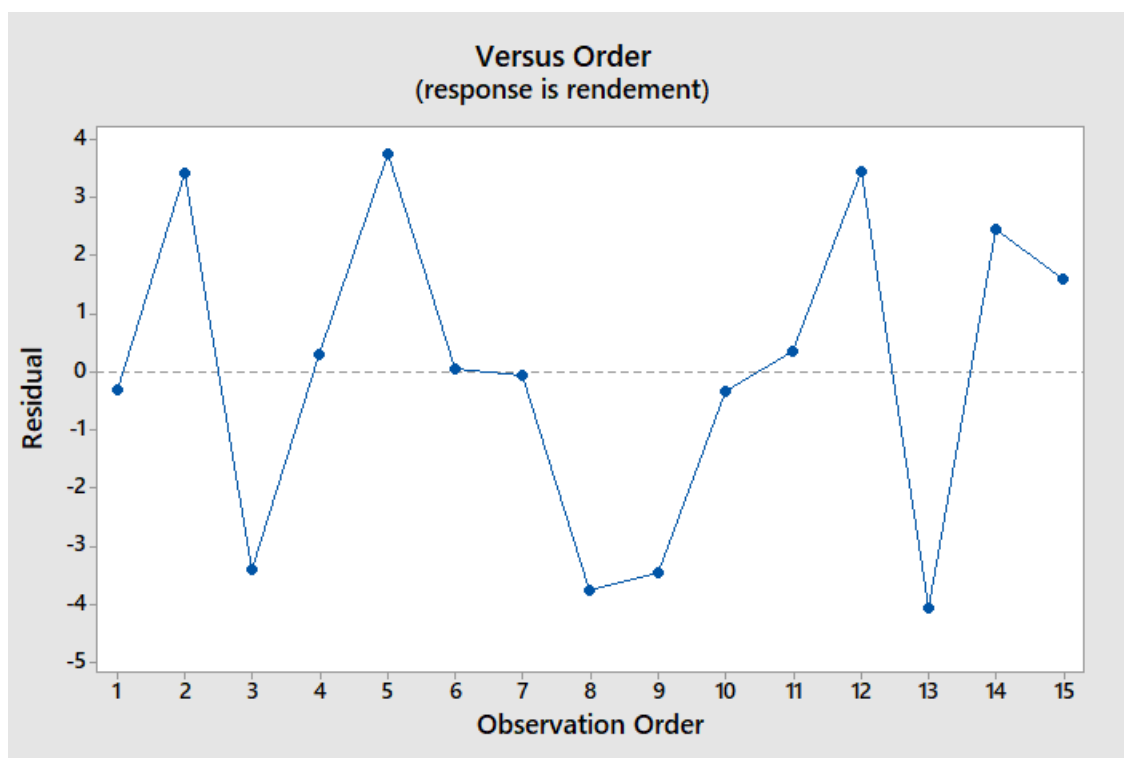


Figure (III.13): Valeurs résiduelles en fonction de l'ordre d'observation pour le rendement (%).

Le diagramme (III.14), montre que la majorité des résidus est concentrée autour de zéro. Il n'existe donc pas d'effet systématique dû à l'ordre de collecte des données. Les valeurs résiduelles ne présentent pas des schémas particuliers ou des points éloignés des autres points.

L'ensemble des graphiques des résidus confirme que :

- Les données sont cohérentes et précises.
- Le modèle statistique utilisé est pertinent et fiable.
- Aucune anomalie liée à la variance, la distribution ou l'effet temporel n'a été observée.

Ces résultats reflètent une exécution expérimentale de haute qualité, tant sur le plan pratique que technique.[16]

III.4.1.3.4 Diagrammes de surface de réponse et de contour

Un diagramme de surface est une représentation tridimensionnelle permet d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables . Il inclure deux variables continues uniquement, si un modèle contient plus de deux variables continues, le Minitab maintient constante chaque variable qui ne figure pas sur le graphique .De même, si un modèle contient des variables de catégorie, le Minitab les maintient aussi constantes. Par conséquent, ces graphiques ne sont valables que pour les niveaux fixes des variables supplémentaires. Si vous modifiez ces niveaux de maintien, la surface de réponse varie également, parfois de manière radicale. L'exactitude du diagramme de surface dépend de comment le modèle rend compte des véritables relations entre les variables.[17]

Les figures (III.14, 16, et 16) représentent les graphiques 2D et 3D qui montrent l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs.

La figure (III.14) présente le graphique de contour ainsi que la surface de réponse 3D pour l'effet de l'interaction de la masse de k_{AC} et le temps de contact sur le rendement de l'élimination de RB .On peut voir à travers cette figure que la masse de k_{AC} est le paramètre le plus influant sur le rendement et sa variation est très significative surtout au niveau haut.

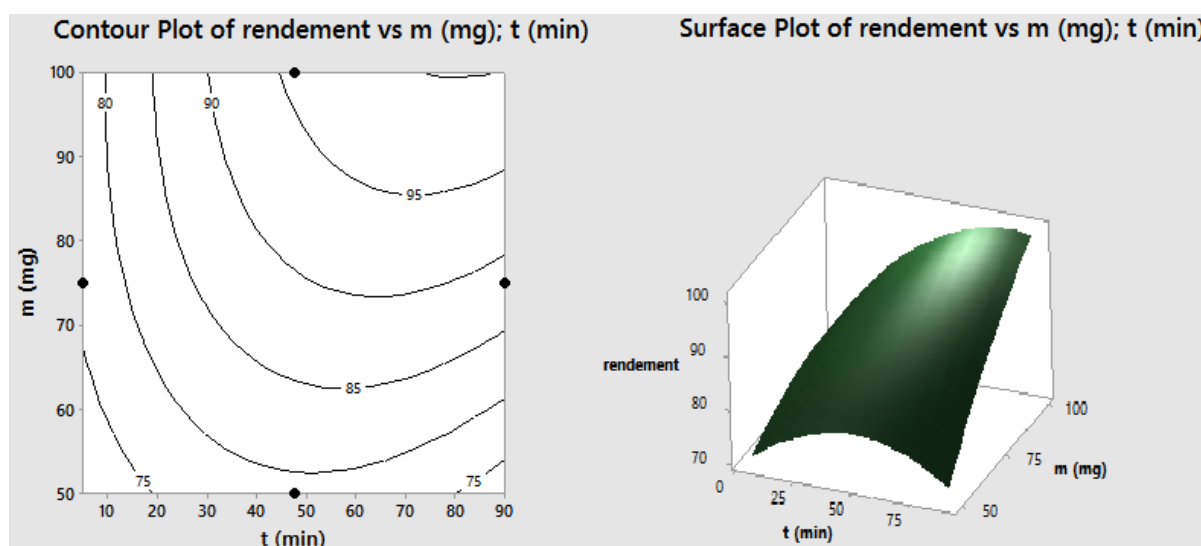


Figure (III.14) : Graphiques de contour et surface de réponse de rendement de l'élimination du colorant RB selon le temps et la masse de l'adsorbant au niveau haut de la concentration .

La figure (III.15) met en évidence l'effet de la concentration de RB et le temps de contact sur le rendement d'élimination de RB, le facteur de la masse de k_{AC} est maintenu constant à un niveau haut. Les deux figures (2D et 3D) indiquent que le rendement est augmenté avec l'élévation des concentration de RB et le temps de contact. Le meilleur résultat est obtenue au niveau haut de deux facteurs et plus précisément les meilleur rendement est obtenue par la combinaison de tout l'intervalle de concentration de RB avec la plus grande valeur de temps de contact.

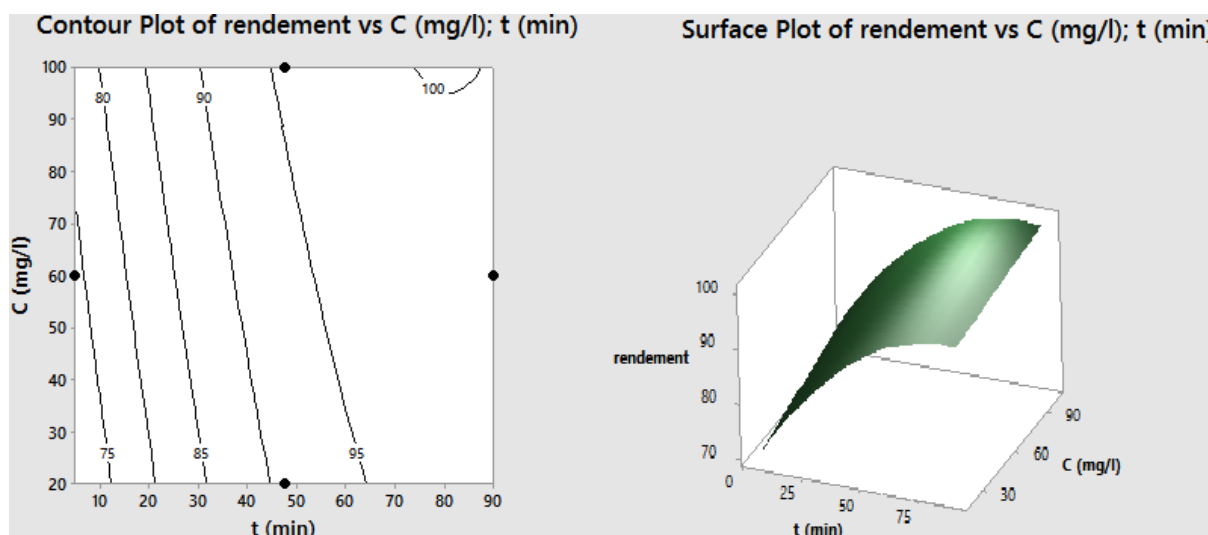


Figure (III.15) : Graphiques de contour et surface de réponse de rendement de l'élimination du colorant RB selon la concentration et le temps au niveau haut de la masse de l'adsorbant.

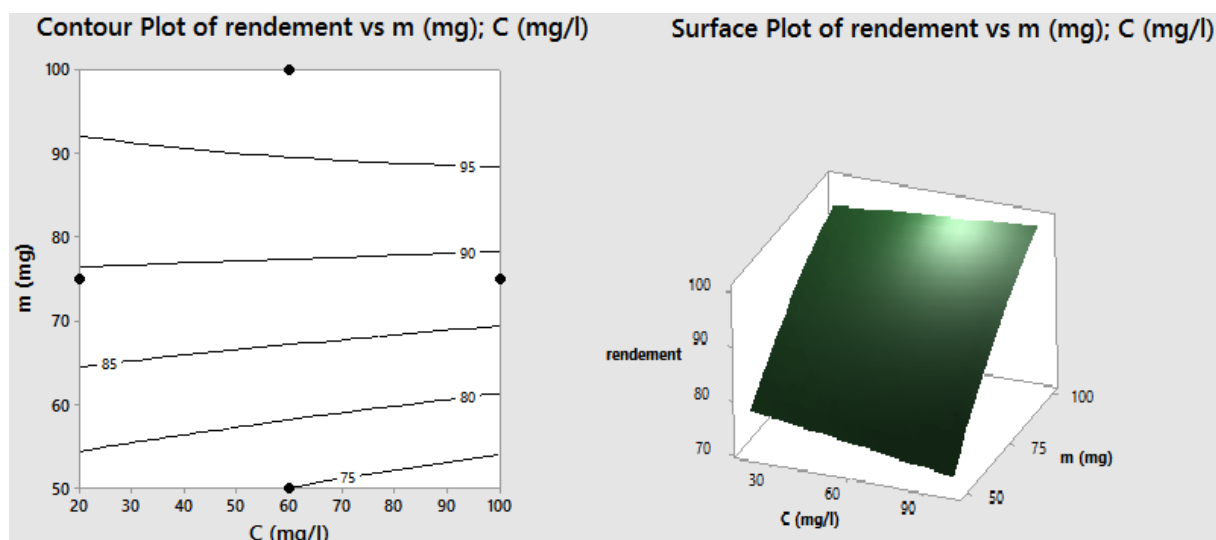


Figure (III.16) : Graphiques de contour et surface de réponse de rendement de l'élimination du colorant RB selon la concentration et la masse de l'adsorbant au niveau haut du temps.

La courbe de contour et la surface de réponse de la figure (III.17) mettent en évidence l'influence de l'interaction de la concentration de RB et la masse de k_{Ac} sur le rendement de l'adsorption du colorant RB. Au niveau bas de la masse de k_{Ac} , le passage de concentration de RB du niveau bas au niveau haut conduit à une diminution de rendement tandis que au niveau haut de la masse de k_{Ac} , l'augmentation de la concentration de RB conduit à une évolution considérable de rendement (99%). Donc les valeurs de rendement les plus grandes sont obtenues par la combinaison des faibles concentrations avec la plus grande valeur de la masse de k_{Ac} .

D'après l'interprétation des diagrammes de contour, les plus fortes valeurs de rendement de l'élimination de colorant ($\approx 100\%$) sont obtenues lorsque les trois facteurs sont fixés aux niveaux hauts, il apparaît une région dans laquelle le rendement est augmentée.

III.4.2 Optimisation des paramètres opératoires par la fonction désirabilité

Cette méthode a été choisie grâce à sa simplicité, sa souplesse de pondération et sa disponibilité dans la plupart des logiciels statistiques, l'approche de la fonction de désirabilité est l'une des méthodes les plus utilisées pour une optimisation multicritère. Cette dernière permet d'évaluer en fonction des réponses calculées par le modèle statistique, l'équivalent d'un pourcentage de satisfaction par rapport aux objectifs fixés. [18]

La valeur précise de l'optimum théorique, correspondant à la valeur maximale de R, ainsi que les valeurs des facteurs permettant de l'atteindre ont été déterminées à l'aide de la fonction "désirabilité" du logiciel (figure III.18).

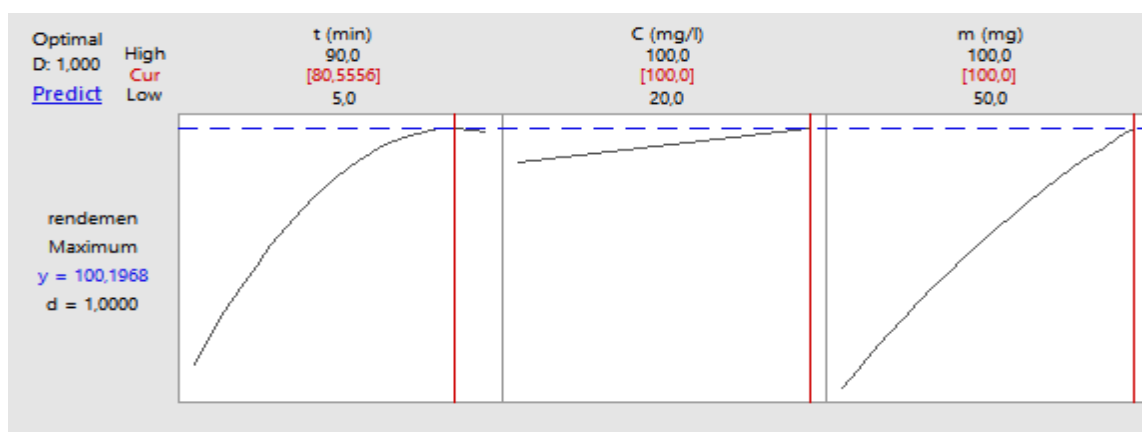


Figure (III.17) : Optimisation de la réponse pour le rendement de l'élimination de RB

La figure (III.18) montre que les conditions optimales de l'élimination de Rose Bengale sont : $t = 80.5556\text{min}$, $C_{RB} = 100\text{ mg/l}$, $m_{kAc} = 100\text{ g/l}$.

Références bibliographiques

- [22] H.BELHADJ, "Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse", mémoire Magistère, université mentouri constantine, 2011.
- [23] M.E. Fernandez, G.V. Nunell, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, "Activate carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes". Ind Crops Prod.2014. 62, 437–445
- [24] H.N. Bhatti, Q. Zaman, A. Kausar, S. Noreen, M. Iqbal, "Efficient remediation of Zr (IV) using citrus peel waste biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic Studies". Ecol. Eng.2016. 95, 216-228.
- [25] K.H. TOUMI, "Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques: Étude expérimentale et modélisation, Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2020.
- [26] A. AICHOUR, "Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux", Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2019.
- [27] R.Baccar, J. Bouzid ,M. Feki, A.Montiel , "Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions", Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1522–1529.
- [28] C.H.Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, " 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. 1960. Soc. 786, 3973-3993.
- [29] M. Gouamida, M.R. Ouahranla, M.B. Bensacib. article. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. Journal of elsevier. 2013.
- [30] G. nnadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, "Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions". Journal of Hazardous Materials 2002, 92(3): 263-274.
- [31] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, "Preparation and characterization of Organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5- trichlorophenol from aqueous solution". Adv. Powder Technol,2011. 22, 735-740.

- [32] F. BENAMRAOUI, "Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux composites", Thèse Doctorat, université Sétif 1, 2024.
- [33] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm". *Journal of Colloid and Interface Science*, (2011). 47(3), 755-765.
- [34] M.S. DAAS, "Cours Plan d'Expériences", université les frères Mentouri, Constantine, 2019.
- [35] M. S. El Hamshary, R. S. Hanaf, M.A. Fouad, H.S. Al Easa¹, S.M. El Moghazy, "Spectrophotometric and spectrofluorimetric determinations of lomefoxacin lanthanum complex in tablets using multivariate modeling and optimization stratagem", *Journal of the Iranian Chemical Society* 18(2021)1825-1837.
- [36] L.V. Candioti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, "Experimental design and multiple response optimization: Using the desirability function in analytical methods development", *Talanta* 124 (2014) 123-138.
- [37] N. HABACHE, "Modélisation et optimisation de la dégradation d'un colorant toxique par les procédés d'oxydation chimique : thermique et catalytique", Thèse Doctorat, université Badji Mokhtar ANNABA, 2022.
- [38] L. Zivorad R, "Design of Experiments in Chemical Engineering: A Practical Guide", Copyright 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31142.
- [39] P.M. Chaabouni, H.F. Ayedi, A. Kamoun, "Plans d'expériences et traitements de surface – Étude quantitative des effets et interactions", *Techniques de l'ingénieur* [M1428] (2012).

CONCLUSION

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était la réalisation de biomatériaux innovants et originaux permettant l'élimination de polluants organiques dans les effluents avec une très grande facilité et une très grande efficacité d'où la valorisation d'un matériau lignocellulosique local en l'occurrence les pétioles de palmier dattier considérées comme déchets naturels abondants a été atteint afin de l'appliquer dans l'élimination par adsorption d'un polluant organique contenus dans l'eau.

L'adsorbant utilisé pour l'élimination de Rose Bengale , a été préparé à partir des pétioles du palmier dattier 'kernaf' par la méthode d'activation chimique seul qui consiste à imprégner la poudre de 'kernaf' dans l'acide H_2SO_4 / (2M).

Ce dernier a été caractérisé par: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les groupements fonctionnels, nous avons mis en évidence les bandes de vibration qui confirment la présence des liaisons caractérisant les adsorbants, notamment celles qui correspondent aux vibrations des liaisons O-H, C-H, C=O, C-O, C=C qui conforte la présence des sites actifs de surface.

L'étude de l'adsorption de RB sur le bioadsorbant activé a été suivie en fonction de différent paramètres physico-chimiques tels que: le temps de contact, la concentration initiales et la masse de l'adsorbants. La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été réalisées afin de suivre le processus d'élimination de RB. Différents modèles mathématiques tels que (pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, Elovitch, la diffusion intra particule, Langmuir, Freundlich, Temkin et DRK,) ont été appliqués. Les principaux résultats de cette étude montrent que:

Le temps d'équilibre a été estimé à 90 minutes pour atteindre la capacité d'adsorption la plus élevée et la modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo

second-ordre est le plus adéquat pour décrire cette cinétique . Dans ce modèle, les coefficients

de corrélation est proche de 1.

La modélisation de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir est le modèle le

plus favorable pour décrire l'isotherme.

Grâce aux plans d'expériences, et plus précisément à la méthodologie de surface de réponse, nous avons pu modéliser et optimiser le processus de la biosorption de RB sur la biomasse k_{Ac} . Ainsi, le rendement de la biosorption selon le modèle

mathématique postulé et validé dépend des termes linéaires b_1 , b_2 , b_3 et quadratiques relatifs aux facteurs temps de contact, concentration initiale en RB et la masse de k_{Ac} ainsi que, des termes d'interactions binaires et l'interaction ternaire.

nous avons modélisé la réponse sous forme d'un polynôme en fonction des paramètres étudiés et l'étude statistique nous a montrée que :

- ✧ Il existe une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $R^2 = 91.33\%$ et $R_{ajust}^2 = 75.74\%$.
- ✧ La région du point optimal pour une valeur élevée de rendement de l'adsorption est obtenue lorsque les trois facteurs sont fixés au niveau haut.
- ✧ La valeur optimale de l'efficacité de dégradation est 100%. Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : la concentration de RB à 100 mg/l, la masse de k_{Ac} égale à 100 mg /l et un temps de contact de 80 minutes.

Enfin, Il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur d'autres paramètres et de faire une étude comparative entre différents biadsorbants bruts et activés. Et de modéliser le d'adsorption par les différents plas d'expériences pour trouver le modèles aquats à décrire ce process afin de minimiser les couts d'expériences expérimentales et la longue durée consacré pour mieu comprendre les règles qui régissent ce processus.