

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA  
BADJI MOKHTAR- ANNABAUNIVERSITY



جامعة بادجي مختار - عنابة

Faculté : Technologie

Département : Génie des procédés

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Modélisation Et Optimisation De L'élimination D'un  
Colorant Triphénylméthane En Solution Aqueuse Par Un  
Biosorbant**

Présenté par :

- Labidi Rihab
- Boukarine Yakouta

**Encadrante :** MOUMENI Ouarda Garde : MCA Université : Badji Mokhtar - Annaba

### Jury de Soutenance :

GUILANE Sara	MCB	UBM-Annaba	Président
MOUMENI Ouarda	MCA	UBM-Annaba	Encadrant
DJERAD Souad	Pr	UBM-Annaba	Examineur

Année Universitaire :

2022/2023

## *Remerciements*

*Avant tout nous remercions le tout puissant **ALLAH** de nous avoir donné la bonne santé et le courage de continuer nos études jusqu'à ce niveau.*

*Nous tenons à remercier notre chère encadreur madame **MOUMENI OUARDA** pour son suivi, ses connaissances, ses conseils et de nous avoir aidé et surtout la motivation qu'elle nous a transmise durant toute la conduite de ce projet fin d'étude.*

*Nous tenons également à remercier **les membres de jury** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.*

*En fin nous remercions tous les enseignants du département de Génie des procédés.*

## *Dédicaces*

*Du profond de mon cœur je dédie cet humble travail à tous ceux qui me sont chers,*

### ***A ma chère mère,***

*Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

### ***A mon adorable papa,***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

### ***A ma chère sœur et mes chers frères,***

*Je souhaite une bonne réussite dans leurs vies.*

### ***A mes chères amies,***

*En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine du bonheur.*

### ***Ma belle cousine***

*Tu es une des plus belles fleurs de mon jardin du bonheur  
Merci d'être dans ma vie  
« Manel »*

### ***A mon encadrante, A tous mes enseignants,***

*Tout au long de mes études. A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Encore merci du fond du cœur*

***Rihab***

## *Dédicaces*

*Je dédie humble travail A ma chère mère, A mon cher père, Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

*A mes frères, A mon cher mari Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études. Pour leurs indéfectibles soutiens et leurs patiences infinies.*

*A Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.*

*A mon encadrante et à tous mes enseignants.*

*A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès et Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.*

*A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment*

**Yakouta**

## ملخص

تشكل النفايات الصناعية، ولا سيما الأصبغة، مصدرا هاما جدا للتلوث وهي عموما مشكلة بيئية و بالخصوص صحية. المرمر الأخضر، هو صبغ يستخدم على نطاق واسع في الصناعة وتربية الأحياء المائية، ولكنه أيضًا ملوث متمرّد وخطير.

الهدف من هذا العمل هو تقييم فعالية فضلات زراعية و طبيعية الا وهي (حبوب عباد الشمس) على إزالة المرمر الأخضر (صبغة من نوع ثلاثي فينيل ميثان) من المحلول المائي.

تم توصيف المادة الممتزة عن طريق قياس درجة الحموضة، و قياس التوصيل الكهربائي و نقطة الشحن الصفرية. كما أظهرت اختبارات إزالة المرمر الأخضر بواسطة حبوب عباد الشمس اختفائه بشكل ملحوظ. من خلال دراسة ظروف التأثير التجريبية المختلفة، مثل: نوعية المادة الممتزة، حركية امتزاز الصبغة، ووقت التلامس، ودرجة ملوحة المحول، ودرجة الحرارة وقياس الحبيبات.

تم تطبيق النماذج الحركية لـ Lagergren و Blanchard على البيانات التجريبية. وظهرت النتائج أن حركية الامتزاز تتناسب بشكل أفضل مع نموذج شبه الدرجة الأولى.

من تصميم Box-Behnken للتجارب ، تعلمنا الكثير عن تأثير المتغيرات التي تعمل على تحسين الكفاءة التجريبية للامتزاز. بعد تحسين امتزاز الملوثات العضوية ، وجدنا الظروف المثلى التالية : درجة حموضة المحلول تساوي 8. تركيز المحلول يساوي 10مغ/ لتر والكتلة تساوي 0,6غ. مما يعطي نسبة امتزاز 100%.

*الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، المرمر الاخضر ، حبوب عباد الشمس ، مخطط Box-Behnken MINITAB النسخة 16 .*

## Résumé

Les rejets industriels notamment les colorants représentent une source de pollution très importante et constituent d'une façon générale un problème environnemental et sanitaire majeur. Le vert de malachite, un colorant très utilisé dans l'industrie et l'aquaculture, est un polluant récalcitrant et dangereux.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité d'un déchet agricole naturel (les grains de tournesol) sur l'enlèvement du vert de malachite à partir de solutions aqueuses.

La caractérisation du biosorbant est effectuée par pH-métrie, conductimétrie, point de charge zéro. Des essais d'enlèvement du vert de malachite par les grains de tournesol ont démontrés une élimination remarquable. L'influence de différents paramètres expérimentaux, tels que : le choix du biosorbant, la vitesse d'agitation, le temps de contact, la force ionique, la température et la granulométrie a été étudié.

Les modèles cinétiques de Lagergren et Blanchard ont été appliqués aux données expérimentales. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de sorption s'adapte mieux au modèle de pseudo-premier ordre.

À partir de plans d'expérience de Box-Behnken, nous avons beaucoup appris sur l'impact des variables qui améliorent l'efficacité expérimentale de sorption du VM. Ainsi, après avoir optimisé la sorption du polluant organique, nous avons trouvés les conditions suivants : pH de solution égale à 8, [VM]  $\approx$  10 mg/L et la masse de GT égal à 0,6g donnant un rendement de 100%.

**Mots clés :** Sorption ; Vert de Malachite ; Grain de tournesol ; Plan de Box-Behnken ; MINITAB version 16.

## Abstract

Industrial waste, particularly dyes, is a major source of pollution and a major environmental and health problem in general. Malachite green, a cationic dye widely used in industry and aquaculture, is a recalcitrant and dangerous pollutant.

The aim of this work is to evaluate the effectiveness of a natural agricultural waste (sunflower seeds) on the removal of malachite green from aqueous solutions.

Biosorbent characterization is performed by pH-metry, conductimetry and zero charge point. Tests on the removal of malachite green by sunflower seeds have demonstrated remarkable elimination. The influence of various experimental parameters, such as biosorbent selection, agitation speed, contact time, ionic strength, temperature and granulometry was studied.

The kinetic models of Lagergren and Blanchard were applied to the experimental data. The results show that the sorption kinetics fit the pseudo-first-order model better.

From Box-Behnken experimental designs, we learned a lot about the impact of variables that improve the experimental sorption efficiency of VM. Thus, after optimizing the sorption of the organic pollutant, we found the following conditions: solution pH equal to 8, [VM]  $\approx$  10 mg/L and GT mass equal to 0.6g giving 100% efficiency.

**Keywords:** Sorption; Malachite Green; Sunflower seed; Box-Behnken Plan; MINITAB version 16.

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1 :</b>	Schéma de l'adsorption physique.	<b>13</b>
<b>Figure I-2 :</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	<b>15</b>
<b>Figure I-3 :</b>	Classification des isothermes selon Giles et al.	<b>18</b>
<b>Figure I-4 :</b>	Mise en œuvre d'un plan d'expérience.	<b>22</b>
<b>Figure I-5 :</b>	Définition du domaine d'étude.	<b>23</b>
<b>Figure I-6 :</b>	Illustration de l'effet d'un facteur.	<b>24</b>
<b>Figure I-7 :</b>	Illustration d'une interaction.	<b>24</b>
<b>Figure I-8 :</b>	Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken à trois facteurs.	<b>25</b>
<b>Figure I-9 :</b>	Différents écarts.	<b>27</b>
<b>Figure II-1 :</b>	Les tournesols.	<b>36</b>
<b>Figure II-2 :</b>	Etat des coques de grains de tournesol après la préparation.	<b>36</b>
<b>Figure II-3 :</b>	Schéma du montage expérimental de la biosorption du VM par les grains de tournesol.	<b>37</b>
<b>Figure II-4 :</b>	Spectre d'absorption UV-visible du VM en solution aqueuse.	<b>38</b>
<b>Figure II-5 :</b>	Courbe d'étalonnage du vert de malachite en phase aqueuse.	<b>39</b>
<b>Figure II-6 :</b>	Evolution du pH d'une suspension des coques de grains de tournesol dans l'eau distillée.	<b>40</b>
<b>Figure II-7 :</b>	Evolution de la conductivité d'une suspension des coques de grains de tournesol dans l'eau distillée.	<b>41</b>
<b>Figure II-8 :</b>	Comparaison des cinétiques de sorption du vert de malachite en fonction du temps (Conditions : $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $V=200\text{mL}$ , $m=0,8\text{g}$ , $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ , $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>42</b>
<b>Figure II-9 :</b>	Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite à différentes vitesses d'agitation en fonction du temps (Conditions : $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $V=200\text{mL}$ , $m=0,8 \text{ g}$ , $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>43</b>
<b>Figure II-10 :</b>	Effet de la concentration initial du vert de malachite par les coques des grains de tournesol (Conditions : $V=200\text{mL}$ , $m=0,8 \text{ g}$ , $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ , $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ ).	<b>44</b>
<b>Figure II-11 :</b>	Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite à différentes températures en fonction du temps (Conditions : $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $V=200\text{mL}$ , $m=0,8 \text{ g}$ , $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ ).	<b>46</b>

<b>Figure II-12 :</b>	Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite en absence et présence de différents sels en fonction du temps (Conditions : $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $V = 200 \text{ mL}$ , $m = 0,8 \text{ g}$ , $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ , $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$ ).	<b>47</b>
<b>Figure II-13 :</b>	Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite à différentes granulométries en fonction du temps (Conditions : $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $V = 200 \text{ mL}$ , $m = 0,8 \text{ g}$ , $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ ).	<b>48</b>
<b>Figure II-14 :</b>	Détermination de la constante de vitesse de sorption du modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales en colorants.	<b>50</b>
<b>Figure II-15 :</b>	Modélisation des cinétiques de sorption du vert de malachite par le modèle de Blanchard pour différentes concentrations initiales en colorants.	<b>51</b>
<b>Figure II-16 :</b>	Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée de temps pour différentes concentrations initiales en colorant.	<b>53</b>
<b>Figure II-17 :</b>	Effet de facteurs.	<b>58</b>
<b>Figure II-18 :</b>	Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement.	<b>59</b>
<b>Figure II-19 :</b>	Histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement.	<b>60</b>
<b>Figure II-20 :</b>	Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées du rendement.	<b>61</b>
<b>Figure II-21 :</b>	Graphiques de contour au niveau bas des facteurs.	<b>62</b>
<b>Figure II-22 :</b>	Graphiques de contour au niveau moyen des facteurs.	<b>63</b>
<b>Figure II-23 :</b>	Graphiques de contour au niveau haut des facteurs.	<b>64</b>
<b>Figure II-24 :</b>	Diagrammes de la surface des réponses au niveau bas des facteurs.	<b>65</b>
<b>Figure II-25 :</b>	Diagrammes de la surface des réponses au niveau moyen des facteurs.	<b>65</b>
<b>Figure II-26 :</b>	Diagrammes de la surface des réponses au niveau haut des facteurs.	<b>66</b>
<b>Figure II-27 :</b>	Optimisation de la réponse.	<b>67</b>
<b>Figure II-28 :</b>	Photographie représente une solution traitée du VM dans les conditions optimales.	<b>68</b>

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I-1 :</b>	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	<b>5</b>
<b>Tableau I-2 :</b>	Classification chimique.	<b>6</b>
<b>Tableau I-3 :</b>	Classification tinctoriale des colorants.	<b>7</b>
<b>Tableau I-4 :</b>	Tableau d'identification du colorant vert de malachite.	<b>11</b>
<b>Tableau I-5 :</b>	Caractéristique des deux types d'adsorption.	<b>13</b>
<b>Tableau I-6 :</b>	Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.	<b>26</b>
<b>Tableau I-7 :</b>	Principaux logiciels de plans d'expériences.	<b>27</b>
<b>Tableau II-1 :</b>	Temps et capacité de sorption à l'équilibre pour différentes concentrations initiales du vert de malachite.	<b>45</b>
<b>Tableau II-2 :</b>	Valeur des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de détermination pour différentes concentration initiales.	<b>49</b>
<b>Tableau II-3 :</b>	Les paramètres du modèle de Blanchard.	<b>52</b>
<b>Tableau II-4 :</b>	Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination pour différentes concentrations initiales du VM	<b>54</b>
<b>Tableau II-5 :</b>	Facteur domaine d'étude du plan Box-Behnken.	<b>55</b>
<b>Tableau II-6 :</b>	Rendements expérimentaux de la sorption du VM selon un plan Box-Behnken.	<b>55</b>
<b>Tableau II-7 :</b>	Coefficients de régression estimés pour le rendement R(%).	<b>56</b>
<b>Tableau II-8 :</b>	Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.	<b>61</b>
<b>Tableau II-9 :</b>	Critères de l'optimisation.	<b>66</b>

# TABLE DES MATIERES

Remerciements	<i>i</i>
Dédicaces	<i>ii</i>
ملخص	<i>iii</i>
Résumé	<i>iv</i>
Abstract	<i>v</i>
Liste Des Figures	<i>vi</i>
Liste Des Tableaux	<i>ix</i>
Introduction générale	<i>1</i>
Références bibliographiques	<i>3</i>

## *Chapitre I : Etude Bibliographique*

INTRODUCTION	4
I.1. Les colorants	4
I.1.1. Historique des colorants	4
I.2. Généralités sur les couleurs	4
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Classification chimique	6
I.2.3. Applications des colorants	8
I.3. Aspect toxicologique	8
I.3.1. Toxicité par les rejets industriels	8
I.3.2. Toxicité par les colorants alimentaires	9
I.4. Vert de malachite	9
I.4.1. Définition	9
I.4.2. Utilisation	10
I.4.3. Toxicité	10
I.4.4. Structure et propriétés	10
I.5. Traitements des colorants	11
I.6. Phénomène d'adsorption	12
I.6.1. Adsorption physique	12
I.6.2. Adsorption chimique	13
I.6.3. Adsorptions	14
I.6.4. Critères de sélection des adsorbants	14
I.6.5. Mécanisme d'adsorption	15
I.6.6. Facteurs influents l'adsorption	15
I.7. Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption	17

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption	17
I.7.2. Modèles d'adsorption	19
I.7.2.1. Modèle de Langmuir	19
I.7.2.2. Modèle de Freundlich	19
I.8. Cinétique d'adsorption	20
I.8.1. Cinétique de pseudo premier ordre	20
I.8.2. Cinétique de pseudo second ordre	21
I.8.3. Modèle de diffusion intra particulaire	21
I.9. Les plans d'expériences	21
I.9. 1. Définition du plan d'expérience	21
I.9. 2. Terminologie	22
I.9.3. Domaine expérimental et domaine d'étude	23
I.9.3.1. Matrice d'expérience	23
I.9.3.2. Effet d'un facteur	23
I.9.3.3. Interaction	24
I.9.4. Modèle mathématique	24
I.9.5. Les plans de Plackett-Burman	25
I.9.6. Les plans de Box-Behnken	25
I.9.6.1. Avantage du modèle de Box-Behnken	26
I.9.6.2. Logiciels utilisés	27
I.9.6.3. Analyse de la variance (ANOVA)	27
I.9.6.4. Coefficients de détermination ( $R^2$ )	27
I.9.6.5. Diagramme des effets	28
I.9.6.6. Droite de Henry des effets	28
I.9.6.7. Représentation graphique des effets	28
I.9.6.7.1. Diagramme des effets principaux	28
I.9.6.7.2. Diagramme des interactions	28
CONCLUSION	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	30

## ***Chapitre II :***

### ***Sorption du vert de malachite par les coques des grains de tournesol***

INTRODUCTION	35
II.1. Généralités sur les tournesols	35
II.1.1. Son origine	35
II.1.2. Préparation du biosorbant	36

II.2. Matériel et réactifs	36
II.2.1. Réactifs	36
II.2.2. Appareillage	37
II.3. Méthode analytique	38
II.3.1 Dosage du colorant	38
II.4. Caractérisations des grains de tournesol	40
II.4.1. pH-mètre	40
II.4.2. Conductivité	41
II.4.3. Détermination du point de charge zéro (PZC)	41
II.5. Adsorption du vert de malachite par les grains de tournesol	42
II.5.1. Etudes de l'influence des paramètres opératoires	42
II.5.1.1. Effet de dévers bisorbants	42
II.5.1.2. Effet de la vitesse d'agitation	43
II.5.1.3. Temps de contact	44
II.5.1.4. Effet de la température	45
II.5.1.5. Effet de la force ionique	46
II.5.1.6. Effet de la granulométrie	47
II.5.2. Cinétique d'adsorption	49
II.5.2.1. Pseudo premier ordre	49
II.5.2.2. Pseudo second ordre	50
II.5.2.3. Modèle de Weber et Morris (transfert interne)	52
II.6. Modélisation et optimisation de la sorption du V.M par les coques de grains de tournesol	54
II.6.1. Préparation du plan d'expériences	54
II.6.2. Résultats et discussions	55
II.6.2.1. Rendements expérimentaux d'enlèvement du VM selon un plan Box-Behnken	55
II.6.2.2. Résultats statistiques et interprétation	56
II.6.2.3. Modèle mathématique	57
II.6.2.4. Diagrammes des effets principaux	57
II.6.3. Droite de Henry des valeurs résiduelles	59
II.6.4. Histogramme des valeurs résiduelles du rendement	60
II.6.5. Rendement expérimental en fonction du rendement théorique	60
II.6.6. Les graphiques de contour	62
II.6.6.1. Graphiques du contour au niveau bas des facteurs	62
II.6.6.2. Graphiques du contour au niveau moyen des facteurs	63
II.6.6.3. Graphiques de contour au niveau haut des facteurs	64

II.6.7. Diagrammes de la surface des réponses	64
II.6.8. Optimisation	66
II.6.9. Vérification	67
CONCLUSION	68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69
CONCLUSION GENERALE	71

## **Introduction générale**

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tels que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre, la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes dans l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries [1].

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. En plus, plusieurs colorants sont toxiques et causent la destruction directe de plusieurs communautés aquatiques. Quelques colorants sont à l'origine des maladies allergiques, irritation de la peau et même peuvent être des causes essentielles de cancer. 10 000 colorants existent avec diverses structures chimiques classées comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant [2]. Parmi lesquels, on a le vert de malachite qui est un agent antifongique dont l'utilisation est approuvée pour le poisson en aquarium [3, 4].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que : la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... etc [5]. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [6].

Notre travail a pour but d'étudier une méthode pratique et économique pour l'élimination du colorant vert de malachite (VM) de l'eau par adsorption sur les coques des grains de tournesol (GT), un déchet agricole, conventionnel et à faible coût. Cette étude est répartie en deux grandes parties :

La première partie est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants industriels et leurs classifications, leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés de traitement des effluents industriels contaminés par des colorants, à la description de l'adsorption comme étant une des méthodes de traitement et les facteurs influant sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption. De plus, un aspect général sur les plans d'expériences est également abordé.

La deuxième partie rassemble tous les résultats expérimentaux. Les principales caractéristiques des grains de tournesol susceptibles d'être prises en compte lors de la sorption du vert de malachite sont déterminées. Afin de concevoir une base de données de sorption, en termes de divers sorbants, vitesse d'agitation, concentration, temps de contact, température, force ionique et la granulométrie avec une étude de la cinétique d'adsorption. Ce titre comporte aussi la méthodologie de surface de réponse selon le plan Box-Behnken afin de limiter le nombre d'essais et de trouver les conditions optimales. Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

## **Références bibliographiques**

- [1] Ait, S., Djouher. Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel. Thèse doctorat. UMMTO, (2018).
- [2] Fayoud, N., et al. "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)." *J. Mater. Environ. Sci* 6.11 (2015): 3295-3306.
- [3] Kumar, K. Vasanth, V. Ramamurthi, and S. Sivanesan. "Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash." *Journal of colloid and interface science* 284.1 (2005): 14-21.
- [4] <https://inspection.canada.ca/salubrite-alimentaire-pour-les-consommateurs/fiches-renseignements/produits-et-risques/dangers-chimiques/vert-malachite/fra/1332268890141/1332268947157>
- [5] Rangabhashiyam, S., Anu, N., Selvaraju. N., "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1.4 (2013): 629-641.
- [6] Ahmed, M.J., Samar K., Dhedan., "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons." *Fluid phase equilibria* 317 (2012): 9-14.

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre bibliographique comporte trois parties. Dans un premier temps, les types, les classifications et les principales propriétés des colorants ainsi que leurs importantes utilisations sont évoqués. Les effets d'une contamination des eaux par le vert de malachite ainsi que les procédés de traitement des effluents chargés en colorants sont également présentés. Dans un deuxième temps un rappel sur les notions de base de procédé d'adsorption, tels que le principe, les modèles employés pour écrire la cinétique et les isothermes sont également revues. En fin, une présentation sur les plans d'expériences est mentionnée.

### **I. Les colorants**

#### **I.1. Historique des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

#### **I.2. Généralités sur les couleurs**

« Les peintres et les teinturiers (couleurs additives) et les verriers ou “ passeurs de lumière ” (vitraux, couleurs soustractives) savaient, par expérience et en transmettant leurs secrets, faire ressortir les couleurs, par exemple en créant le “ bleu égyptien ”. La couleur n'existe pas en tant que telle. C'est seulement dans notre cerveau que la couleur se construit.» La couleur est affaire de perception, elle naît dans notre cerveau, provoquée par la lumière que captent nos yeux. Le phénomène couleur met en scène trois acteurs inséparables qui sont la lumière, la matière et l'observateur pour interagir ensemble depuis des champs disciplinaires spécifiques à l'origine. À travers les différentes cultures actuelles ou lointaines,

l'homme a depuis des millénaires, modifié l'aspect du monde qui l'entoure, des objets qu'il fabrique et de son propre corps, soit en les peignant, soit en les colorant. Ainsi, maîtriser la couleur fut à toutes les époques une des plus profondes préoccupations des civilisations. La couleur reste donc un phénomène qui figura parmi les phénomènes naturels qui intéressèrent les savants, les artistes et les poètes de tous temps. Mais dans la vie quotidienne, la couleur chargée de symboles, est omniprésente, elle attire et captive le regard. Elle reste un phénomène optique universel auquel nous sommes quotidiennement confrontés. Moyen d'expression agissant directement sur l'émotion [2].

Elle est pourtant au niveau du concept, immatérielle, abstraite et difficilement pénétrable. Elle ne peut être définie de façon universelle, pouvant se doter de significations très diverses selon les civilisations et les époques. À l'heure actuelle où la couleur se digitalise et se numérise, il semble donc nécessaire d'explorer cette mutation de la couleur selon un regard transversal car l'étude de la couleur est avant tout pluridisciplinaire. Effectivement, ignorer délibérément un domaine disciplinaire dans une recherche sur la couleur engagerait une perpétuation du cloisonnement des savoirs [3].

### **I.2.1. Définition**

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [4, 5]. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [6].

**Tableau I-1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].

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

### I.2.2. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Selon le tableau suivant :

**Tableau I-2** : Classification chimique [7].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<b>Azoïtique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence du groupe fonctionnelle azo (-N=N-) qui peut être répéter plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc ;</li> <li>• Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques ;</li> <li>• Constituent 50 % de la production mondial des colorants ;</li> <li>• Se répartissent en colorants acides, basiques directs et réactifs solubles dans l'eau dispersée, etc.</li> </ul>
<b>Anthraquinoniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les plus importants après les colorants azoïtiques ;</li> <li>• Forme générale dérivée de l'anthracène ;</li> <li>• Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent attacher des groupes hydroxyles ou amino ;</li> <li>• Couvrent toutes la gamme de nuance jaune orange rouge ;</li> <li>• Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>
<b>Indigoïdes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forme générale dérivée de l'indigo ;</li> <li>• Résistance remarquable aux traitements de lavage.</li> </ul>
<b>Polyméthiniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ;</li> <li>• Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>
<b>nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un groupe nétro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupe aminés) ;</li> <li>• Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>
<b>Xanthenes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intense fluorescence ; Marqueurs lors d'accident maritime ou traceur d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>
<b>Thiazines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>

<b>Phtalocyanines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Structure complexe basé sur l'atome central de cuivre ;</li> <li>• Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>
-----------------------	---

**Tableau I-3 : Classification tinctoriale des colorants [7].**

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
<b>Directs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres ;</li> <li>• Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton) ;</li> <li>• Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>
<b>Colorant de cuve</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insoluble dans l'eau utilisée pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
<b>Réactifs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de groupe chromophores issues essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques, et phtalocyaniques ;</li> <li>• Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou viny sulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; Soluble dans l'eau.</li> </ul>
<b>Colorants à mordant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un ligant fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium , de chrome , de cobalt , de cuivre , de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile .</li> </ul>
<b>Basiques ou cationiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ;</li> <li>• Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres ;</li> <li>• Faible résistance à la lumière.</li> </ul>
<b>Acides ou anioniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates;</li> <li>• Affinité élevée aux fibres textiles ;</li> <li>• Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
<b>Disperse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très peu soluble dans l'eau ;</li> <li>• Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>

### **I.2.3. Applications des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [8]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits surbâtements ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### **I.3. Aspect toxicologique**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

#### **I.3.1. Toxicité par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [9].

#### **I.3.2. Toxicité par les colorants alimentaires**

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des

considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait [10].

LOCK (1959) a montré l'existence d'une réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, JUHLIN (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. GATELAIN(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant. L'érythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. CLEMENT a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

## **I.4. Vert de malachite**

### **I.4.1. Définition**

Le vert de malachite est un produit chimique, appelé aussi (vert d'aniline, ou vert de diamant B) principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Celui-ci est commercialisé dans un flacon en plastique de 100g sous forme solide avec une masse molaire de 927,02 g/mol [12].

### **I.4.2. Utilisation**

Le vert de malachite est un composé organique qui est utilisé en tant que matière colorante pour des matériaux tels que la soie, le cuir, la laine, le jute, le coton et le papier. Il est également utilisé comme colorant alimentaire, additif, désinfectant médical et

anthelminthique et controversée en tant qu'agent antimicrobien dans l'aquaculture en raison des risques qu'il présente pour les consommateurs de poisson traité [13, 14].

#### **I.4.3. Toxicité**

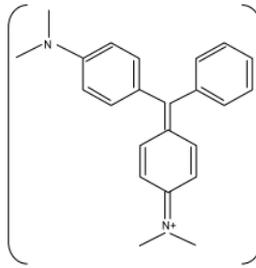
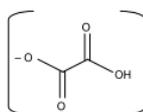
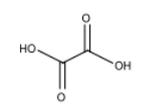
En 1992, au Canada, il a été montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au niveau du foie. Cependant, en raison de la facilité de sa préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique. Le colorant, qui est libéré en milieu aquatique sans traitement, inhibe le développement des animaux et des plantes aquatiques par le blocage de pénétration de la lumière du soleil [15].

Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le foie, les branchies, rein, intestin, les gonades et de l'hypophyse cellules gonadotropes et réduit la fertilité. Il est dangereux et cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure. Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion. Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [16].

#### **I.4.4. Structure et propriétés**

Le Vert de malachite est classé dans l'industrie des colorants comme colorant triphénylméthane et utilisé également dans l'industrie des pigments. Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite.

**Tableau I-4 :** Tableau d'identification du colorant vert de malachite [17].

<b>Identification</b>	
Structure	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>
Appellation chimique	[4-[[4-(diméthylamino)phényl]-phénylméthylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]-diméthylazanium;2-hydroxy-2-oxoacétate;oxalic acid.
Autres noms	vert d'aniline; vert de base 4; vert de diamant; B vert Victoria
Apparence	Cristaux vert foncé, inodore
Couleur	Bleu-vert
<b>Propriétés chimiques</b>	
Formule brute	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Masse molaire (g /mol)	927,02
Solubilité	110 g/l H <sub>2</sub> O (24 °C forme oxalate)
Point de fusion	112,00°C

### I.5. Traitements des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [18] se divisent en trois types :

#### **Biologique:**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

#### **Physique:**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),

- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

**Chimique:**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

**I.6. Phénomène d'adsorption**

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre [19].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [20].

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

**I.6.1. Adsorption physique**

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [21].

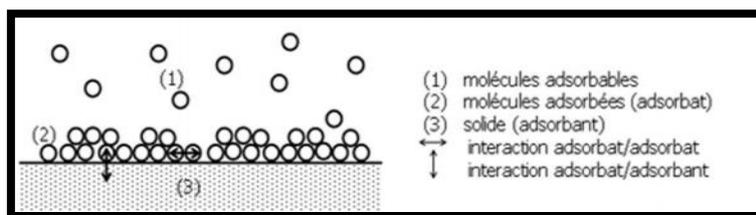


Figure I-1 : Schéma de l'adsorption physique [17].

### I.6.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [21].

Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption, par conséquent seule l'adsorption physique sera abordée dans cet article.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [21].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le (Tableau I-5)

Tableau I-5 : Caractéristique des deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal/mole
Température de processus	inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	physique (Van Der Waals)	Chimique
Désorption	plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	non appréciable	peut être mise en jeu
Cinétique	très rapide	Lente
Etat de surface	formation de multicouches	conduit tout ou plus à une monocouche

### I.6.3. Adsorbants

Les adsorbants utilisés dans l'industrie ont généralement des surfaces spécifiques (surface par unité de masse) supérieures à 600 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup>/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolithes se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme [21].

### I.6.4. Critères de sélection des adsorbants [21]

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères.

- **Capacité**

Il s'agit des quantités de constituants lourds à éliminer dans les conditions de l'alimentation.

Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés.

- **Sélectivité**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeu mais aussi des productivités.

- **Régénérable**

Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

- **Cinétique**

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

- **Résistance mécanique, chimique et thermique**

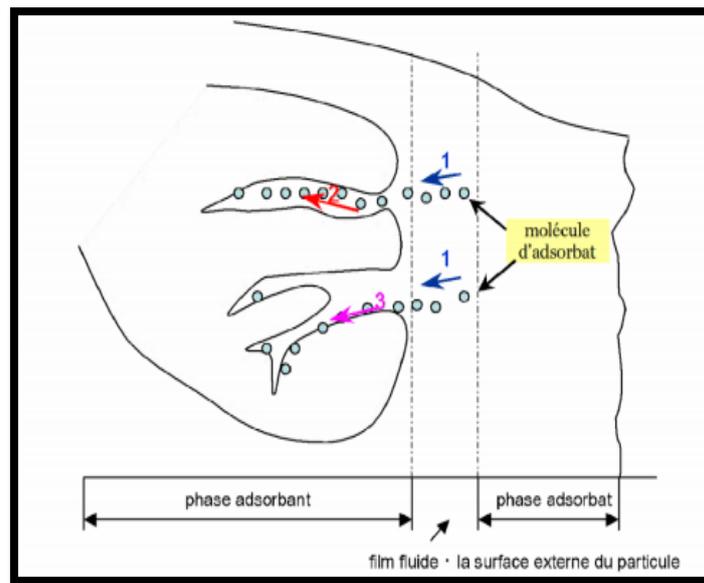
Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, aux changements des conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

- **Coûts de fabrication**

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

### I.6.5. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. (La Figure I-3) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules de soluté susceptibles d'interagir avec le solide [22].



*Figure I-2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [23].*

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

### I.6.6. Facteurs influents l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre des facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs suivants :

▪ **La température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevée (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température de processus dès le départ [23].

▪ **L'agitation**

Les conditions d'agitation sont également importantes car elles peuvent avoir une influence sur la distribution des molécules de colorant dans la solution. L'agitation doit permettre d'obtenir une bonne homogénéisation de la suspension de façon, notamment, à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. En général, la vitesse d'agitation joue un rôle sur le processus diffusionnel cinétique et n'a aucune influence sur les capacités de fixation [24].

▪ **Le pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [25].

▪ **La surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [26]. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure [27].

▪ **Masse de l'adsorbant**

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée sur de nombreux systèmes. Il faut cependant prendre certaines précautions en interprétant ces études, car l'influence de la masse est également fonction de la porosité du substrat. Afin de caractériser au mieux l'influence de la masse sur l'adsorption, il faut alors étudier l'adsorption d'un adsorbant sur un substrat non poreux [26, 28].

▪ **Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption**

On peut classer les adsorbants en :

- ✓ Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphité, talc etc....)
- ✓ Adsorbat polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicas gel et les argiles diverses [25].

▪ **Influence de l'adsorbat sur l'adsorption**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possèdent le même nombre de carbone. L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [25].

**I.7. Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption**

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbât et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbât ainsi que les conditions opératoires. La présentation de l'isotherme d'adsorption donne la quantité de substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [29].

**I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption**

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée est celle proposée par Giles et al [30]. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C (Figure I-3)

• **La classe S**

Les courbes de type S, dites sigmoïdale, sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [31]. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [32].

• **La classe L**

Les courbes de type L, dites de Langmuir, présentent à faible concentration de l'adsorbât, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attractions entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [33].

- **La classe H**

Les isothermes de type H, dites de haute affinité, sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [34].

- **La classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ainsi, les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [35].

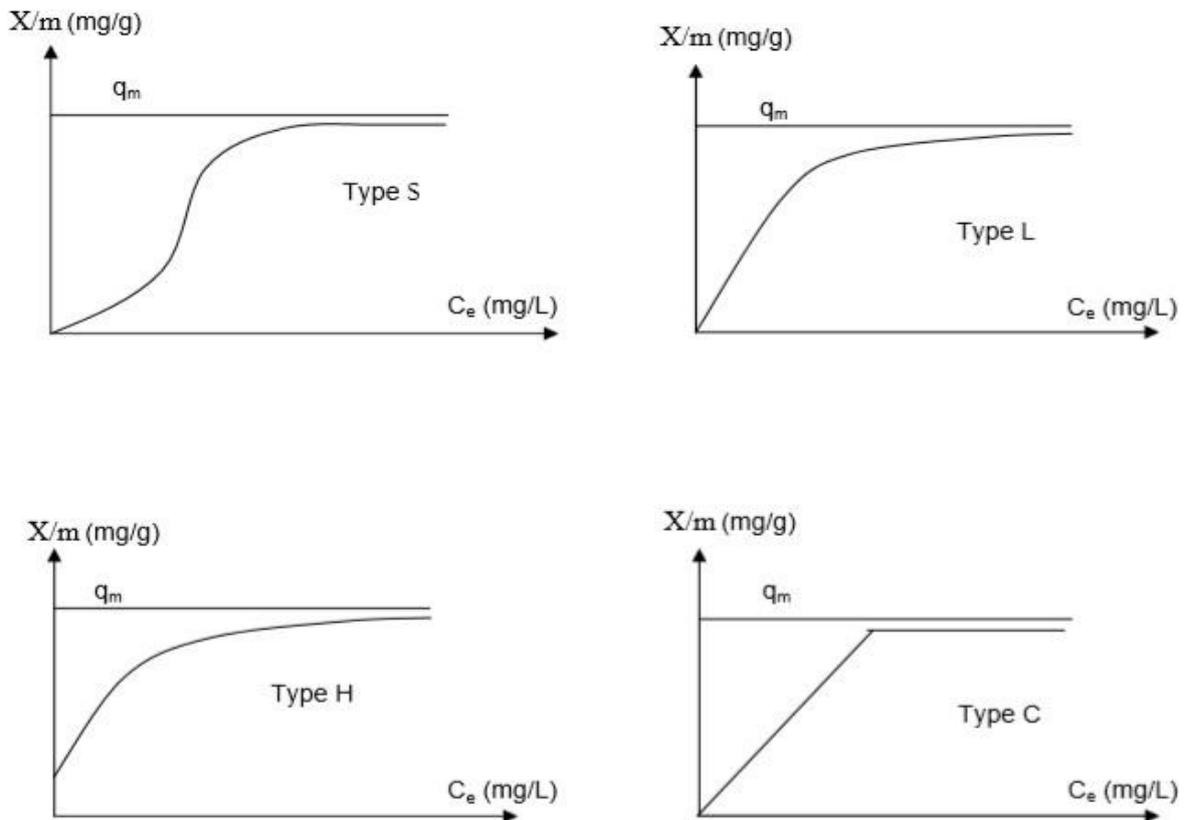


Figure I-3 : Classification des isothermes selon Giles et al. [30].

### I.7.2. Modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption, les plus utilisés sont :

### I.7.2.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce dernier a développé, pour l'adsorption en phase gazeuse, un modèle basé sur plusieurs hypothèses [36, 37] :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et est indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules).

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m k_L c_e}{(1 + k_L c_e)} \quad (I-1)$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$q_m$  : quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$k_L$ : constante de Langmuir, elle indique l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant ;

$C_e$ : concentration de l'adsorbât à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La linéarisation de l'équation de Langmuir (I-1) permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée ( $q_m$ ) et la constante  $k_L$  [38]. Cette linéarisation est donnée par la relation (I-2) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_m k_L c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I-2)$$

### I.7.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation ci-dessous [39, 40] :

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad (I-3)$$

Avec :

$K_f$  ( $\text{mg.g}^{-1}[(1/\text{mg})^{1/n}]$ ) et  $n$  sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbât, leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{ln}k_f + \frac{1}{n} \text{ln}(c_e) \quad (\text{I-4})$$

La constante  $n$  est généralement inférieure à 1 et l'adsorption est d'autant plus forte quand  $n$  est faible.

### I.8. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

#### I.8.1. Cinétique de pseudo premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre. L'équation différentielle du modèle s'exprime comme suit [41] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (\text{I-5})$$

Où :

$q_t$  : quantité de soluté adsorbé à un instant  $t$  (mg/g) ;

$k_1$  : constante de vitesse de premier ordre (min<sup>-1</sup>).

La valeur de  $q_t$  à l'instant  $t$  est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (c_0 - c_t) \times \frac{v}{m} \quad (\text{I-6})$$

Où :

$V$  : volume de la solution (L) ;

$m$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de la solution (mg.L<sup>-1</sup>) ;

$C_t$  : concentration résiduelle à l'instant  $t$  de la solution (mg.L<sup>-1</sup>).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour les durées de contact entre l'adsorbât-adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\text{ln}(q_e - q) = -k t + \text{ln}q_e \quad (\text{I-7})$$

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\text{ln}(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

#### I.8.2. Cinétique de pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [42] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (\text{I-8})$$

Où :

$k_2$  : la constante de vitesse de second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  et entre 0 et  $qt$  pour le temps de contact adsorbât-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 k_2} \quad (\text{I-9})$$

La droite obtenue en portant  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  permet de déterminer  $q_e$  et  $k_2$ .

### I.8.3. Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation de ce modèle est [42] :

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + \theta \quad (\text{I-10})$$

Où :

$k_d$  : constante de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

$\theta$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de  $(q_t)$  en fonction de  $(t^{1/2})$  permet de calculer la constante de diffusion  $kd$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

## I.9. Les plans d'expériences

### I.9. 1. Définition du plan d'expérience

La science de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une stratégie adaptée, précise et une mise en œuvre rigoureuse. C'est pourquoi on donne la terminologie appropriée [43, 44].

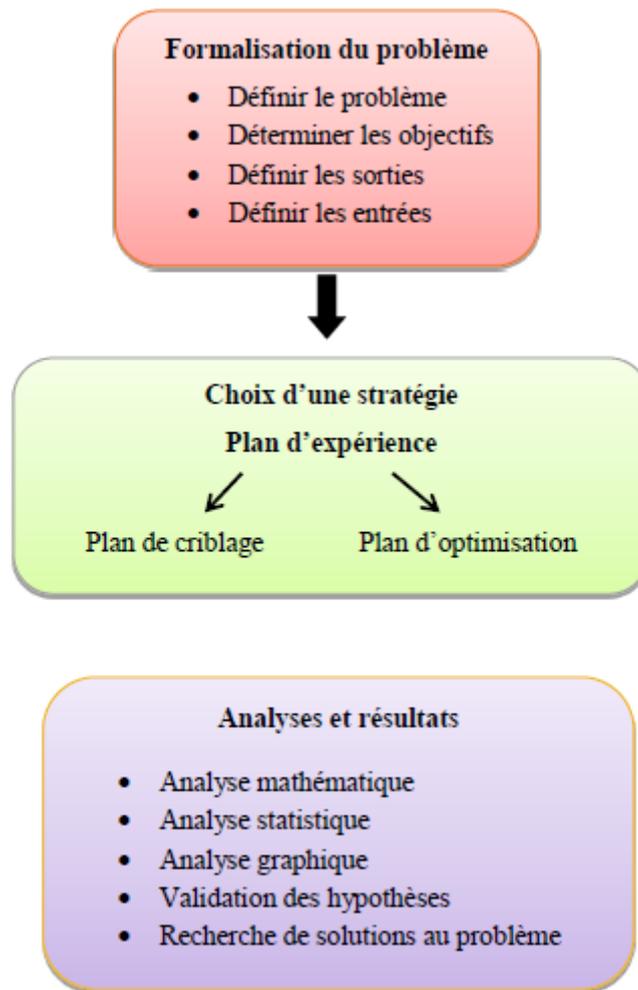


Figure I-4 : Mise en œuvre d'un plan d'expérience.

## I.9. 2.Terminologie

- **Facteur**

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle.

Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le Signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [45].

- **Réponses**

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [46].

- **Matrice d'expérience**

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de  $n$  lignes correspondant aux  $n$  expériences à réaliser et de  $k$  colonnes, correspondant aux  $k$  variables étudiées. L'élément  $X_{ij}$  de la matrice ainsi formé correspond à la valeur des niveaux que prend la  $j^{\text{ème}}$  variable à la  $i^{\text{ème}}$  expérience [45].

### I.9.3. Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet une meilleure compréhension de la structure du plan d'expérience et une interprétation plus précise des résultats. Lorsqu'il y a  $n$  éléments, il est nécessaire de penser dans des espaces à  $n$  dimensions. Pour clarifier les concepts, considérons deux éléments,  $x$  et  $y$ , avec deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan  $x$ - $y$ , qui contient toutes les valeurs possibles de  $x$  et  $y$ . Cependant, en général, un expérimentateur restreint les fluctuations des paramètres étudiés. Nous appelons domaine de recherche tous les endroits de la surface qui sont définis par les quantités faibles et élevées de chaque composant [46].

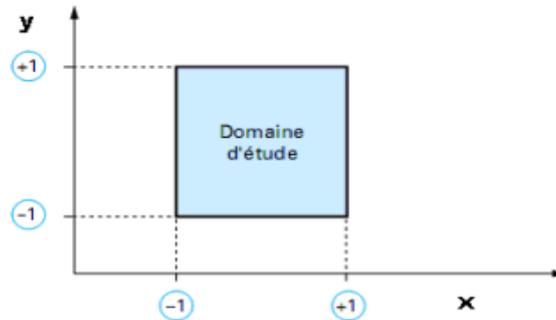


Figure I-5 : Définition du domaine d'étude.

#### I.9.3.1. Matrice d'expérience

La matrice d'expériences est un objet mathématique qui décrit l'ensemble des expériences à réaliser sous forme codée ou non codée. Il s'agit d'un tableau comportant  $n$  lignes représentant les  $n$  expériences à réaliser et  $k$  colonnes représentant les  $k$  variables examinées. Le membre  $X_{ij}$  de la matrice résultante correspond à la valeur des niveaux de la  $j^{\text{ème}}$  variable à la  $i^{\text{ème}}$  expérience. [47].

#### I.9.3.2. Effet d'un facteur

Comme le montre la figure 6, l'effet d'un facteur  $x$  est le changement de la réponse  $y$  lorsque  $x$  passe d'une valeur au niveau -1 à une valeur au niveau +1. (Figure 6).

Graphiquement, plus l'influence est importante, plus la pente est raide, et cela offre déjà des indicateurs.

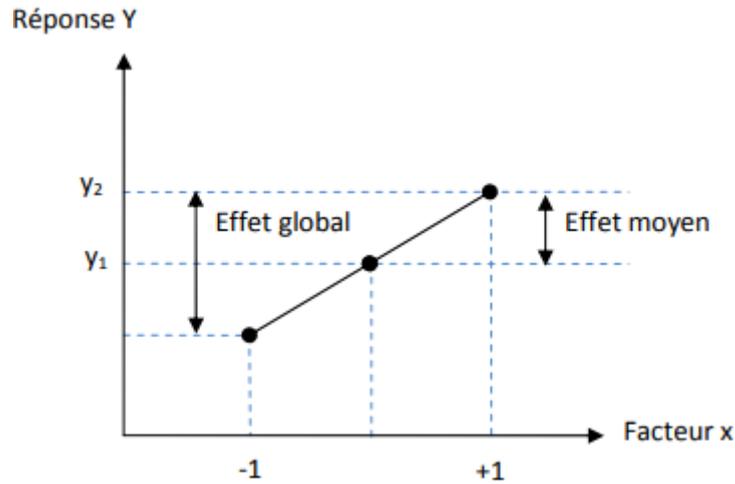


Figure I-6 : Illustration de l'effet d'un facteur

### I.9.3.3. Interaction

L'interaction signifie l'effet d'un facteur sur la valeur prise par un autre facteur. Le fait que les deux lignes ne soient pas parallèles permet de représenter cette interaction sur un diagramme (Figure I.7). Plus l'écart des lignes par rapport à la parallèle est important, plus le degré d'interaction est élevé [48].

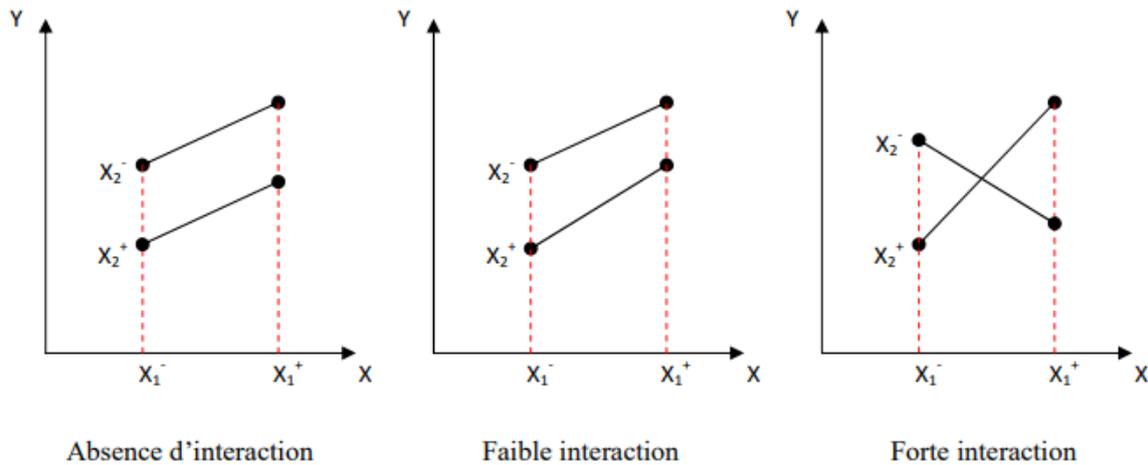


Figure I-7: Illustration d'une interaction.

### I.9.4. Modèle mathématique

Il s'agit d'une relation mathématique qui montre comment un changement dans un ou plusieurs facteurs entraîne un changement dans une réponse. L'objectif de la modélisation de la réponse à l'aide d'un modèle mathématique est de pouvoir calculer toutes les réponses dans

un domaine d'étude sans avoir à réaliser d'expériences. C'est ce qu'on appelle un modèle postulé ou a priori [49].

### I.9.5. Les plans de Plackett-Burman

R.L. Plackett et J.P. Burman ont fait part de leurs découvertes dans *Biometrika* en 1946. Ils décrivent comment construire des plans qui permettent l'examen d'un grand nombre de paramètres avec un petit nombre d'essais. Ils ont attribué deux niveaux à chaque composante et ont estimé que toutes les interactions entre les facteurs étaient insignifiantes par rapport aux effets principaux [50]. Le plan Plackett-Burman est basé sur la matrice d'Hadamard, qui possède les qualités indiquées ci-dessous [51].

- 1- Les composantes sont +1, -1 ;
- 2- Les matrices sont carrées et ont un nombre de rangées (ou de colonnes) égal à 2 ou à un multiple de 4 ;
- 3- ces matrices sont orthogonales, ce qui signifie que le produit scalaire de deux rangées (ou colonnes) est égal à zéro. L'inconvénient majeur des plans fractionnés est le défaut de l'hypothèse de linéarité des variables (la variation de la réponse est linéaire lorsque le facteur passe du niveau -1 au niveau +1).

### I.9.6. Les plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont simples à mettre en œuvre car tous les facteurs des variables codées [52] ont que trois niveaux : - 1, 0 et + 1. Les points expérimentaux sont situés au centre des arêtes du cube, de chaque côté (Figure I-8). Ce plan comprend douze essais qui peuvent être complétés par un (ou plusieurs) points expérimentaux.

Le tableau (I-6) présente ces douze essais sous forme de matrice avec un seul point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre.

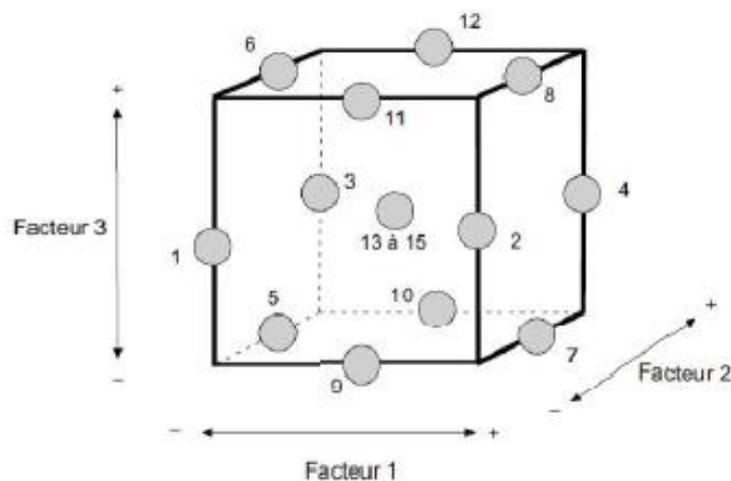


Figure I-8 : Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken à trois facteurs.

**Tableau I-6 : Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.**

N d'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	1	1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	-1	-1	0
5	1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	-1	0	-1
9	0	1	1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	-1	-1
13-15	0	0	0

### I.9.6.1. Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) est moins coûteux en termes de temps (moins d'essais) et de ressources à engager dans les tests. Le modèle BB interdit les traitements de test dans lesquels tous les composants sont simultanément réglés sur leur niveau haut ou bas. Par conséquent, la matrice de Box-Behnken élimine les combinaisons aux extrêmes du domaine de variation des facteurs où une réponse insatisfaisante (réponse élevée ou faible) est couramment observée. Cela peut s'avérer utile lorsque les points des coins du cube indiquent des combinaisons de niveaux de composants qui sont soit trop coûteuses, soit impossibles à tester en raison de restrictions de processus [53, 54].

La conception BB a plusieurs applications dans une variété de domaines scientifiques. Il a été utilisé pour améliorer de nombreux processus chimiques et physiques [55, 56] dans de nombreuses disciplines de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie, etc.). La conception BB est utilisée en microbiologie et en phytopathologie pour évaluer l'effet des conditions environnementales sur la prolifération des microorganismes agroalimentaires [56].

### I.9.6.2. Logiciels utilisés

Nous indiquons ci-dessous les principaux logiciels des plans d'expériences et les sites internet correspondants. Quelques-uns d'entre eux mettent à disposition des personnes intéressées des versions de démonstration et certains des versions complètes simplement limitées dans le temps.

Tableau I-7 : Principaux logiciels de plans d'expériences [57].

Logiciels Sites des logiciels	Logiciels Sites des logiciels
JMP	<a href="http://www.jmpdiscovery.com">http://www.jmpdiscovery.com</a>
Statistica	<a href="http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica">http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica</a>
Stagraphics	<a href="http://www.sigmaplus.fr">http://www.sigmaplus.fr</a>
Unscrambler	<a href="http://www.camo.no">http://www.camo.no</a>
Pirouette	<a href="http://www.infometrix.com">http://www.infometrix.com</a>
Modde	<a href="http://www.umetrics.com">http://www.umetrics.com</a>
Minitab	<a href="http://www.minitab.com">http://www.minitab.com</a>

### I.9.6.3. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures  $y_i$  du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en différentes composantes comme l'illustre la (Figure I.9) [58].

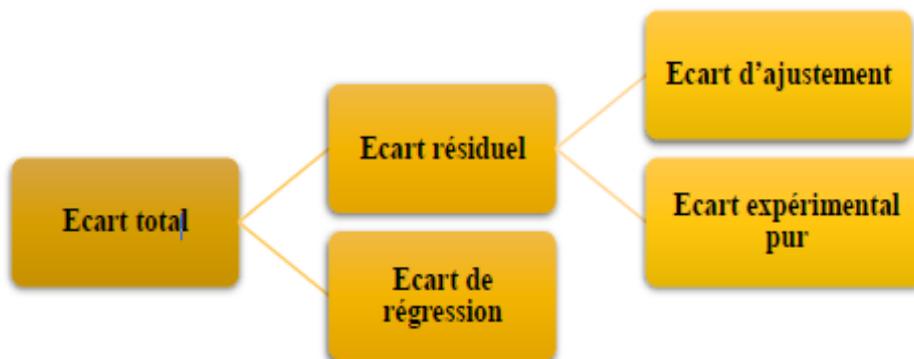


Figure I-9 : Différents écarts.

#### **I.9.6.4. Coefficients de détermination ( $R^2$ )**

On définit le coefficient de détermination  $R^2$  comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le  $R^2$  est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

#### **I.9.6.5. Diagramme des effets [59]**

Pour identifier les quelques facteurs "vitaux" ou les variables clés qui influencent la réponse et le diagramme de Pareto aident à identifier ces facteurs essentiels en comparant la valeur de ces effets et en évaluant leur signification statistique.

#### **I.9.6.6. Droite de Henry des effets [60]**

Dans la droite de Henry des effets, les points qui ne sont pas près de la ligne indiquent généralement des effets importants. Comparés à des effets de moindre importance, les effets importants ont une valeur plus élevée et sont plus éloignés de la ligne ajustée. Les effets de moindre importance ont une valeur peu élevée et sont centrés autour de zéro.

#### **I.9.6.7. Représentation graphique des effets [59]**

Les graphiques permettent de visualiser les effets principaux des facteurs et leurs interactions.

##### **I.9.6.7.1. Diagramme des effets principaux [60]**

Un effet principal se produit en cas de modification de la réponse des moyennes de niveaux d'un facteur. On peut utiliser les graphiques des effets principaux pour comparer la puissance relative des effets de différents facteurs.

##### **I.9.6.7.2. Diagramme des interactions [60]**

Un diagramme d'interaction montre l'impact exercé par la variation des valeurs d'un facteur sur un autre facteur. Il est utilisé en conjonction avec une analyse de la variance. Il est utile pour juger de la présence d'interactions entre facteurs. Une interaction se produit lorsque la variation de la réponse résulte de la variation d'un facteur d'un premier niveau à un second niveau diffère de la variation de la réponse résultante, de la variation d'un autre facteur, du même premier au même second niveau.

## **CONCLUSION**

Cette revue bibliographique montre que les colorants ne sont pas biodégradables et engendrent des pollutions persistantes. Les colorants occupaient une place très importante depuis quelques années ils étaient d'abord d'origine naturelle puis l'homme a appris à créer des colorants de synthèse.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des colorants présents dans les effluents industriels. Parmi toutes les méthodes employées, l'adsorption s'est avéré la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison du coût initial, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques.

L'approche par les plans d'expériences, consiste à organiser la démarche expérimentale et l'analyse décisionnelle en appliquant plusieurs outils et tests statistiques. L'utilisation et l'intérêt des plans d'expériences conduit à établir un plan comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Jaussaud. P, Histoire des colorants naturels, 3<sup>ième</sup> partie, les hommes de l'indigo, Actualités de la pharmacie, 314 (1993) 67.
- [2] Aumont, J. Introduction à la couleur : des discours aux images, Paris, Armand Colin, 1994. M. BRUSATIN, Histoire des couleurs, Paris, Flammarion, 1986.
- [3] Beerli, C. A. Poétique & société des couleurs: essai sur la vie des couleurs entre elles et dans l'histoire. 1993.
- [4] Fenton, Henry John Horstman. "LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron." Journal of the Chemical Society, Transactions 65 (1894): 899-910.
- [5] Bandara, J. et al. "Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents." Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry 99.1 (1996): 57-66.
- [6] Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat en géomatériaux, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [7] Ferkous, H. Elimination du colorant azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Thèse de doctorat en Génie des procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2016).
- [8] Benaïssa, A. "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de master en chimie. Université de Tlemcen. (2012).
- [9] Kebiche, O. Bouhidel, K. E. "Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar. Mémoire de magister. Université de Constantine. (2017).
- [10] Lederer, J. "Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears." Malone SA Edition (1986).
- [11] Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I "Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling." Journal of hazardous materials 159.2-3 (2008): 574-579.
- [12] Djelloul, L. SMAHI A., « Elimination d'un colorant (Vert Malachite) par une

argilepontée », Mémoire de Master en Chimie, Université Dr Moulay Tahar, Saïda, 2018.

[13] Arsalani, N, Bazazi, S, Abuali, M. A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 389 (2020) 112207.

[14] Chen, C. C., LU, C. S., CHUNG, Y. C., et al. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 141 (2007), 520-528.

[15] Papinutti, L. Nora, M., Flavia, F. "Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran–Fomes sclerodermeus." *Enzyme and microbial technology* 39.4 (2006): 848-853.

[16] Ahmad, R., Rajeev K. "Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste." *Journal of environmental management* 91.4 (2010): 1032-1038.

[17] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert\\_malachite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite) (**consulter le 25 mai 2023**).

[18] Commission des normes, de l'équité de la santé et de la sécurité du travail (CNESST).

[19] Guivarch, E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat en chimie. Université Marne-la-Vallée, (2004).

[20] [www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468/](http://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468/)

[21] Sun L.M., Meunier F., Baron G., Adsorption, Procédés et applications, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2731.

[22] Flora, S. "Wetterhahn." KE, Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, *Life Chem. Rep* 7 (1989): 169-244.

[23] Yahiaoui, N. Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Thèse magister. Tizi Ouzou, (2012).

[24] Rashid, M. A., Buckley, D. E., Robertson K. R. "Decontamination of textile wastewater by powdered activated carbon." *Geoderma* 8 (1992): 11-18.

[25] Samira, B. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Magister en Génie Industriel, Université M'hamed bougara, Boumerdès, (2009).

[26] Sato, T., d Richard, R. Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption. Marcel Dekker, New York, (1980).

- [27] Guibal, E. "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review." *Separation and purification technology* 38.1 (2004): 43-74.
- [28] Chiou, Cary T., Louis, J. Peters, Virgil H. Freed. "A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds." *Science* 206.4420 (1979): 831-832.
- [29] Bentahar, Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat en chimie. COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc), (2016).
- [30] Giles, C. H., Smith, D., A general treatment and classification of the solute adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, pp, (1974): 755-765.
- [31] Abouzaid, A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [32] Mead, J. A., "A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils." *Soil Research* 19.3 (1981): 333-342.
- [33] Akou, N., Aissani, F., Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la cote de Bejaia. Thèse de doctorat. Universié de bejaia, (2010).
- [34] Hannat, K., Belaid, T., Belaid, D., Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-3360. Thèse doctorat en génie des procédés. Université Abderrahmane Mira, (2017).
- [35] Chilla, L., Aitout, R., Yahiaoui, K., Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par des oxydes (CuO, NiO et CuNiO): application comme capteur pour la détermination de l'acide urique. Thèse doctorat. Universite de Bejaia, (2016).
- [36] Zarrouki, M. Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1990).
- [37] Lalaoui, F., Takorabet, L., Mokhtari, A., Rétenion de quelques métaux lourds sur une apatite modifiée par la magnétite. Thèse de doctorat. Universite de Bejaia, ( 2015).
- [38] Bouziane, N., Zertal, A., "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre." (2017).
- [39] Bencherai, H., Soualh, A., Ghania, B., Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs tio<sub>2</sub>/zéolithe. Thèse de doctorat. Universite de Bejaia, (2013).

- [40] Reungoat, J., Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2007).
- [41] Elabed, A., Ahmed President Saoiabi. "Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier: Application à l'élaboration du charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique." (2007).
- [42] Ziani, Y., Ikhlef, T., Akou, H., Influence du pH sur la modification de la bentonite de Maghnia et application pour l'élimination du colorant jaune viocryl. Mémoire master en génie chimique. Université de Bejaia. (2015).
- [43] Goupy, J., La méthode des plans d'expériences: optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats. Paris: Dunod, (1988).
- [44] Goupy, J., Creighton, L., Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom. Hachette, (2006).
- [45] Rousselle, J.J., Les contours actifs, une méthode de segmentation : application à l'imagerie médicale, Thèse de doctorat, Université François Rabelais, (2003).
- [46] Driesbeke, J.J., Fine J., Saporta G., Plans d'expériences: applications à l'entreprise, Paris, Technip, 509 p, (1997).
- [47] Rousselle, J.J., Les contours actifs, une méthode de segmentation: application à l'imagerie médicale. Thèse doctorat. Université Tours, (2003).
- [48] Engineering statistics handbook, Process Improvement, (Chapitre 5), (2006).  
<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm>
- [49] Goupy, J., Plans d'expériences. Ed. Techniques Ingénieur, (2006).
- [50] Goupy, J., "Etude comparative de divers plans d'expériences." Revue de statistique appliquée 38.4 (1990): 5-44.
- [51] Goupy, J., "Modélisation par les plans d'expériences." Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle R275 (2000): R275-1.
- [52] Nosrati, S., Jayakumar N. S., Hashim M. A. "Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology." Desalination 266.1-3 (2011): 286-290.
- [53] Yazici, E.Y., Deveci, H. A. C. I., "Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl solutions." Hydrometallurgy 139 (2013): 30-38.

- [54] Ferreira, Costa, S.L., al., "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods." *Analytica chimica acta* 597.2 (2007): 179-186.
- [55] Wang, J., al., "A comparison study on microwave-assisted extraction of *Artemisia sphaerocephala* polysaccharides with conventional method: Molecule structure and antioxidant activities evaluation." *International Journal of Biological Macromolecules* 45.5 (2009): 483-492.
- [56] Sautour, M., al., "The effects of temperature, water activity and pH on the growth of *Aeromonas hydrophila* and on its subsequent survival in microcosm water." *Journal of Applied Microbiology* 95.4 (2003): 807-813.
- [57] Goupy, J.L., *Pratiquer les plans d'expériences*. Dunod, (2005).
- [58] Angellier, H., *Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites*. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, (2005).
- [59] Picau, F., *Methodologie Experimentale : les plans d'expériences*, Cours de plan d'expérience IUT CHIMIE. 2<sup>ème</sup> année, (2001).
- [60] Bouziane, L., *Etude des effets des paramètres opératoires de l'élimination du cadmium et du zinc par la sciure de bois application du plan d'expériences de Plackette-Burmane*. Thèse doctorat en génie des procédés. Université Badji Mokhtar-Annaba, (2008).

## **INTRODUCTION**

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde pour l'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux (principaux adsorbants utilisés) sont relativement chers, les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, ayant une efficacité comparable à celles des charbons. Ces dernières années, les déchets agricoles bruts tels que les feuilles, les fibres, les fruits, les graines, les pelures et les déchets des industries forestières comme la sciure, l'écorce, etc. ...ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents colorés [1].

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'élimination d'un colorant triphénylméthane (vert de malachite) présent dans l'eau par un biosorption (les coques de grains de tournesol). L'influence des principaux paramètres opératoires, tels que : la vitesse d'agitation, le temps de contact, la température et la salinité du milieu, ...etc. sur les cinétiques de sorption du vert de malachite (VM) a été examiné.

De plus, les modèles cinétiques de Lagergren, Blanchard et Wiber et Morris ont été appliqués aux résultats expérimentaux.

Et enfin, nous avons établi la méthodologie de surface de réponse selon le plan Box-Behnken afin de réduire le nombre d'essais et de trouver les conditions optimales des facteurs étudiés comme : le pH, la concentration du colorant et la dose de biosorbant.

### **II.1. Généralités sur les tournesols**

#### **II.1.1. Son origine**

Le nom scientifique du tournesol, *Helianthus annuus* Linnaeus, fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée, le capitule. Il provient des mots grecs *Helios* et *Anthos* qui signifient respectivement « soleil » et « fleur ». Le tournesol est donc en quelque sorte la « fleur du soleil » (sunflower en langue anglaise). L'appellation française provient quant à elle de la tendance de la plante à se tourner vers le soleil pendant la journée [2].

C'est une plante originaire d'Amérique (Figure II-1). On a cru qu'elle venait initialement de l'Ouest de l'Amérique du Nord (ouest du Canada et des États-Unis, centre et sud des États-Unis, nord du Mexique), mais la découverte en 2010 d'empreintes fossilisées de fleurs semblables à des astéracées, plus anciennes car datées d'environ 50 millions d'années, au nord-ouest de la Patagonie, a remis cette origine en question [3].



*Figure II-1 : Les tournesols.*

### **II.1.2. Préparation du biosorbant**

Les coques des grains de tournesol sont lavées dans l'objectif d'éliminer les poussières et les salissures. Ensuite, elles sont séchées à l'air libre quel que jour puis broyées et tamisées pour obtenir une granulométrie supérieure à 2 mm. Ensuite, elles sont lavées à nouveau à plusieurs reprises avec de l'eau distillée par agitation continue (300 tr/min) jusqu'à la disparition totale de la couleur jaunâtre. Puis, elles sont séchées dans une étuve à une température de 50 °C jusqu'à poids constant. Finalement, le biosorbant est stocké dans une boîte en verre jusqu'à l'utilisation Figure II-2.



*Figure II-2 : Etat des coques de grains de tournesol après la préparation.*

## **II.2. Matériel et réactifs**

### **II.2.1. Réactifs**

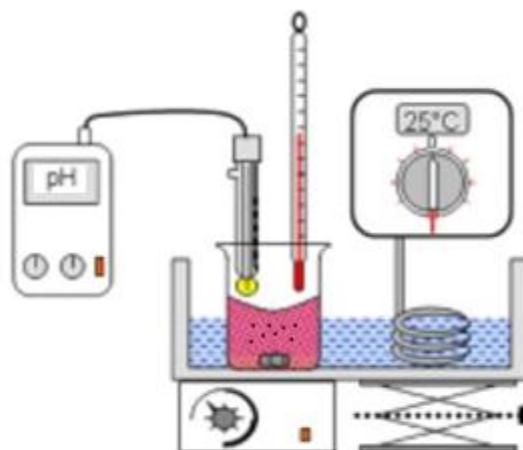
Dans ce travail, la préparation de toutes les solutions est réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés sont utilisés sans aucune purification.

- Vert de malachite (formule moléculaire :  $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$  ; poids moléculaire : 927,02g/mol) : produit de BIOCHEM Chemopharma.
- Acide sulfurique (pureté : 98% ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) : produit de EDEN LABO.
- Chlorure de sodium (pureté : 99,5% ; formule moléculaire :  $NaCl$  ; poids moléculaire : 58.44g/mol) : produit de BIOCHEM Chemopharma.
- Hydroxyde de sodium (pureté : 99%, formule chimique :  $NaOH$ , poids moléculaire : 40 g/mol) produit de VWR CHEMICALS.
- Bromure de potassium (pureté : 99,5% ; formule moléculaire :  $KBr$  ; poids moléculaire : 119,01 g/mol) : produit de VWR CHEMICALS.
- Sulfate de sodium (pureté : 99,5% ; formule moléculaire :  $Na_2SO_4$ ; poids moléculaire : 142,04 g/mol) produit de Fluka.

### **II.2.2. Appareillage**

L'étude de la cinétique de sorption du vert de malachite par les coques des grains de tournesol est réalisée dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté (réacteur batch), présenté sur la Figure II-3. Le dispositif expérimental est constitué de :

- Un réacteur agité thermostaté de 600 mL de capacité.
- Un thermostat pour maintenir la température du bain constante.
- Un agitateur magnétique.
- Un pH-mètre pour ajuster le pH du milieu.
- Thermomètre en mercure pour vérifier la température.
- Une pipette pour prélever des échantillons de la solution.



**Figure II-3** : Schéma du montage expérimental de la biosorption du VM par les grains de tournesol.

### II.3. Méthode analytique :

#### II.3.1 Dosage du colorant :

Pour réaliser les différentes expériences de procédé d'adsorption, nous avons préparé la solution mère du vert de malachite d'un volume de 500 mL à une concentration de 200mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 0,1g de colorant (VM) dans 500 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

Les solutions aqueuses du vert de malachite de concentration connus ont été préparées par dissolution de quantités bien déterminées dans l'eau distillée. Afin de déterminer la longueur d'onde maximale du VM, un balayage spectral à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible a été effectué entre 200 et 750 nm. Le spectre UV-visible d'une solution aqueuse du vert de malachite est présenté sur la Figure II-4.

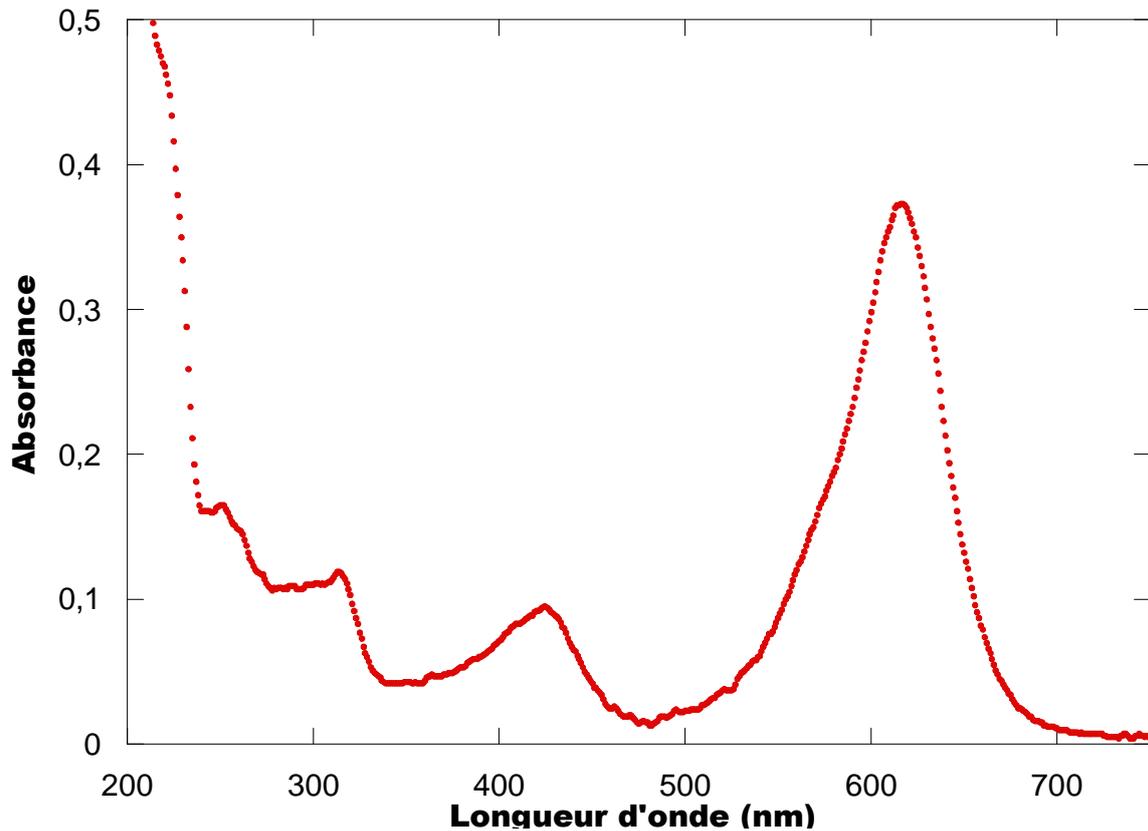
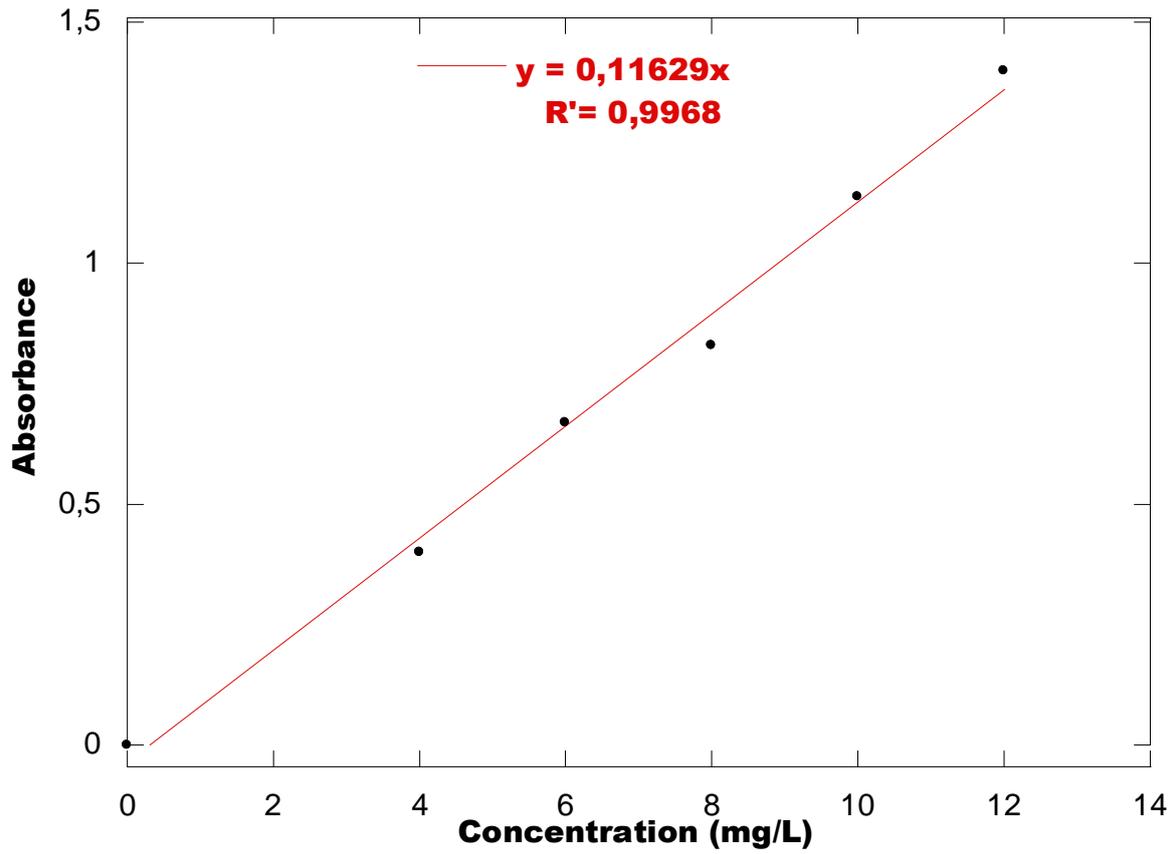


Figure II-4 : Spectre d'absorption UV-visible du VM en solution aqueuse.

Le vert de malachite a été dosé à 618 nm. Les solutions étalons considérées sont: 4, 6, 8, 10, 12 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est montré sur la Figure II-5. L'évolution de la densité optique est linéaire, avec un coefficient de détermination,  $R^2$  est égal à 0,9968.



*Figure II-5 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite en phase aqueuse.*

La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées du vert de malachite sur la base de la longueur d'onde mentionnée, indique la linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par spectrophotomètre en appliquant la loi de Beer-Lambert.

L'équation (II-1) a été utilisée pour déterminer le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite :

$$R\% = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

Où :

R% : pourcentage d'enlèvement(%) du vert de malachite.

C<sub>f</sub>: Concentration finale du colorant en mg/L.

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du colorant en mg/L.

## II.4. Caractérisations des grains de tournesol

### II.4.1. pH-mètre

L'évolution du pH d'une suspension de 0,1g des grains de tournesols dans 100mL d'eau distillée est présentée sur la Figure II-6. La suspension des grains de tournesol à un caractère basique capable d'élever la valeur du pH de l'eau distillée de 6,37 à 7,17. Cette légère variation du pH est probablement due à la sorption des ions H<sup>+</sup>.

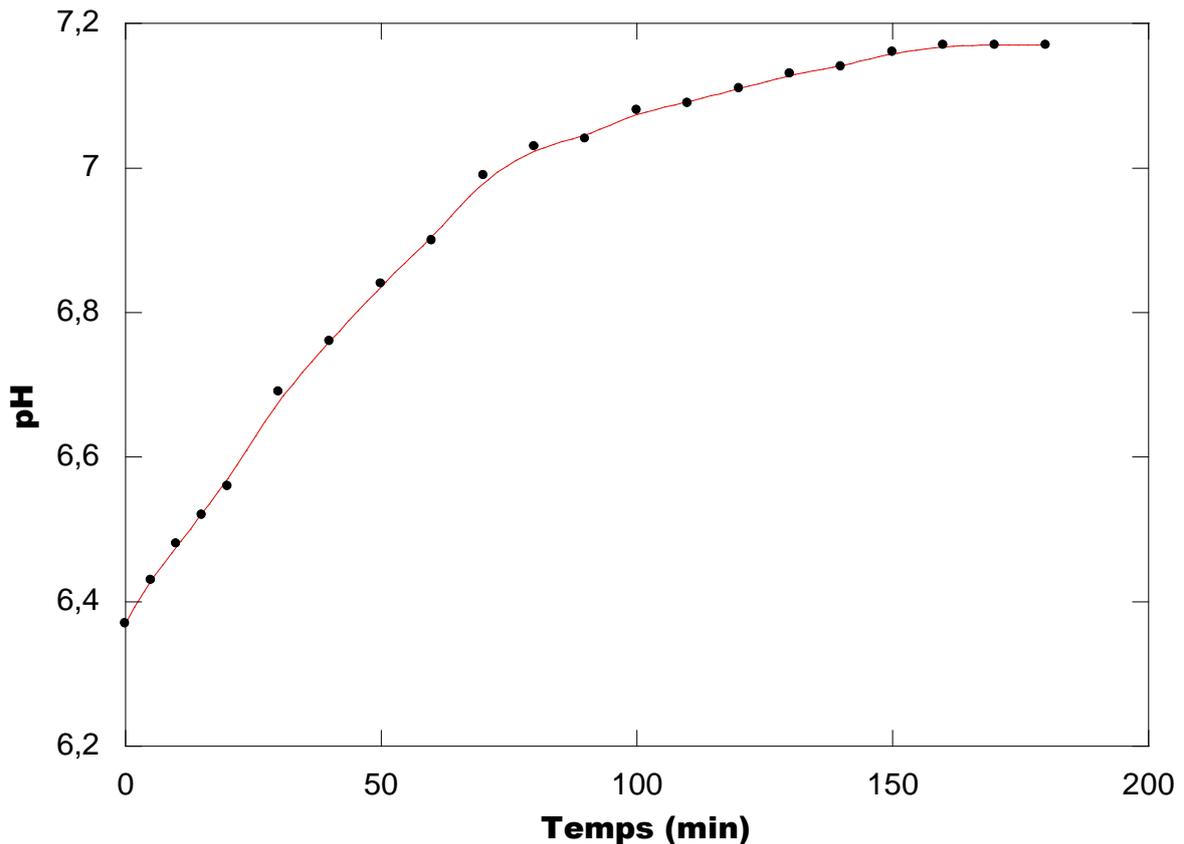


Figure II-6 : Evolution du pH d'une suspension des coques de grains de tournesol dans l'eau distillée.

#### II.4.2. Conductivité

L'évolution de la conductivité de suspension des grains de tournesol dans l'eau distillée est présentée sur la Figure II-7. Cette Figure montre que la cinétique de relargage des ions est rapide ou la conductivité électrique se stabilise après 180 min à une valeur de 8,2 $\mu$ S/cm.

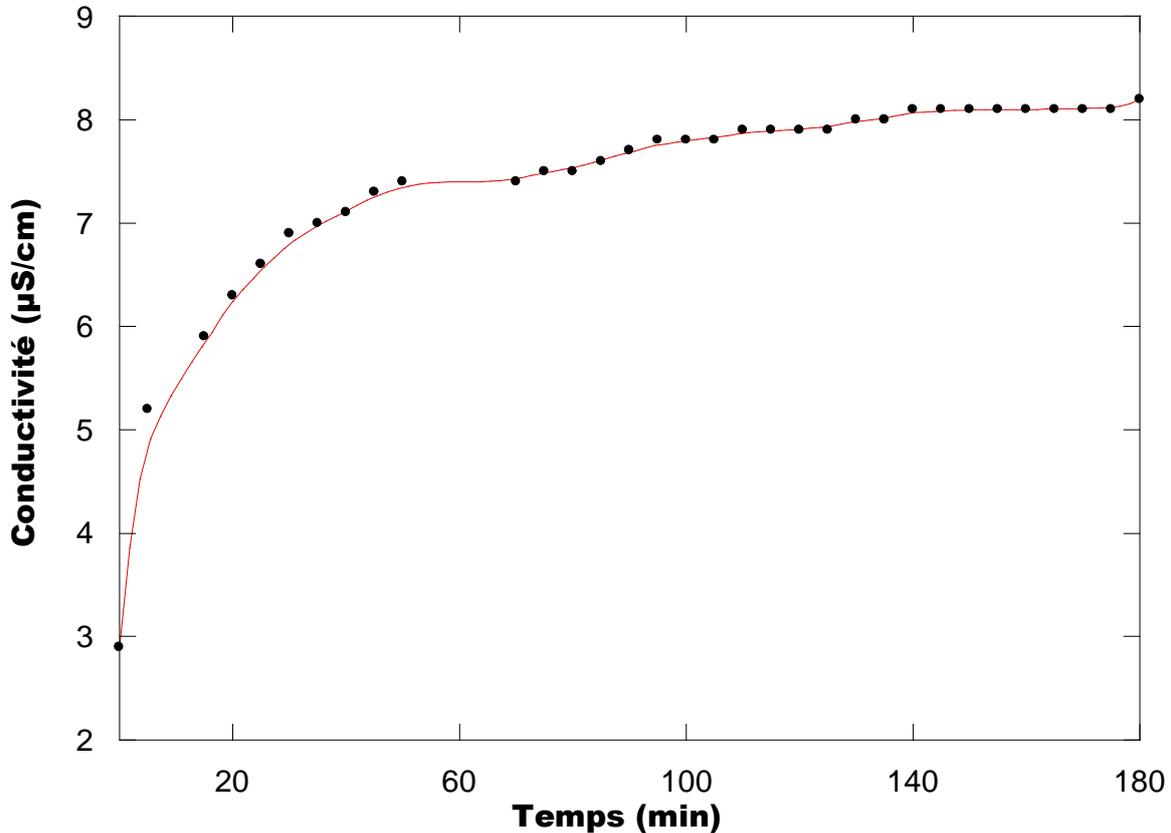


Figure II-7 : Evolution de la conductivité d'une suspension des coques de grains de tournesol dans l'eau distillée.

#### II.4.3 Détermination du point de charge zéro (PZC)

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de grain de tournesol est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les adsorbants en adsorption en phase liquide).

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le  $\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH}$ , la surface d'adsorbant est chargée positivement, et lorsque  $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$ , la surface d'adsorbant est chargée négativement [4].

La détermination du PZC est effectuée en mettant en contact 0,1g de grain de tournesol avec 10 mL d'eau distillée préalablement dégazée afin d'éliminer le CO<sub>2</sub> libre. Le mélange est mis sous agitation pendant 48 h à une température de 25 °C. Le pH de la solution est mesuré et cette valeur correspond au point de charge zéro.

Le point de charge zéro des grains de tournesol utilisé dans ce travail est de 7,8. Cette méthode de détermination a été employée avec satisfaction par Leon y Leon et Radovic [5] et Moreno-castilla et al [6].

## II.5. Adsorption du vert de malachite par les grains de tournesol

### II.5.1. Etudes de l'influence des paramètres opératoires

#### II.5.1.1. Effet de dévers bisorbants

Afin de réaliser une comparaison des pourcentages d'enlèvements du vert de malachite à une concentration de 10 mg/L et volume de 200 mL par divers sorbants tels que : les coques des grains de tournesol(GT), les tiges de dattes (TD), les noyaux de nèfles du Japon (NN) et les épiluchures d'oranges (EO), des expériences de sorption ont été effectuées sous une vitesse d'agitation de 300 tr/min, en introduisant une masse de 0,8 g dans chaque réacteur. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-8.

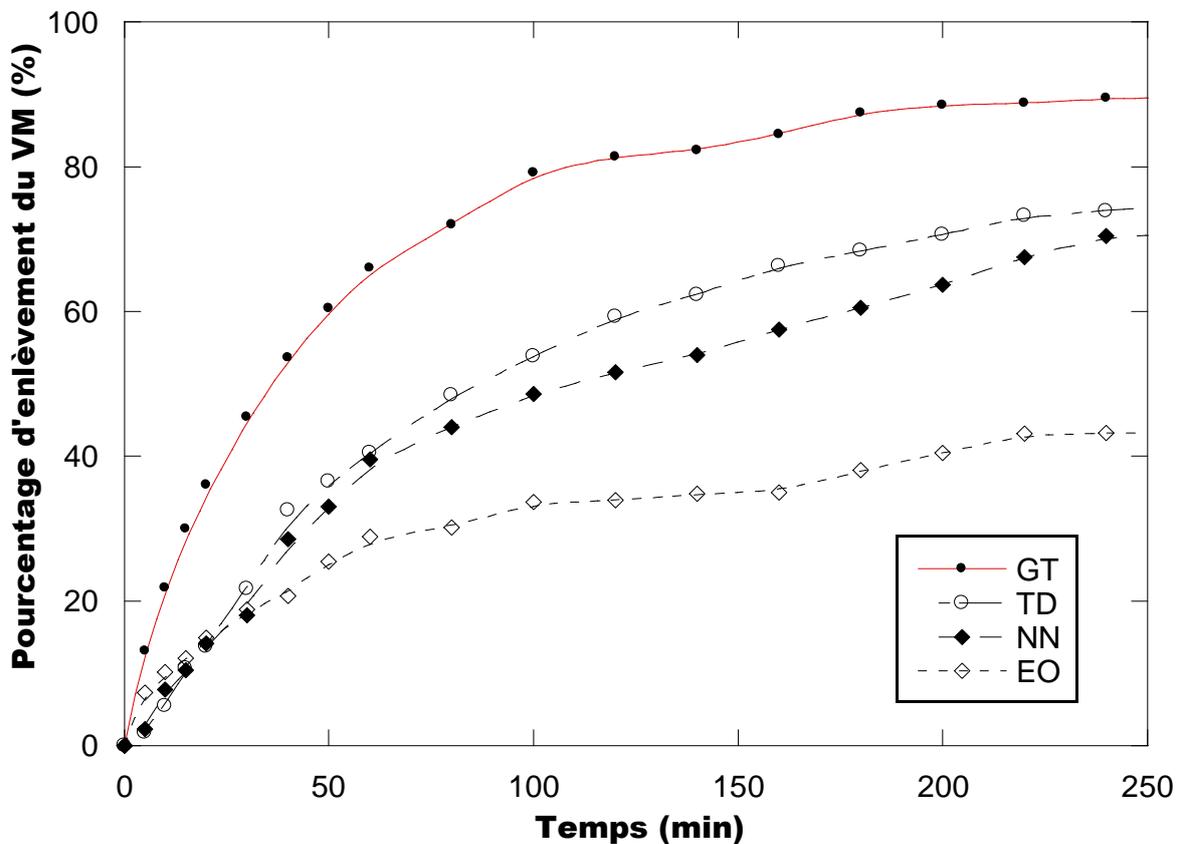


Figure II-8 : Comparaison des cinétiques de sorption du vert de malachite en fonction du temps (Conditions : [VM] = 10 mg/L, V=200mL, m=0,8 g, V<sub>ag</sub> = 300 tr/min, T = 25±2°C).

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite par les grains de tournesol (89,47 %) est le meilleur par rapport à ce qui a été trouvés en présence des tiges de dattes (75 %), des noyaux de nèfles (70,58 %) et des épiluchures d'oranges (43,38 %) après 240 minutes de traitement. Dans ce cas, les coques des grains de tournesol ont été choisies comme biosorbant model pour réaliser toutes les expériences de ce travail.

### II.5.1.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. Elle a pour but d'homogénéiser la suspension et d'accélérer la diffusion des particules de la solution vers la phase solide. L'influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de sorption du VM à 10 mg/L par les coques de grains de tournesol a été effectuée entre de 0 à 600 tr/min, en gardant les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous (II-9).

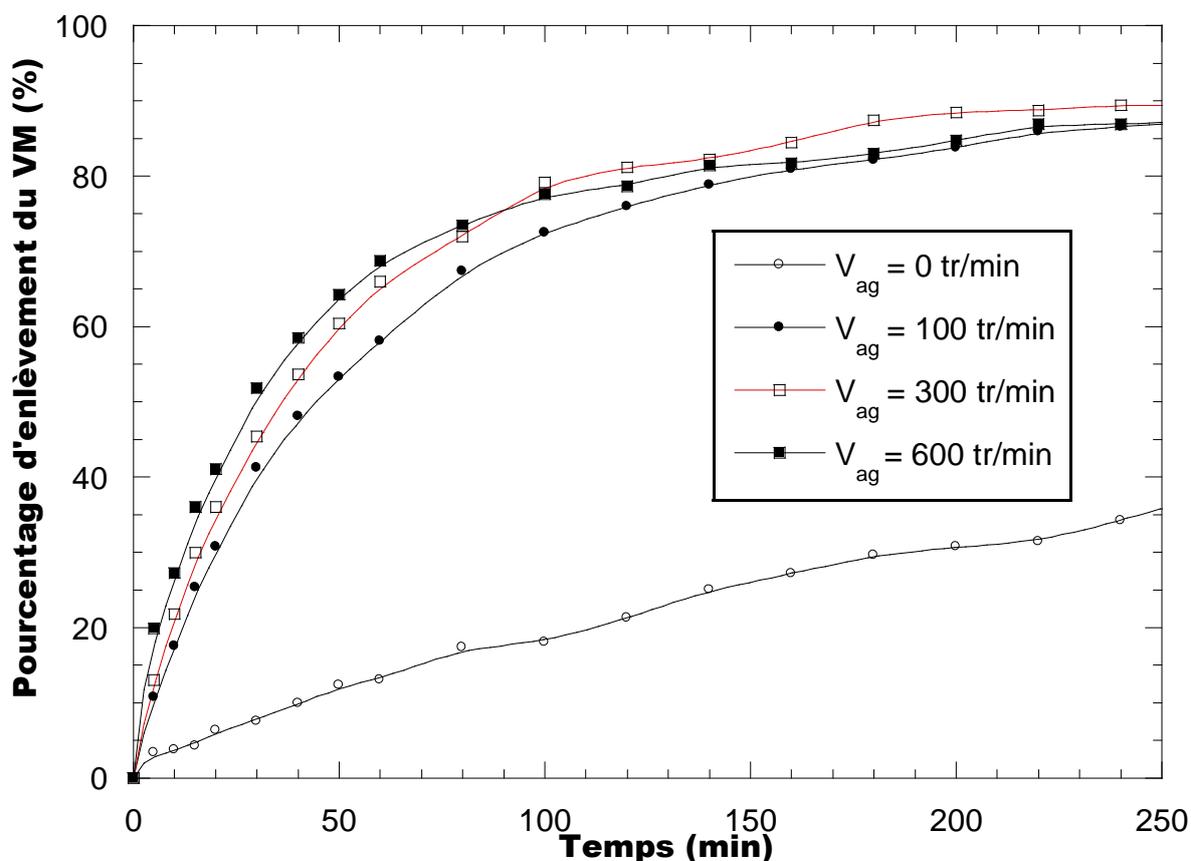


Figure II-9 : Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite à différentes vitesse d'agitation en fonction du temps (Conditions : [VM] = 10 mg/L, V=200mL, m=0,8 g, T = 25±2°C).

La Figure II-9 montre que l'augmentation de la vitesse d'agitation (de 0 à 300 tr/min) s'accompagne d'une augmentation du pourcentage de sorption (de 37, % à 89,6%), respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution de l'épaisseur du film liquide à l'interface solide-liquide (couche limite qui entoure les particules et qui constitue une résistance au transfert de matière), ce qui facilite le transfert du soluté de la solution vers le biosorbant.

A 600 tr/min, la différence entre les pourcentages sorbés reste insignifiante. Dans ce cas, il est impossible de réduire la couche limite donc il n'y aura pas d'amélioration du transfert de matière pour des vitesses d'agitation supérieures à 300 tr/min.

### II.5.1.3. Temps de contact

La Figure II-10 représentant l'évolution de la quantité adsorbée du colorant VM par 0,8g de coque des grains de tournesol en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (6, 8, 10, 12 mg/L) en colorant.

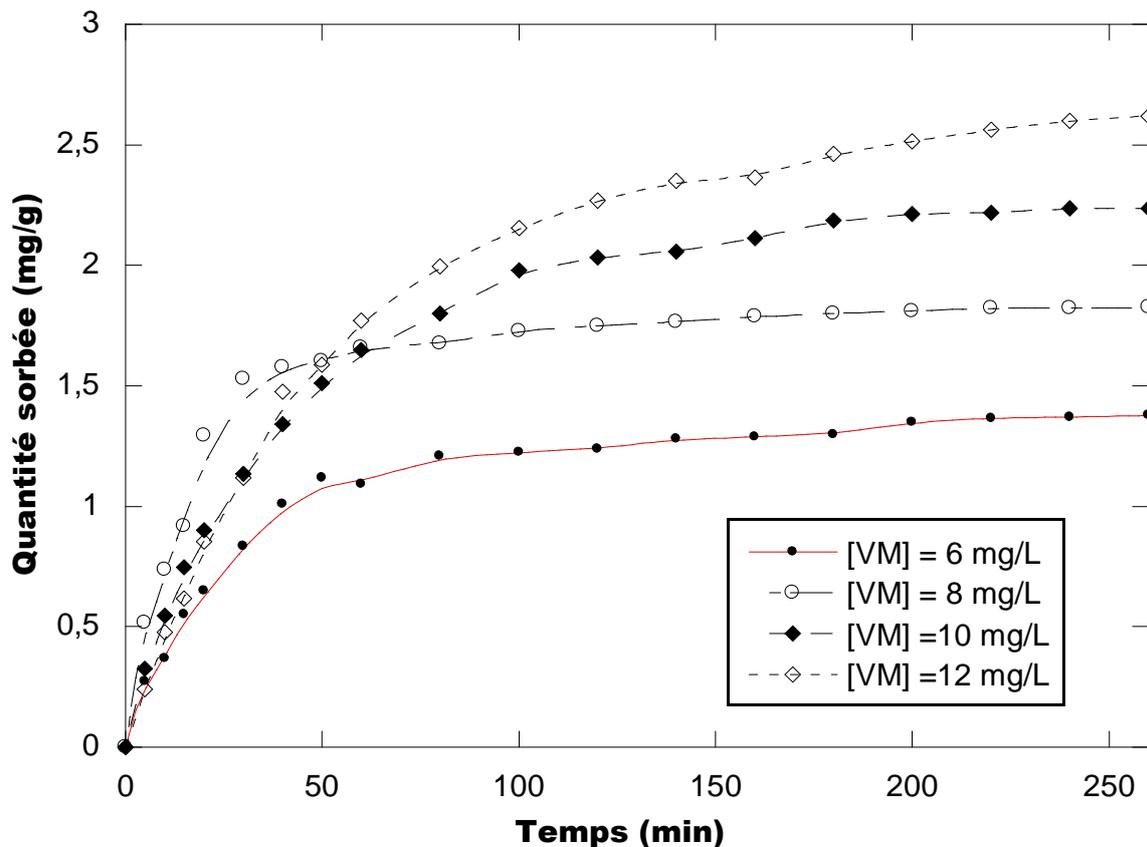


Figure II-10 : Effet de la concentration initiale du vert de malachite par les coques des grains de tournesol (Conditions :  $V=200\text{mL}$ ,  $m=0,8\text{ g}$ ,  $V_{ag} = 300\text{ tr/min}$ ,  $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ ).

On remarque d'après ces résultats, que la vitesse de sorption du vert de malachite par les GT est comme suivante : rapide au début, lente au milieu et stable vers la fin.

L'augmentation rapide de la capacité d'enlèvement du colorant à lieu en premières minutes (20 min), ceci est due à la sorption du VM à la surface des particules des grains de tournesol. Cette première phase constitue l'essentiel du phénomène d'adsorption car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration résiduelle en colorant.

Dans la seconde étape, l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbât au sein des micropores de l'adsorbant. On observe ainsi une seconde phase plus lente qui peut durer de 20 à 140 minutes selon la concentration initiale en colorant.

Après cette phase on observe un palier de saturation au-delà de 140 min. Généralement, l'ensemble de ces résultats nous a révélé que l'équilibre s'établit au bout de 140, 160, 200 et 240 minutes respectivement pour des solutions du VM de 6, 8, 10 et 12mg/L.

**Tableau II-1 :** Temps et capacité de sorption à l'équilibre pour différentes concentrations initiales du vert de malachite.

<b>C<sub>0</sub> en (mg/L)</b>	6	8	10	12
<b>t<sub>e</sub> en (min)</b>	140	160	200	240
<b>Q<sub>e</sub> en (mg/g)</b>	1,27934622	1,78823529	2,21279373	2,60042735

D'après les résultats de ce tableau, on conclut que l'augmentation de la concentration initiale du soluté entraîne une augmentation de la force motrice facilitant le passage des molécules du soluté dans les pores les plus profonds, ce qui engendre une amélioration la quantité sorbée.

#### **II.5.1.4. Effet de la température**

L'un des paramètres les plus importants qui affecte la capacité d'adsorption est la température de la solution. Dans le but de déterminer l'effet de la température sur la sorption du vert de malachite (10 mg/L), les conditions opératoires ont été fixées comme précédemment et la température est variée de 15 à 45 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-11.

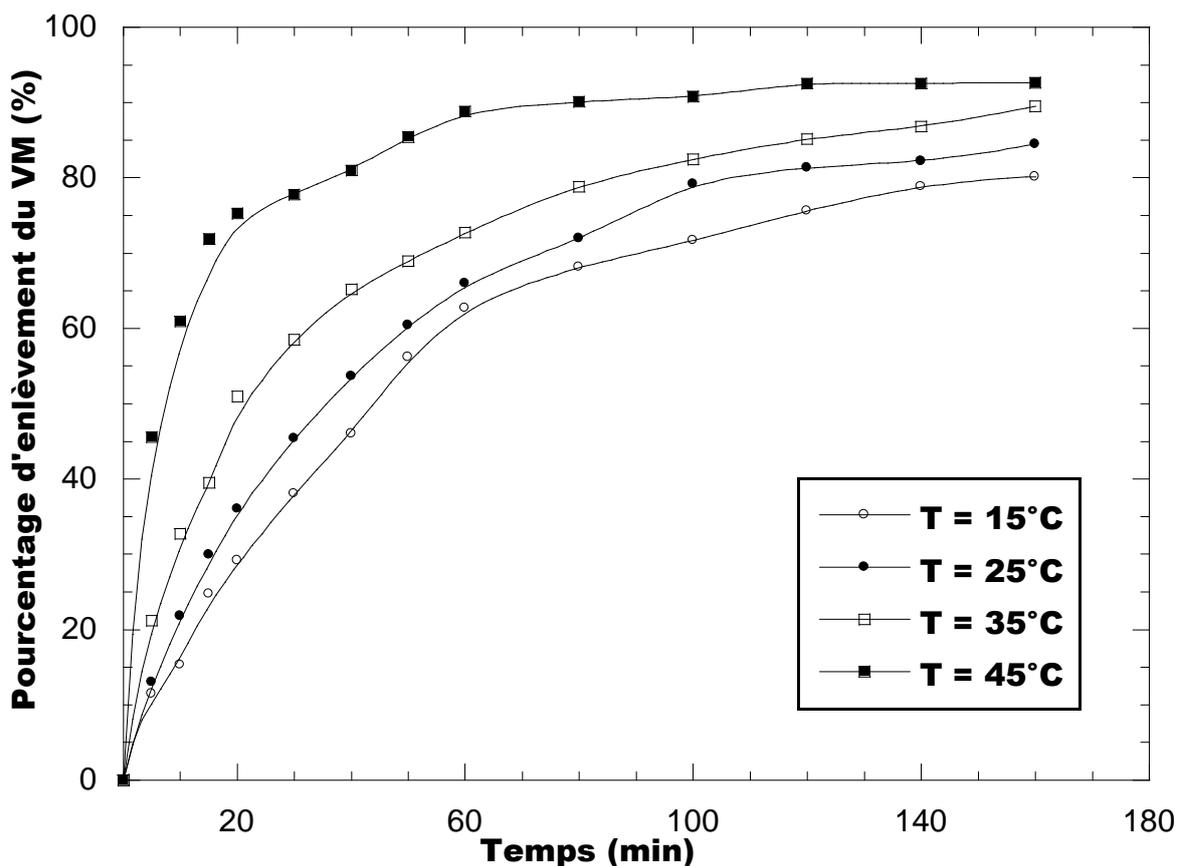


Figure II-11 : Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite à différentes températures en fonction du temps (Conditions :  $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $V=200\text{mL}$ ,  $m=0,8 \text{ g}$ ,  $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ ).

On peut constater que le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite augmente avec l'augmentation de la température. L'élévation de cette dernière de 15 à 45°C entraîne une augmentation du pourcentage de sorption de 80,17 jusqu'à 92,64 %, respectivement. Ceci peut être expliqué par la diminution de la viscosité de la solution, ce qui peut également modifier la capacité de sorption.

On peut conclure que la sorption du vert de malachite est favorisée par les hautes températures, ce qui montre globalement que le mécanisme de sorption est endothermique.

#### II.5.1.5. Effet de la force ionique

L'influence de la salinité du milieu (force ionique) sur la sorption du vert de malachite (10 mg/L) par les grains de tournesol (0,8 g) a été étudiée en présence de 0,2 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de NaCl et de KBr dans un volume de 200 mL. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure II-12.

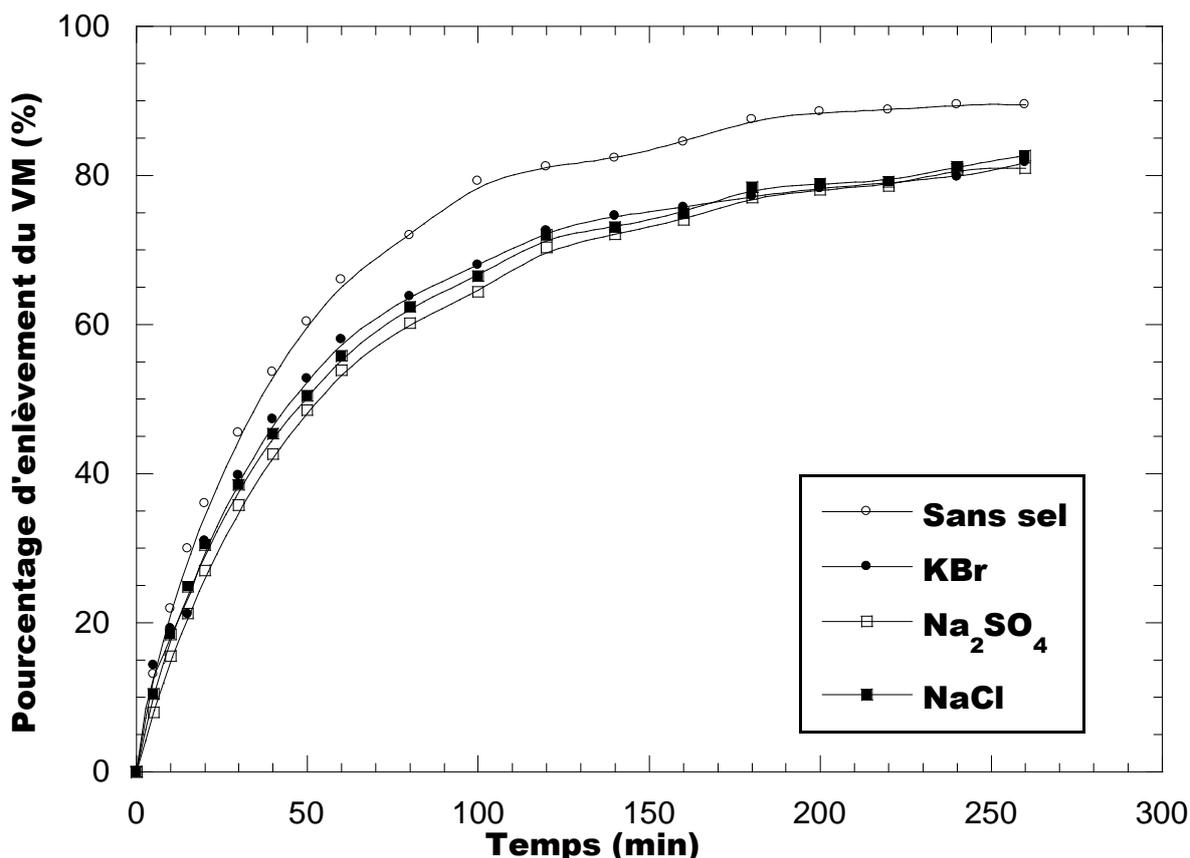


Figure II-12: Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite en absence et présence de différents sels en fonction du temps (Conditions :  $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $V=200\text{mL}$ ,  $m=0,8 \text{ g}$ ,  $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ ,  $T=25\pm 2^\circ\text{C}$ ).

Cette figure présente l'effet de la salinité sur la sorption du VM par les coques de grains de tournesol. A partir de ces résultats, on remarque que la salinité du milieu a un effet négatif sur la sorption du VM et que le pourcentage d'enlèvement du colorant a diminué en présence des trois sels étudiés.

Cette inhibition peut être expliquée par la compétition entre les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et les ions du vert de malachite pour occuper les sites de sorption. De plus, les sels ajoutés forment des écrans qui bloquent les interactions électrostatiques entre le sorbant et le sorbat, ce qui engendre une réduction de la quantité sorbée.

#### II.5.1.6. Effet de la granulométrie

L'influence de la granulométrie sur la sorption du vert de malachite ( $10 \text{ mg/L}$ ) par les grains de tournesol ( $0,8 \text{ g}$ ) à différentes granulométries ( $1; 2 \text{ et } 3\text{mm}$ ) dans un volume de  $200\text{ml}$ . Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure II-13.

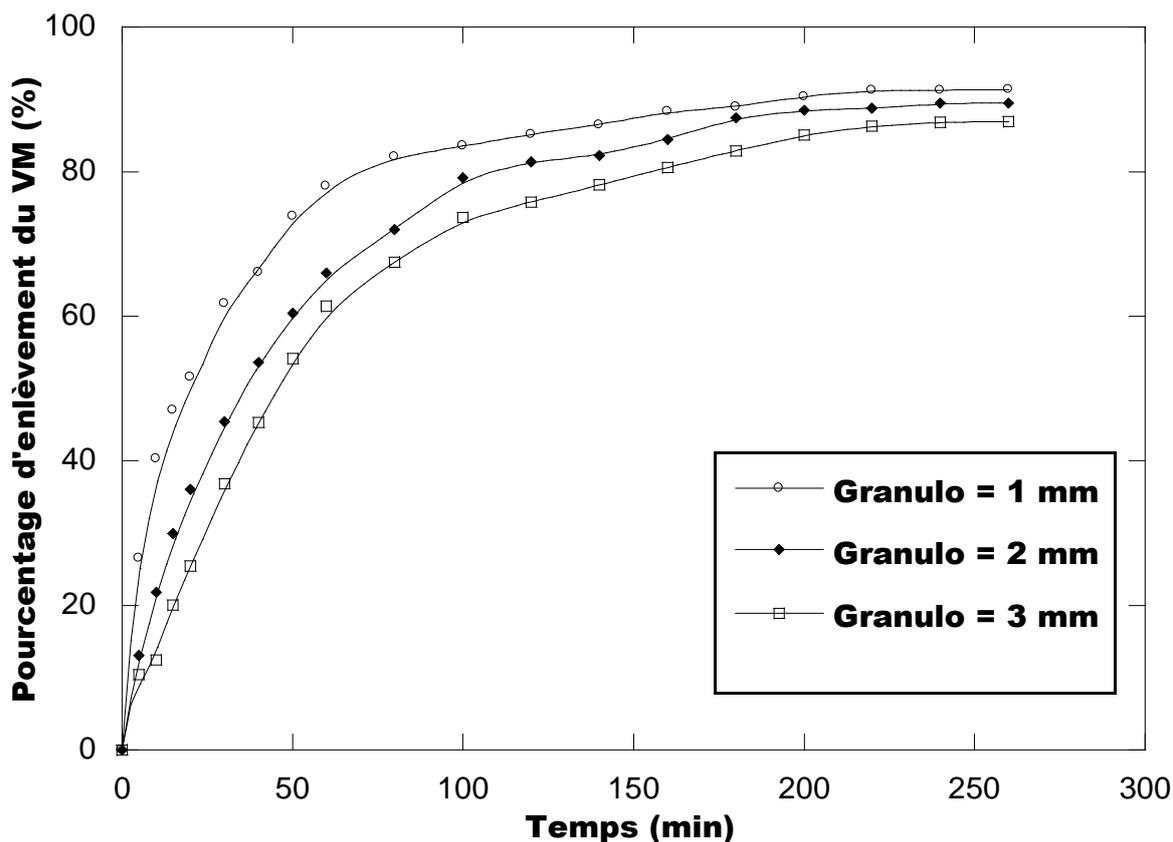


Figure II-13 : Pourcentage d'enlèvement du vert de malachite à différentes granulométrie en fonction du temps (Conditions :  $[VM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $V=200\text{mL}$ ,  $m=0,8 \text{ g}$ ,  $V_{ag} = 300 \text{ tr/min}$ ).

On peut observer que lorsque la taille des particules des coques de grains de tournesol augmente, le pourcentage d'élimination du colorant diminue également de 91,48% jusqu'à 85,08%. Ceci est dû à une surface plus grande associée à des particules plus petites. Pour des particules plus grandes, la résistance à la diffusion au transfert de masse est plus élevée et la plus grande partie de la surface interne de la particule peut ne pas être utilisée pour l'adsorption et par conséquent la quantité de colorant adsorbé est faible. Par contre les particules de petites tailles ont plus de surface et l'accès aux pores des particules est plus facile lorsque leur taille est faible.

Pour la biosorption du vert de malachite par les épiluchures des pommes de terre [7] et le bleu de méthylène par les coquilles de noisette [8], les résultats obtenus montrent également que la quantité sorbée augmente avec la diminution de la taille des particules.

**II.5.2. Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [9]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [10].

**II.5.2.1. Pseudo premier ordre**

Les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption du vert de malachite par les coques de gains de tournesol pour différentes concentrations initiales du colorant sont modélisés par l'équation de Lagergren [11] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \tag{II-2}$$

L'intégration de l'équation II-3 pour les conditions aux limites,  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$ , donne :

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln q_e \tag{II-3}$$

Avec :

$q$  : quantité sorbée à l'instant  $t$  (mg/g),

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

$t$  : temps (min),

$k_1$  : constante de vitesse de sorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln (q_e - q)$  en fonction du temps, nous devons obtenir une droite de pente ( $-k_1$ ) et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln q_e$ .

La modélisation des cinétiques de sorption du vert de malachite par les grains de tournesol à l'aide de Lagergren pour différentes concentrations initiales est présentée sur la Figure II-14. Le tableau II-2 regroupe les résultats de cette modélisation.

**Tableau II-2 :** Valeur des constantes de vitesse de sorption de pseudo-premier ordre et coefficients de détermination pour différentes concentration initiales.

$C_0$ (mg/L)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ théor (mg/g)	$q_e$ exp(mg/g)	$R^2$
<b>6</b>	0,045919	1,33642749	1,33636364	1
<b>8</b>	0,051643	1,78068834	2,21932115	0,98617
<b>10</b>	0,02374	2,14920928	2,56196581	0,99585
<b>12</b>	0,020879	2,5932191	1,82588235	0,99638

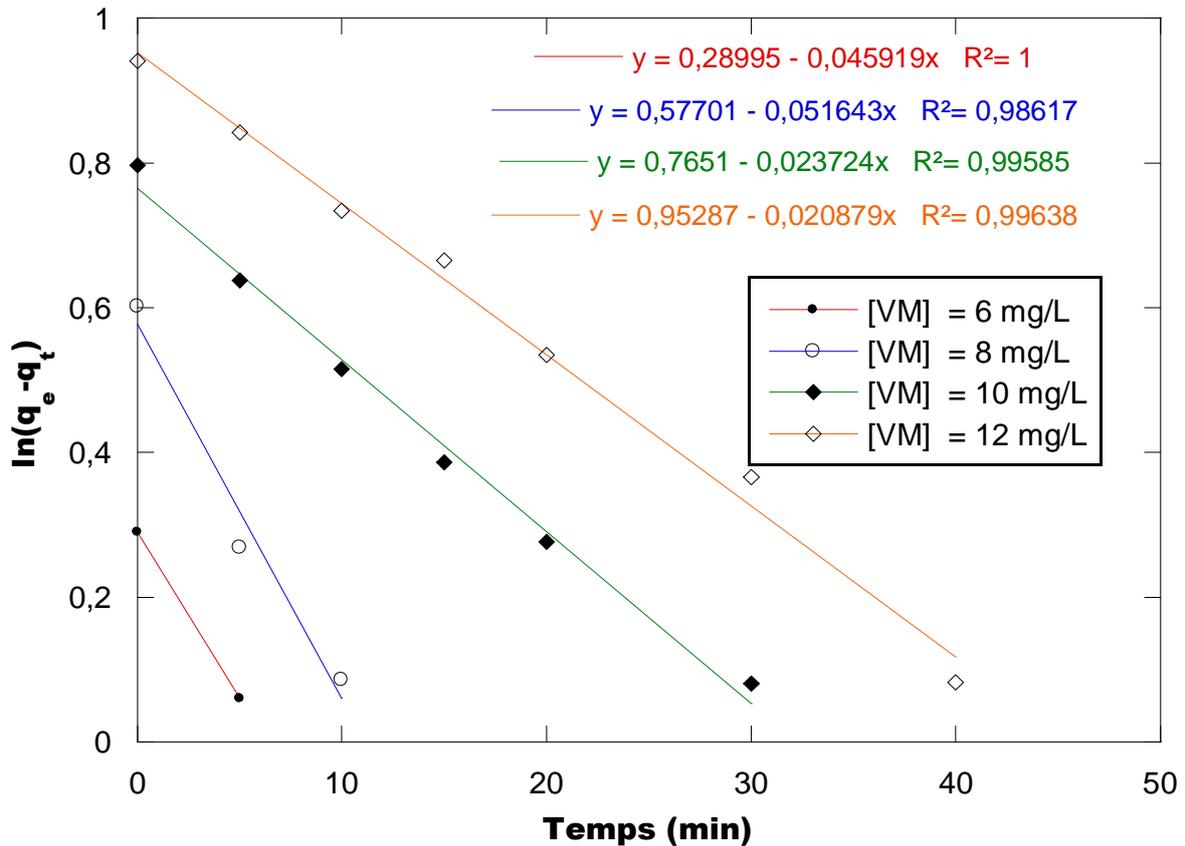


Figure II-14 : Détermination de la constante de vitesse de sorption du modèle de Lagergren pour différentes concentrations initiales en colorants.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs des coefficients de détermination sont ( $R^2 \geq 0,986$ ) et que les valeurs de la capacité de sorption calculées théoriquement sont proches des valeurs expérimentales. Par conséquent, le modèle de Lagergren décrit adéquatement les résultats de sorption vert de malachite par les grains de tournesol. Ceci affirme que les cinétiques de sorption sont de pseudo-premier ordre

### II.5.2.2. Pseudo second ordre

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption par le modèle de Blanchard [12] est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{II-4}$$

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

$q_e$  : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

t : temps (min),

$k_2$  : constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre (g/mg min).

Après intégration de l'équation II-5. Et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons la forme linéaire développée par Ho [13] :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 k_2} \quad \text{II-5}$$

En portant  $\frac{t}{q} = f(t)$ , le tracé obtenu devrait être une droite de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{q_e^2 k_2}$ .

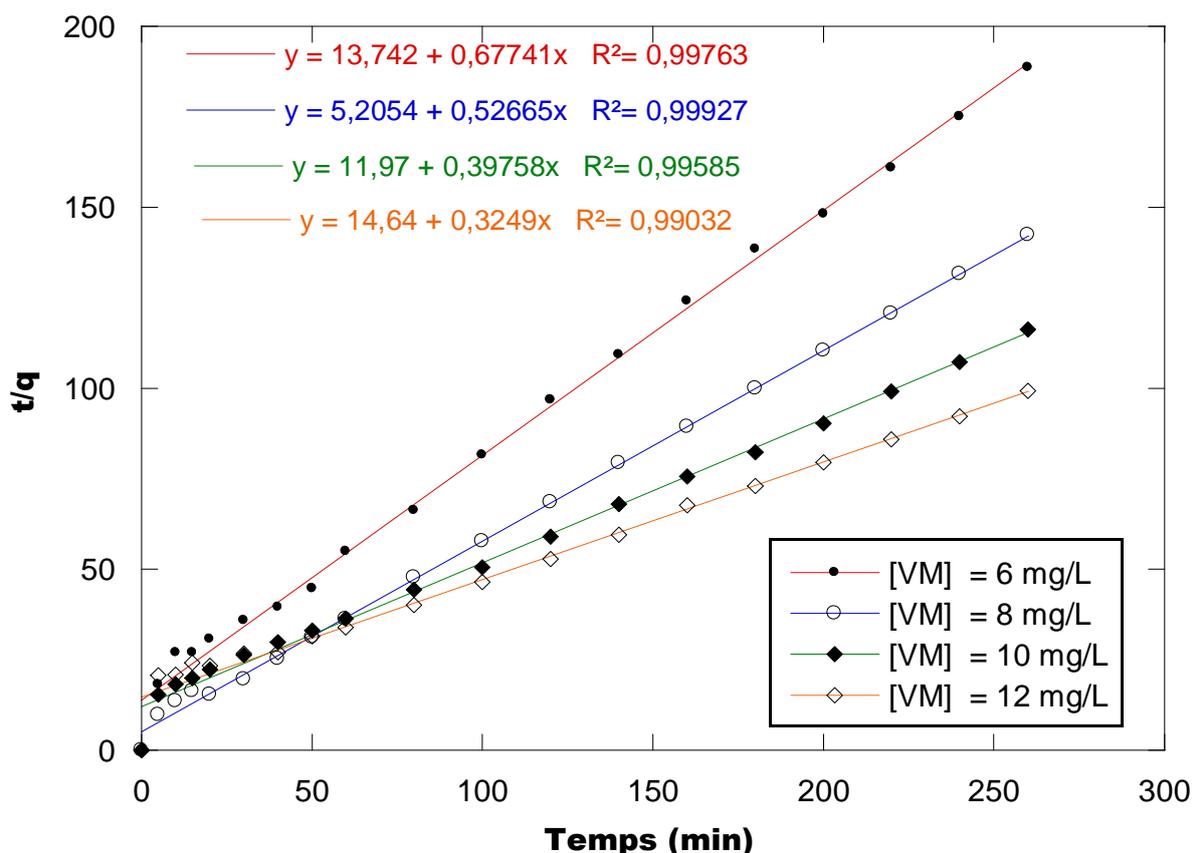
La vitesse initiale de sorption h est déterminée par la relation suivante :

$$h = k q_e^2 \quad \text{II-6}$$

h : la vitesse initiale de sorption (mg/g min).

L'évolution de  $\frac{t}{q} = f(t)$  pour la sorption du vert de malachite par les coques de grains de tournesol est présentée sur la Figure II-15.

Les paramètres obtenus à l'aide du modèle de Blanchard et les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau II-3.



*Figure II-15 : Modélisation des cinétiques de sorption du vert de malachite par le modèle de Blanchard pour différentes concentration initiales en colorants.*

**Tableau II-3 : Les paramètres du modèle de Blanchard.**

<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>q<sub>e</sub> théor (mg/g)</b>	<b>q<sub>e</sub> exp (mg/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>6</b>	0,03339185	1,47623265	1,33636364	0,99763
<b>8</b>	0,06071941	1,77872643	2,21932115	0,99927
<b>10</b>	0,01320683	2,51509054	2,56196581	0,99585
<b>12</b>	0,00721038	3,07787011	1,82588235	0,99032

D'après la Figure II-15 et les résultats regroupés dans le tableau ci-dessus. Nous observons que :

- Les coefficients de détermination sont ( $R^2 \geq 0,99032$ ).
- L'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité sorbée à l'équilibre.
- Les valeurs de la capacité de sorption calculées théoriquement ne sont pas proche des valeurs expérimentales.

**II.5.2.3. Modèle de Weber et Morris (transfert interne)**

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [14] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (q) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + c_d \tag{II-7.}$$

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

t : temps (min),

c<sub>d</sub> : ordonnée à l'origine (mg/g),

k<sub>d</sub> : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min)

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la Figures II-16.

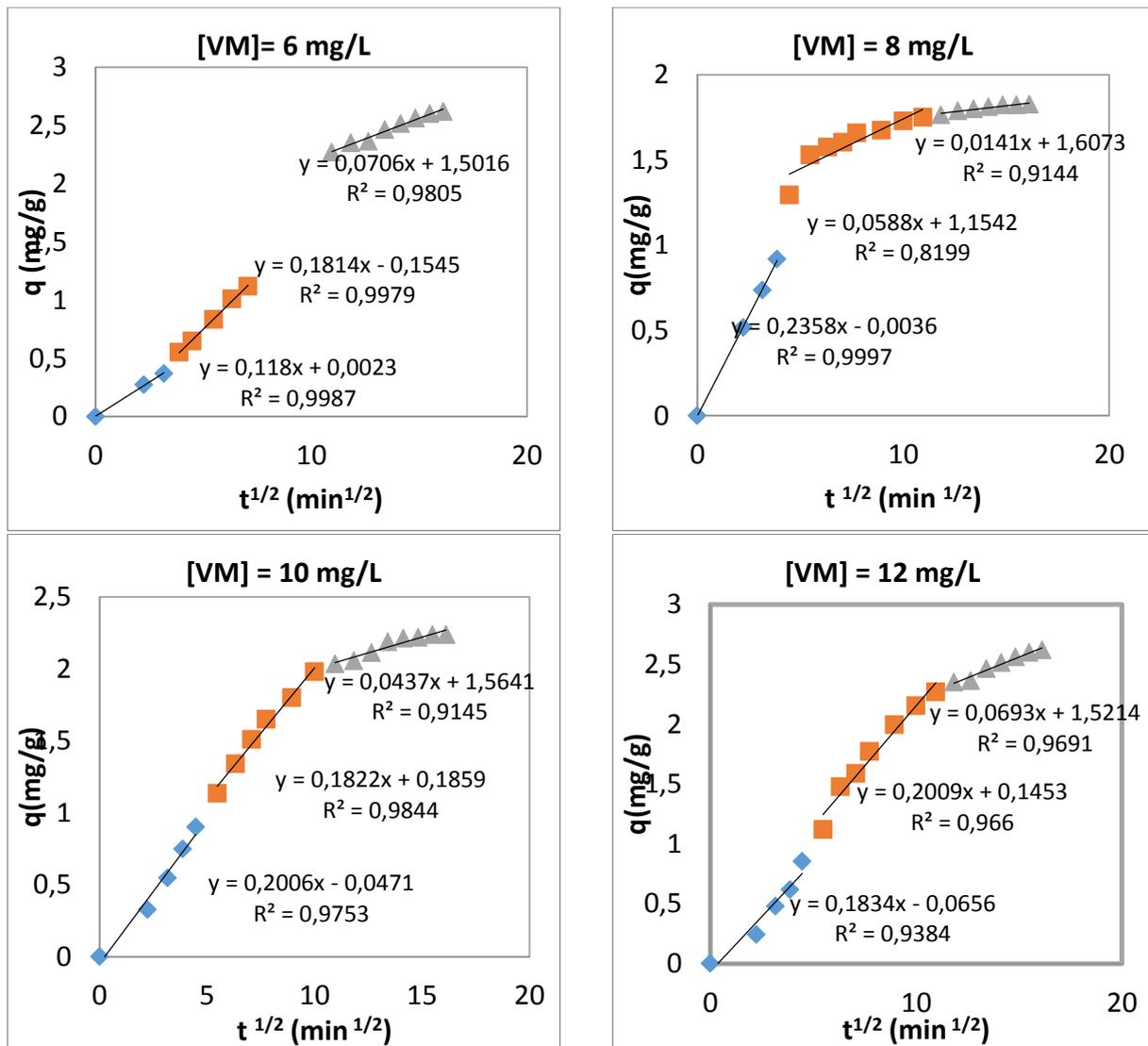


Figure II-16 : Evolution de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée de temps pour différentes concentration initiales en colorant.

Pour le modèle de diffusion intra particulaire et comme le montre la Figure II.16.on constate que la sorption du vert de malachite par les coques des grains de tournesol est divisée en trois régions : la première région est la sorption instantanée où la sorption à la surface externe. La deuxième est l'étape de sorption progressive où la diffusion intra particulaire est limitante.

Une troisième région existe qui est l'étape finale avant l'équilibre où la diffusion intra particulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution. Les tracés ne sont pas linéaires pour tout l'intervalle de temps, ce qui indique que la sorption est affectée par plusieurs processus.

**Tableau II-4 :** Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination pour différentes concentrations initiales du VM.

	$C_0$ (mg/L)			
	6	8	10	12
$k_{d1}$ (mg/g min )	0,118	0,2358	0,2006	0,1834
$C_{a1}$ (mg/g)	0,0023	-0,0036	-0,0471	-0,0656
$R^2_1$	0,9987	0,9753	0,9753	0,9384
$k_{d2}$ (mg/g min )	0,1814	0,0588	0,1822	0,2009
$C_{a2}$ (mg/g)	-0,1545	0,1542	0,1859	0,1453
$R^2_2$	0,966	0,8199	0,9844	0,966
$k_{d3}$ (mg/g min )	0,0706	0,0141	0,0437	0,0963
$C_{a3}$ (mg/g)	1,5016	1,6073	1,5641	1,5214
$R^2_3$	0,9805	0,9144	0,9145	0,9691

À partir des résultats présentés sur la figure II-16 et dans le tableau II-4, nous observons que:

- Les coefficients de détermination sont très bons, montrant que la linéarisation est de bonne qualité.
- Les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués.
- L'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse de sorption est importante.

## **II.6. Modélisation et optimisation de la sorption du V.M par les coques de grains de tournesol**

### **II.6.1.Préparation du plan d'expériences**

L'effet de divers paramètres de processus sur le rendement d'enlèvement du vert de malachite par les coques des graines de tournesol est étudié. La conception méthodologique des expériences est utilisée pour obtenir le rendement le plus élevé possible. Il s'agit de réaliser une série de N expériences et de déterminer la valeur de la fonction de réponse pour chacune des N configurations. Ensuite, une relation de modélisation est élaborée.

Les trois facteurs retenus pour le plan de Box-Behnken sont : pH initial du milieu, la dose du biosorbant et la concentration initial du colorant.

**Tableau II-5:** Facteur domaine d'étude du plan Box-Behnken.

Paramètres		Niveau inférieur (-1)	Point au centre (0)	Niveau supérieur (+1)
[VM] mg/L	X <sub>1</sub>	6	8	10
[GT] gramme	X <sub>2</sub>	0,2	0,8	1,4
pH	X <sub>3</sub>	4	6	8

### II.6.2. Résultats et discussions

Dans le but d'optimiser et de déterminer les meilleures conditions opératoires donnant le meilleur rendement de l'enlèvement du colorant. Nous avons appliqué la méthode de surface de réponse, en choisissant le plan Box-Behnken fourni par le logiciel MINITAB version 16.

#### II.6.2.1. Rendements expérimentaux d'enlèvement du VM selon un plan Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs, composé de quinze essais dont trois au centre du domaine (essais 13, 14 et 15) et des réponses expérimentales (pourcentage d'enlèvement du vert de malachite) est représenté ci-après dans le Tableau (II-6.).

Après avoir effectué les différentes manipulations selon cette matrice, nous avons calculé les rendements d'enlèvement du VM selon l'équation (II-1).

**Tableau II-6:** Rendements expérimentaux de la sorption du VM selon un plan Box-Behnken.

StdOrder	[VM]	[GT]	pH	R exp(%)
1	6	0,2	6	24,6736
2	10	0,2	6	23,5492
3	6	1,4	6	88,0918
4	10	1,4	6	86,1751
5	6	0,8	4	72,2925
6	10	0,8	4	42,4494
7	6	0,8	8	97,1564
8	10	0,8	8	99,1051
9	8	0,2	4	21,6840
10	8	1,4	4	76,3092

<b>11</b>	8	0,2	8	96,4953
<b>12</b>	8	1,4	8	99,9953
<b>13-15</b>	8	0,8	6	73,0682

Les données de ce tableau seront traitées statistiquement pour estimer les coefficients du modèle mathématique.

### II.6.2.2. Résultats statistiques et interprétation

Après avoir calculé le rendement de l'enlèvement du VM, l'analyse statistique est appliquée. Cette analyse est effectuée pour comparer la signification relative de chaque paramètre et pour développer un modèle polynôme pour la réponse objective. Pour traiter les résultats statistiquement on choisit une technique bien connue des statisticiens : l'Analyse de la variance ou ANOVA [15, 16].

On a utilisé les valeurs de P comme indicateur statique pour évaluer quel sont les termes du modèle qui sont importants.

- Si la « p » est inférieur à 0,05, le coefficient est influant.
- Si la « p » est supérieur à 0,05 le coefficient n'est pas influant.

**Tableau II-7:** Coefficients de régression estimés pour le rendement R(%).

<b>Termes</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constant</b>	73,07	6,78	10,77	0,000
<b>[VM]</b>	-3,87	4,15	-0,93	0,395
<b>[GT]</b>	23,02	4,15	5,54	<b>0,003</b>
<b>pH</b>	22,50	4,15	5,42	<b>0,003</b>
<b>[VM]*[VM]</b>	-6,66	6,11	-1,09	0,326
<b>[GT]*[GT]</b>	-10,79	6,11	-1,76	0,138
<b>pH*pH</b>	11,34	6,11	1,86	0,123
<b>[VM]*[GT]</b>	-0,20	5,87	-0,03	0,974
<b>[VM]*pH</b>	7,95	5,87	1,35	0,234
<b>[GT]*pH</b>	-12,78	5,87	-2,18	0,081

D'après les résultats du Tableau II-7, la valeur  $P=0,000$  indique que le modèle est significatif. D'autre part, les facteurs ([GT] en gramme et pH) sont des termes significatifs où la valeur du P est inférieure à 0,05, avec les valeurs de P égales à 0,003 et 0,003 respectivement. On remarque aussi que la concentration du [VM] montre une valeur de 0,326 donc ce paramètre n'est pas significatif.

D'après l'analyse de la variance, on obtient des valeurs de  $P > 0,05$  ces valeurs indiquent qu'il n'y a pas des effets significatifs pour les interactions.

### **II.6.2.3. Modèle mathématique**

Les modèles mathématiques qui relient la réponse aux différents termes sont les suivants :

➤ **Pour les unités codées**

$$R\% = 73,07 - 3,87 \times [VM] + 23,02 \times [GT] + 22,50 \times \text{pH} - 6,66 \times [VM] \times [VM] - 10,79 \times [GT] \times [GT] + 11,34 \times \text{pH} \times \text{pH} - 0,20 \times [VM] \times [GT] + 7,95 \times [VM] \times \text{pH} - 12,78 \times [GT] \times \text{pH}.$$

➤ **Pour les unités non codées**

$$R\% = 10 + 12,9 \times [VM] + 151,5 \times [GT] - 30,1 \times \text{pH} - 1,66 \times [VM] \times [VM] - 30 \times [GT] \times [GT] + 2,84 \times \text{pH} \times \text{pH} - 0,17 \times [VM] \times [GT] + 1,99 \times [VM] \times \text{pH} - 10,65 \times [GT] \times \text{pH}.$$

### **II.6.2.4. Diagrammes des effets principaux**

Un facteur peut être une variable qualitative ou quantitative, continue ou discontinue, contrôlable ou non contrôlable [17].

Les paramètres opératoires étudiés sont : la concentration du vert de malachite [VM] qui varie de 6 à 8 mg/L, la masse des grains de tournesol [GT] comprise entre 0,2 à 1,4g et le pH de 4 à 8. La Figure II-17 montre l'effet des facteurs étudiés dans le domaine choisi pour le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite.

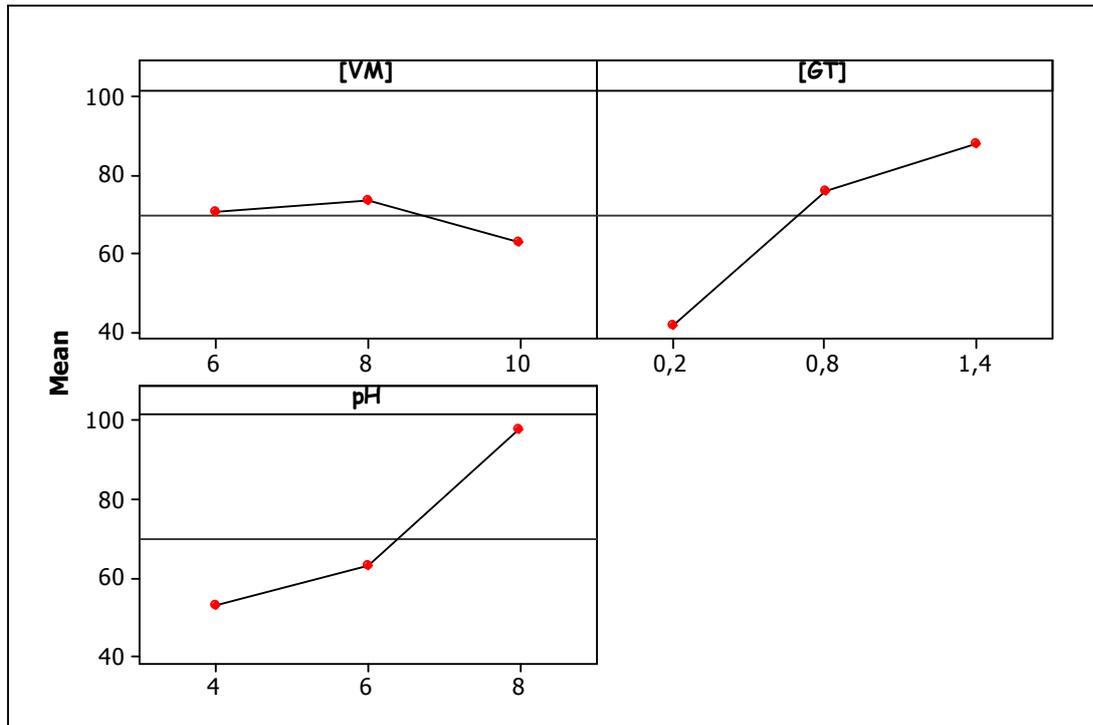


Figure II-17: Effet de facteurs.

Pour évaluer l'influence de chaque facteur sur le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite, il suffit de comparer les pentes de chaque segment de ligne dont les extrémités correspondent aux impacts moyens estimés à (-1) et (+1). L'effet moyen d'un facteur est un effet défini par la variation observée ou modalité de la réponse caractérisant le phénomène à étudier entre deux états distincts correspondant aux modalités du facteur. Plus la pente de la droite s'écarte de la parallèle l'effet est grand, et le poids du facteur est important.

#### ✚ Effet de la concentration [VM]

La concentration a un impact croissant sur le taux d'enlèvement du colorant avec une pente modeste du niveau bas au niveau moyen de 6 à 8 mg/L, puis elle diminue jusqu'à 10mg/L. Si on maintient la concentration à son niveau moyen, on peut en conclure que le rendement est bon. Par conséquent, la [VM] moyenne de 8 mg/L donne un rendement le meilleur rendement (72 %) pour l'enlèvement du vert de malachite par les grains des tournesols. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la force motrice augmente avec l'augmentation de la concentration, facilitant ainsi le passage du soluté de la solution vers le biosorbant.

#### ✚ Effet de la masse [GT]

On voit que le pourcentage d'enlèvement du VM augmente d'une façon remarquable (forte inclinaison) de 41 à 90 % avec l'augmentation de la dose du sorbant de 0,2 à 1,4 g. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface disponible ainsi que les sites de sorption.

#### ✚ Effet du pH

Dans la gamme de pH de 4 à 8 (c'est-à-dire du niveau minimum au niveau haut), une influence positive est détectée. Comme on peut le constater, le pH 8 a la plus grande efficacité (99,99 %) pour l'enlèvement du colorant.

- à des pH acides, l'adsorption est faible du fait de la compétition entre les ions  $H^+$  avec les molécules du VM pour occuper les sites d'adsorption des grains de tournesol, où la surface de ce derniers est chargée positivement ( $pH < pH_{PZC}$ ). Ceci engendre des répulsions électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les cations de l'adsorbat.
- à des  $pH > pH_{PZC}$ , une capacité d'adsorption maximal est obtenu à pH 8. Ceci peut être expliqué par l'attraction entre la charge négative de l'adsorbant et les molécules du VM qui sont chargé positivement.

### II.6.3. Droite de Henry des valeurs résiduelles

En général, une droite de Henry peut être utilisée pour évaluer la normalité des données. Il s'agit d'un outil graphique permettant de déterminer si les données sont régulièrement distribuées ou non. Le résidu est la différence entre les valeurs de régression observées et prévues. Les données sont dites régulièrement distribuées si les points sont proches d'une ligne droite.

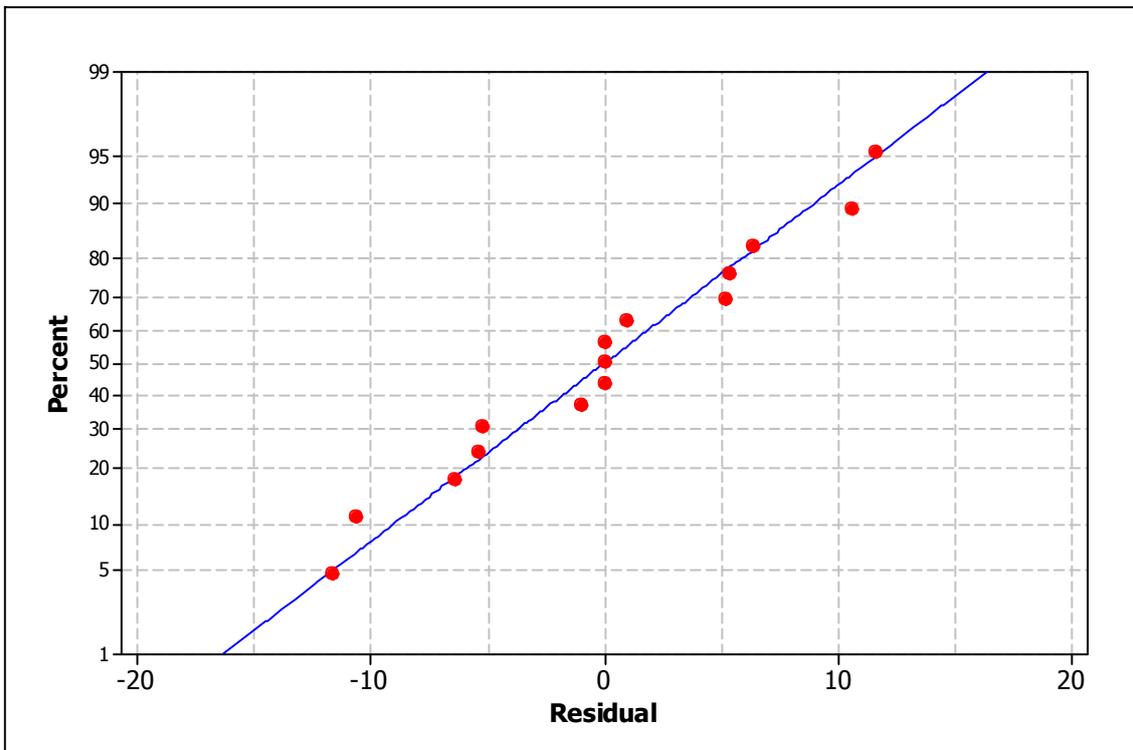


Figure II-18 : Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement.

D'après la Figure II-18 fourni par le MINITAB 16, la plupart des points apparaissent sont bien alignés cela laisse à penser que la distribution est uniforme.

#### II.6.4. Histogramme des valeurs résiduelles du rendement

Un histogramme normal doit être à peu près symétrique et avoir la forme d'une cloche, comme le montre la Figure II-19. Par conséquent, les valeurs résiduelles sont pratiquement distribuées régulièrement. Nous voyons également que les valeurs de l'histogramme sont sensiblement symétriques, ce qui implique que les valeurs résiduelles sont très régulièrement partagées.

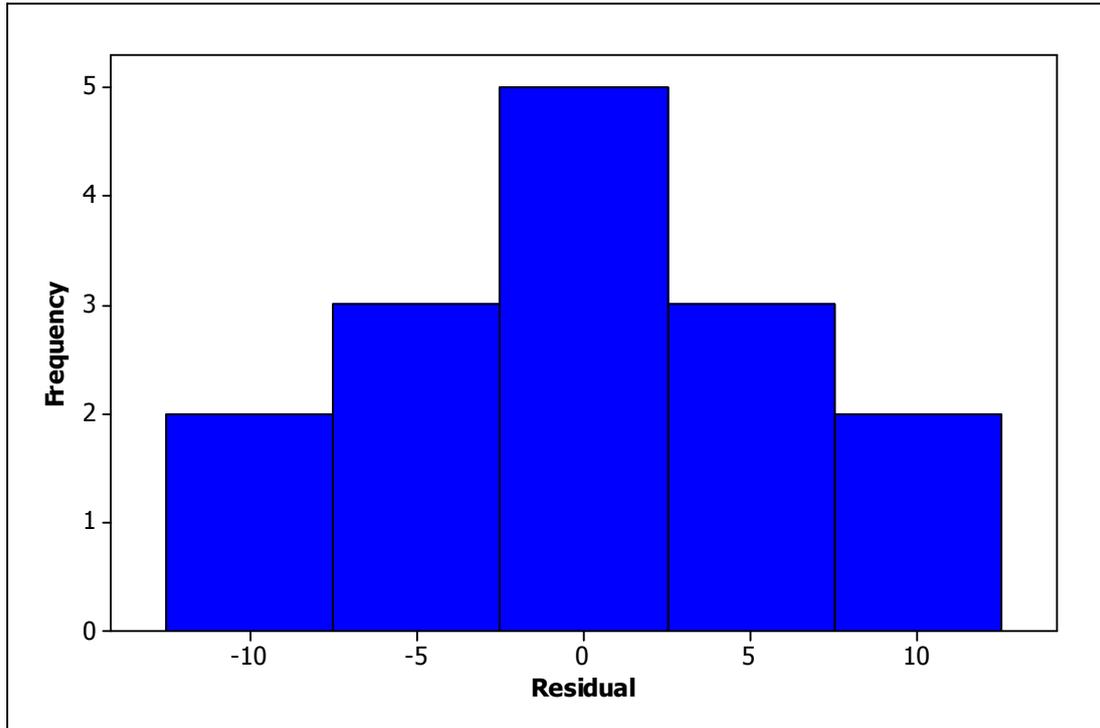


Figure II-19 : Histogramme des valeurs résiduelles pour le rendement.

#### II.6.5. Rendement expérimental en fonction du rendement théorique

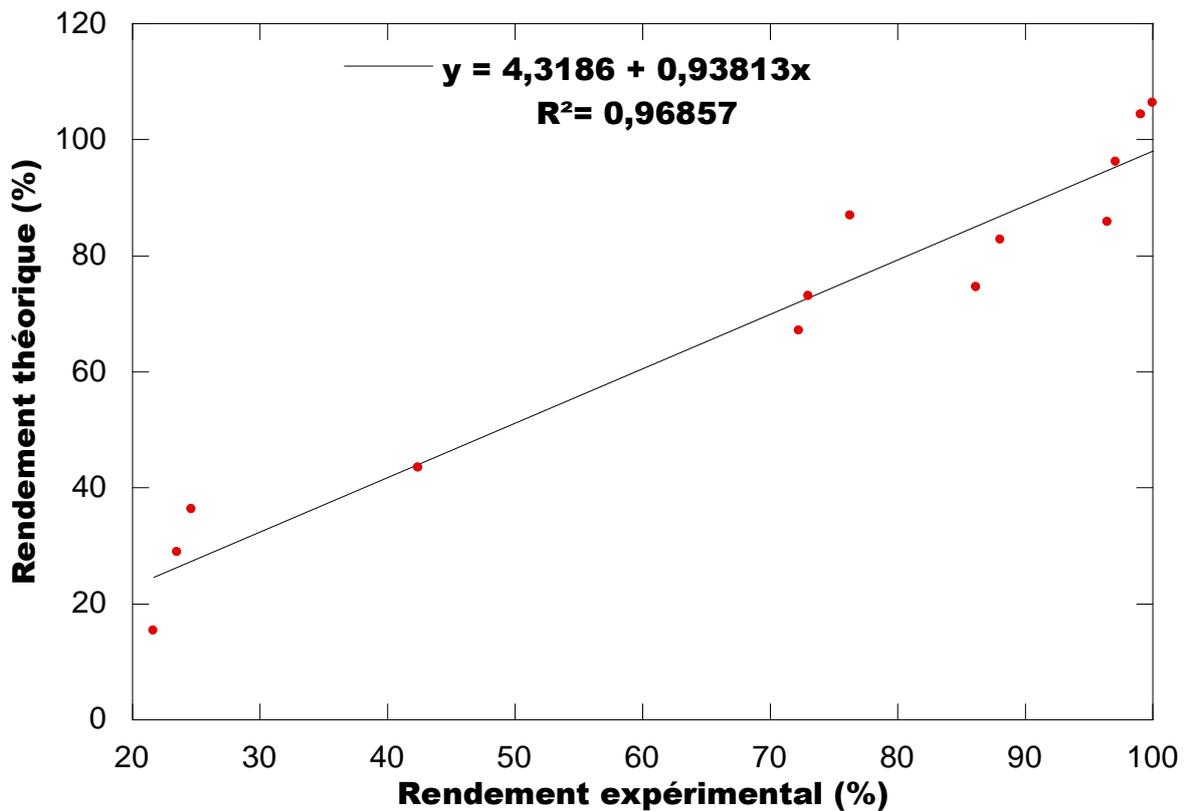
La validation du modèle est une des étapes fondamentales des plans d'expériences. Elle consiste à comparer le résultat théorique d'une expérience calculée par le modèle, avec le résultat réel d'un essai (Tableau II-8).

- Si la réponse réelle est très proche de la réponse prédite, le modèle est validé.
- Si la réponse réelle est éloignée de
- la réponse prédite, le modèle est non validé.

**Tableau II-8** Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées :

Ordre d'essai	R expérimental (%)	R théorique (%)	Ordre d'essai	R expérimental (%)	R théorique (%)
1	24,6736	36,270	8	99,1051	104,334
2	23,5492	28,932	9	21,6840	15,316
3	88,0918	82,709	10	76,3092	86,921
4	86,1751	74,579	11	96,4953	85,883
5	72,2925	67,064	12	99,9953	106,363
6	42,4494	43,434	13-15	73,0682	73,068
7	97,1564	96,172			

Cette relation peut aussi être dotée en traçant les réponses mesurées, en fonction des réponses estimées. Ceci est donné par la Figure II-20, qui montre une bonne corrélation entre celles-ci.



*Figure II-20 : Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées du rendement.*

### II.6.6. Les graphiques de contour

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel MINITAB 16 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois deux facteurs représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.

#### II.6.6.1. Graphiques du contour au niveau bas des facteurs

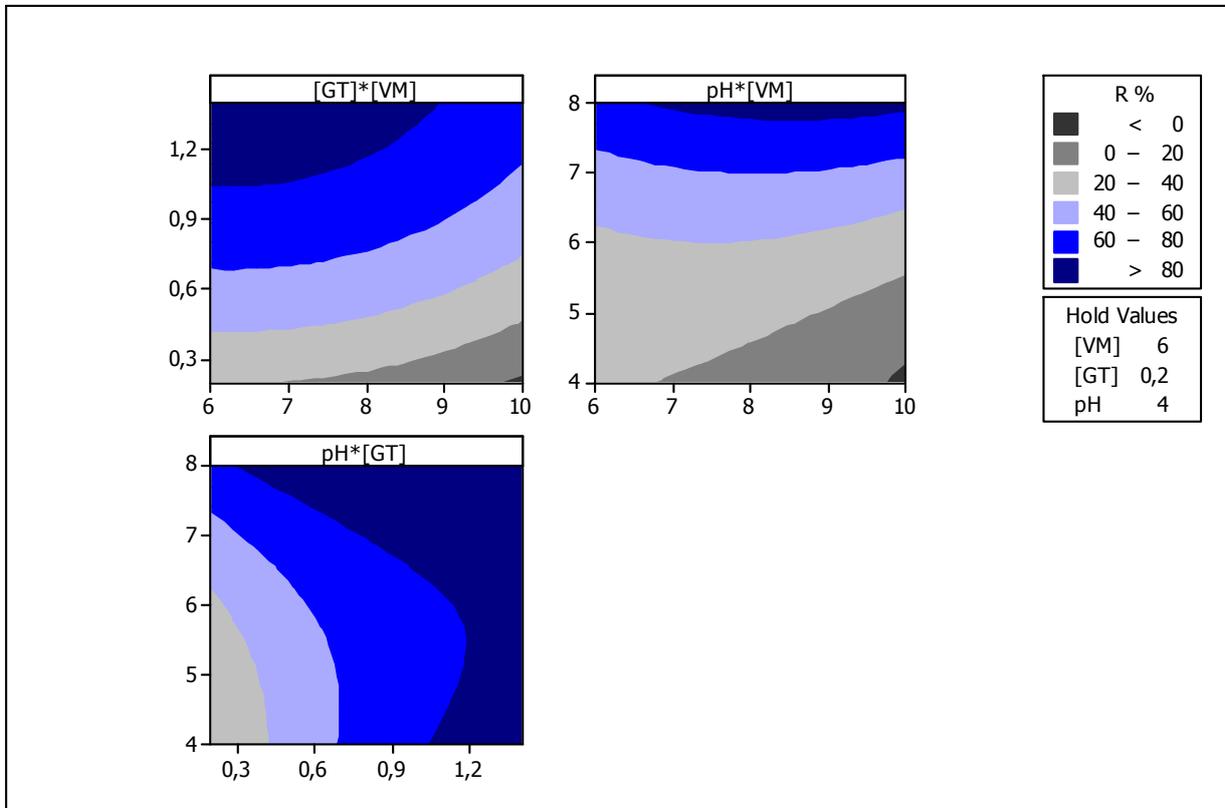


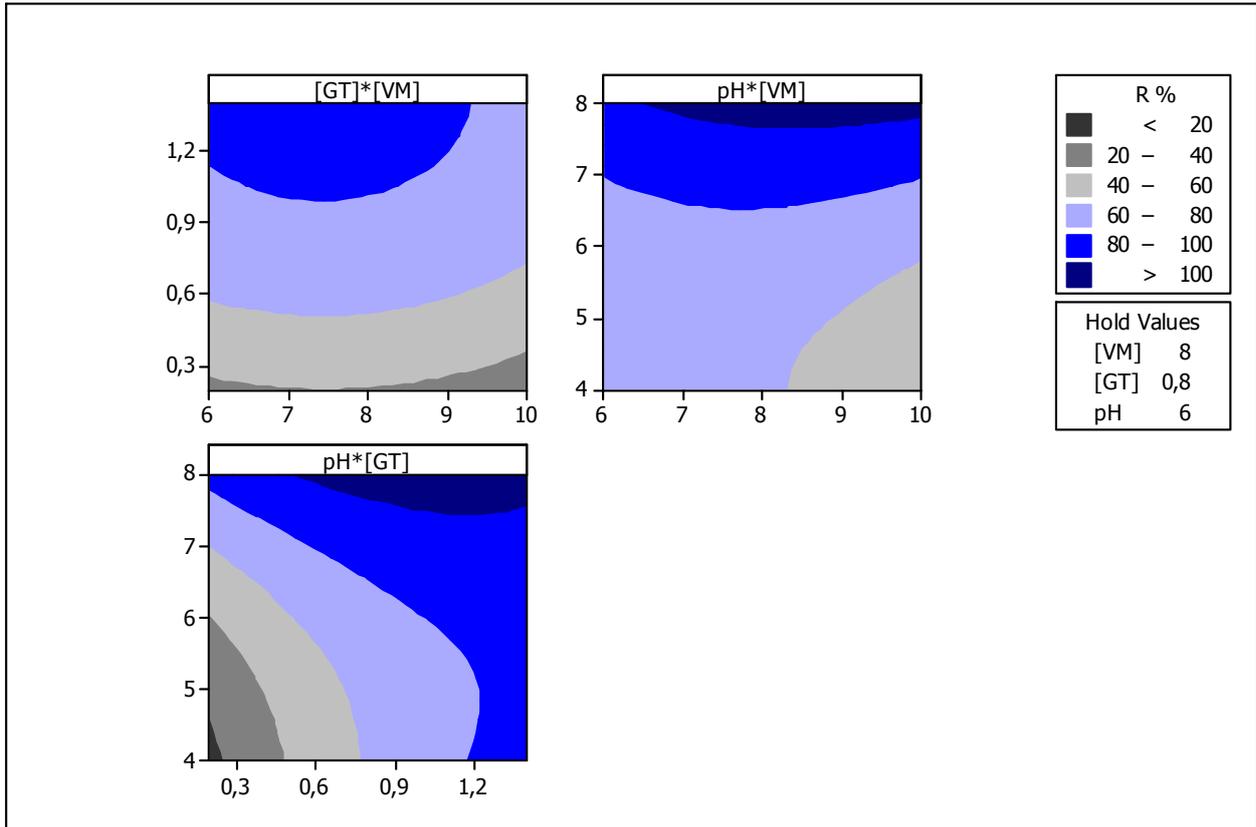
Figure II-21 : Graphiques de contour au niveau bas des facteurs.

La figure ci-dessus présente les graphiques de contours des trois variables qui ont été maintenues à leurs niveaux bas. On observe que les meilleurs rendements sont supérieurs à 80% enregistrés dans les zones bleu foncé situées dans le niveau haut de la première combinaison [GT]\*[VM] lorsque la masse est comprise entre 1-1,4g et dans l'intervalle de concentration du [VM] 6-9 mg/L.

Pour la deuxième combinaison pH\*[VM] le bon rendement est obtenu lorsque le pH est à 8 et la [VM] est comprise entre 7-10 mg/L.

De plus, une troisième combinaison pH\*[GT] où la zone bleu foncé est située dans la gamme du pH (4-8) et la masse de biosorbant saisi entre 0,4-1,4g.

**II.6.6.2. Graphiques du contour au niveau moyen des facteurs**



*Figure II-22 : Graphiques de contour au niveau moyen des facteurs.*

La Figure II-22 représente les graphiques de contours de niveau des trois variables qui ont été maintenues à leurs niveaux moyens. On observe que les excellents rendements sont enregistrés dans deux zones lorsque le rendement est supérieur à 100% dans deux combinaisons : pH\*[VM] et pH \*[GT].

Pour la première combinaison, la région bleu foncé de pH\*[VM]) se situe à un niveau haut à un intervalle de pH 7,8-8 et à une concentration du VM comprise entre 6,5-10 mg/L.

La zone bleu foncé de la deuxième combinaison pH\*[GT] se situe toujours au niveau haut du pH et dans l'intervalle de masse des grains de tournesol entre 0,6-1,4 g.

### II.6.6.3. Graphiques de contour au niveau haut des facteurs

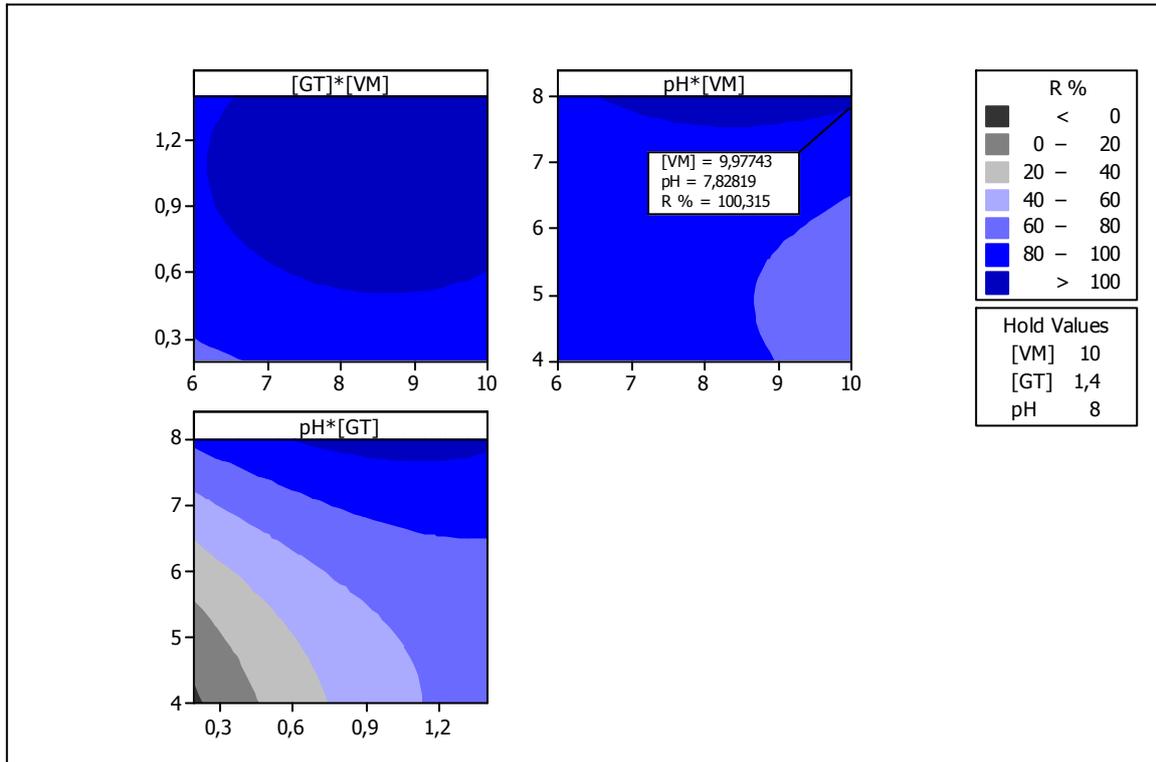


Figure II-23 : Graphiques de contour au niveau haut des facteurs.

La Figure II-23 illustre les graphiques de contours de niveau des trois variables lorsqu'elles sont maintenues à leurs valeurs les plus hautes. Lorsqu'une des variables est fixée à un niveau haut, les deux autres fournissent des informations sur l'évolution de la réponse.

Les meilleurs rendements  $R > 100\%$  sont enregistrés dans trois zones (bleu foncé) situées dans l'intervalle de la masse des grains de tournesol comprise entre 0,5-1,4 g et une concentration du VM entre 6,2 et 10 mg/L pour la première combinaison.

Une deuxième combinaison située dans le niveau haut de la combinaison  $pH^*[VM]$  plus précisément dans l'intervalle de pH 7,5-8 et [VM] 6,6-10 mg/L.

De plus, dans le niveau haut de la combinaison  $pH^*[GT]$  dans l'intervalle de pH 7,8-8 et une masse de GT entre 0,6 et 1,4g.

### II.6.7. Diagrammes de la surface des réponses

Les diagrammes de surface des modèles quadratique sont obtenus en maintenant deux variables constantes et en faisant varier les autres paramètres dans les limites expérimentales que nous avons choisies. Ils permettent d'illustrer les effets linéaires, quadratiques et interactifs sur chaque variable de sortie [18].

Les diagrammes de surface de réponse que nous avons obtenus d'après le plan d'expérience sont présentés dans les Figures (II-24, II-25 et II-26).

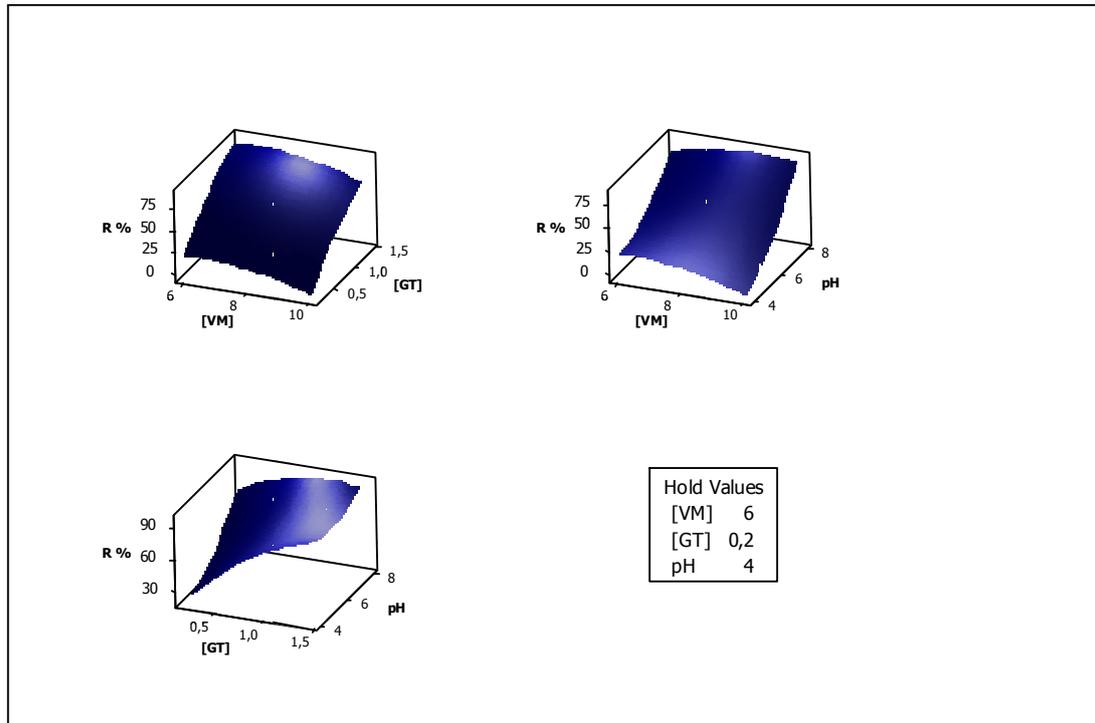


Figure II-24 : Diagrammes de la surface des réponses au niveau bas des facteurs.

La Figure II-24 montre l'interaction des variables pH, [GT] et [VM] aux niveaux bas. Ici, le meilleur rendement d'élimination du VM (90%) est obtenu quand le facteur de [VM] est fixé à 6 et le pH est égal à (4) et la valeur de [GT] est aussi à son niveau haut (1,4g).

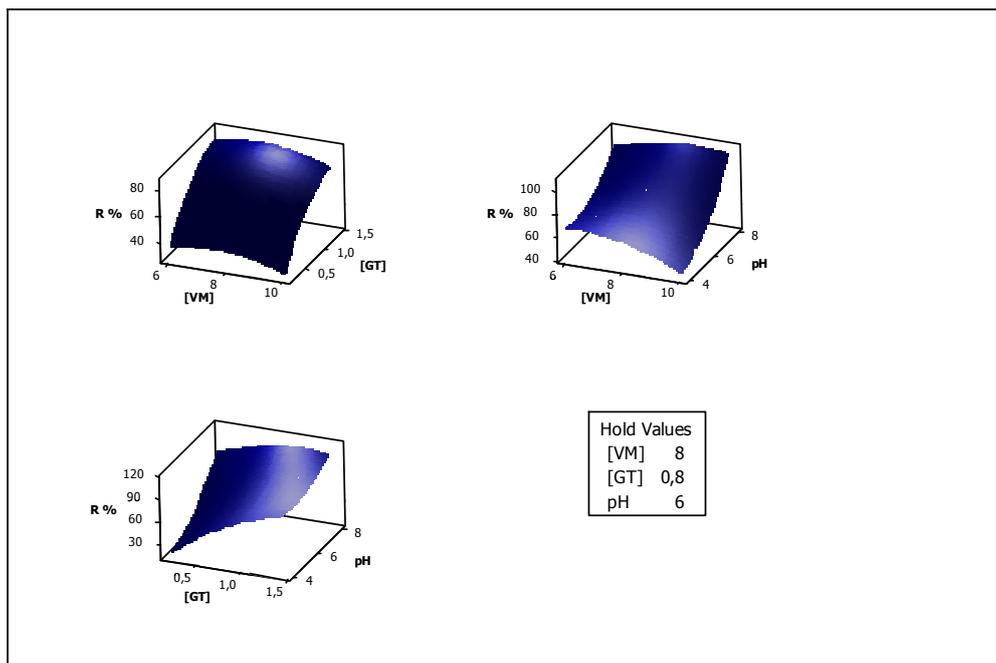
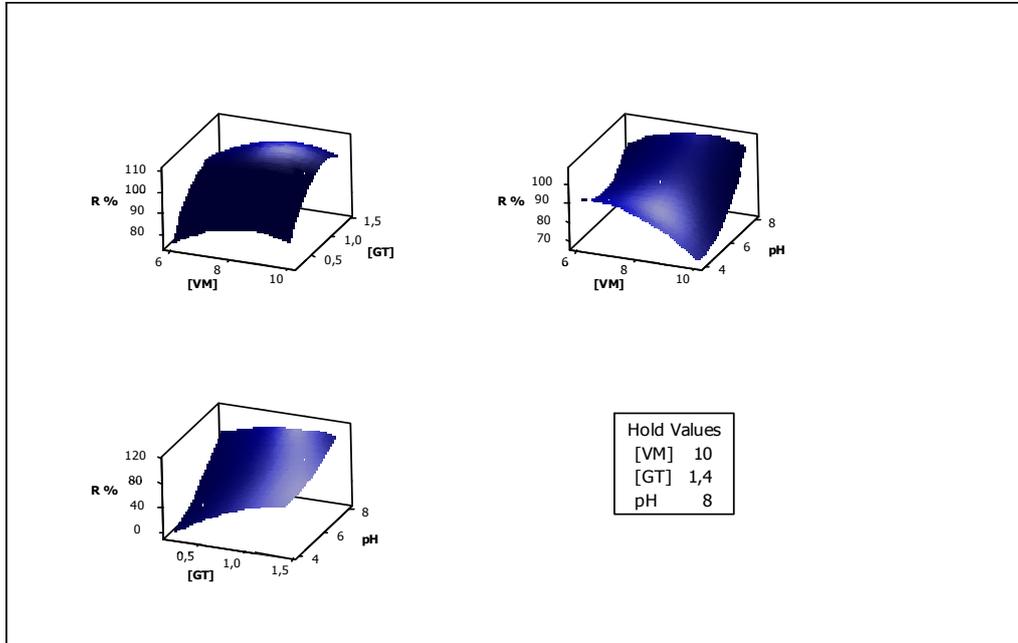


Figure II-25 : Diagrammes de la surface des réponses au niveau moyen des facteurs.

La figure ci-dessus illustre l'interaction des variables pH, [GT] et [VM] aux niveaux moyens. Ici, le meilleur rendement d'enlèvement du VM (120%) est obtenu quand le facteur d [VM] est fixé à 8 mg/L et le pH est à son niveau haut (8) ainsi que la valeur de [GT] est à son niveau haut (1,5g).



*Figure II-26 : Diagrammes de la surface des réponses au niveau haut des facteurs.*

La Figure II-26 présente l'interaction des variables pH, [GT] et [VM] aux niveaux hauts. Ici, le meilleur rendement d'enlèvement du VM (120%) est obtenu quand le facteur de [VM] est fixé à 10 mg/L et la masse des grains de tournesol est comprise entre (1-1,5 g) et le pH est entre (7-8).

**II.6.8. Optimisation**

Afin de maximiser le rendement d'enlèvement du VM présent dans l'eau par les coques de grains de tournesol, et de maximaliser les valeurs du point optimale que nous avons déterminés précédemment d'après ses graphiques du contour de réponse. C'est-à-dire qu'on effectue une vérification des coordonnées de ces valeurs.

Utilisons la fonction d'optimisation des réponses de MINITAB 16 pour sélectionner les paramètres indiqués dans le tableau II-9 ci-dessous. Nous obtenons les résultats suivants :

**Tableau II-9 : Critères de l'optimisation**

Paramètre	Objectif	Inférieur	Cible	Supérieur	Pondéral	Importer
Y%	Cible	90	100	110	1	1

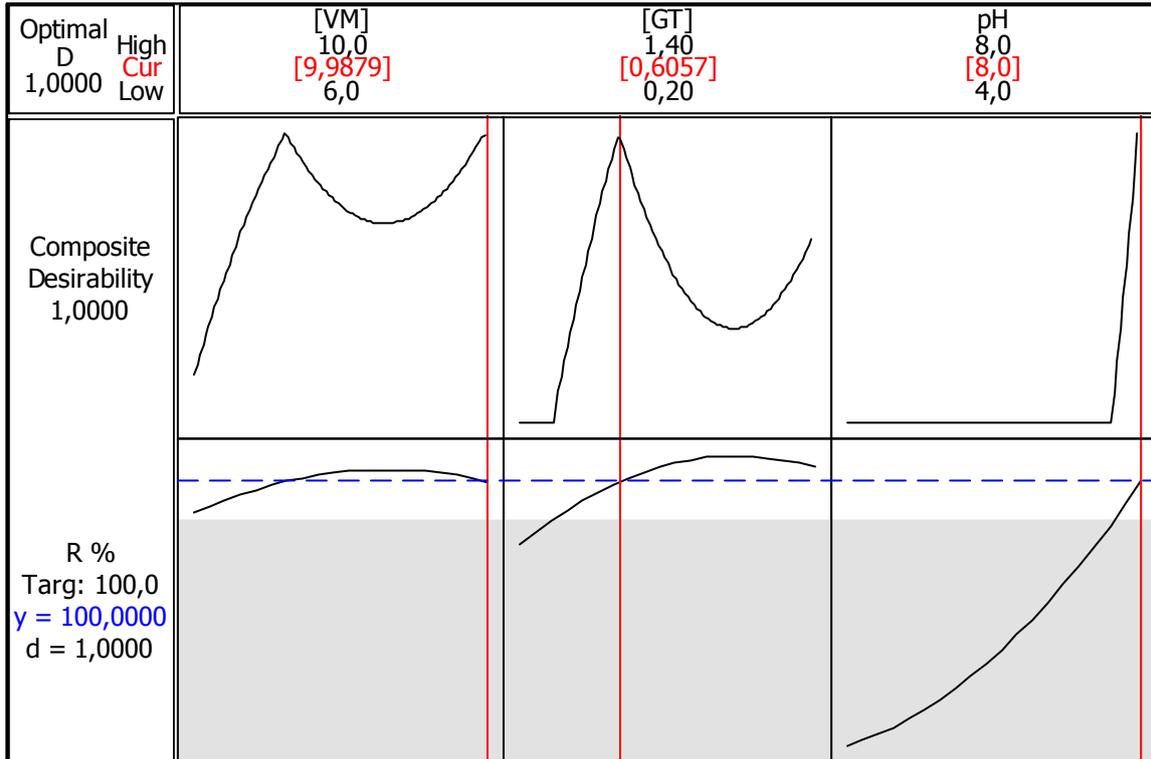


Figure II-27 : Optimisation de la réponse.

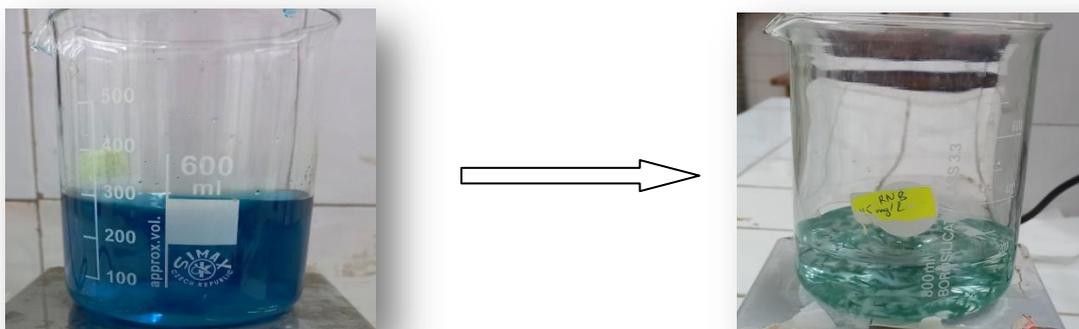
D'après la Figure II-27, on conclue que pour avoir le meilleur rendement d'enlèvement du vert de malachite possible on doit fournir ces paramètres :

- pH 8 ;
- [GT] = 0,60 g ;
- [VM] = 9,98  $\approx$  10 mg/L.

D'après les résultats de l'optimisation des facteurs, on constate que les valeurs du point optimal attendu auparavant sont justes.

### II.6.9. Vérification

La Figure II-28 montre que la solution est claire et lumineuse après le traitement dans les conditions optimales. De plus, le colorant qui était initialement dans la solution, est enlevé totalement par l'adsorption. Enfin, on peut dire qu'au total on a pu enlever la totalité du colorant en utilisant les grains de tournesol comme biosorbant.



*Figure II-28 : Photographie représente une solution traitée du VM dans les conditions optimales.*

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les paramètres opératoires influençant sur le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite par les grains de tournesol. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible à 618 nm. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montrés que notre biosorbant est capable d'enlever efficacement le colorant. Les principaux résultats indiquent que :

- Le meilleurs sorbants pour l'enlèvement du vert de malachite est les grains des tournesols.
- L'augmentation de la vitesse d'agitation engendre une augmentation de la capacité de sorption.
- Le pourcentage d'enlèvement du vert de malachite augmente avec l'évolution de la température, ce qui indique que le processus d'adsorption est de nature endothermique.
- La salinité du milieu a un effet négatif sur la sorption.
- Le taux d'élimination du colorant diminue lorsque la granulométrie des GT augmente.
- La cinétique de sorption du VM par GT est de pseudo-premier ordre

Après avoir appliqué les plans d'expériences, plus précisément le modèle de Box-Behnken, nous avons trouvés les conditions optimales suivantes : pH du milieu égale à 8, masse des grains de tournesol égale à 0,6 g avec une concentration du vert de malachite égale à 10 mg/L, donne un pourcentage d'élimination de 100%.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Gulnaz, O., al. "Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge." *Journal of hazardous materials* 108.3 (2004): 183-188.
- [2] Evon, P., Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis: étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage. Thèse doctorat.université Toulouse. (2008).
- [3] Wikipedia®, Wikimedia Fondation, Tournesol, site internet, 11 janvier 2013 à 13:32.
- [4] Faria, P. C. C., Orfao, J. J. M., Pereira, M. F. R., "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries." *Water research* 38.8 (2004): 2043-2052.
- [5] Leon C. A., Leon, y., Radovic, L. R., in *Chemistry and Physics of Carbon*, (P. A. Thrower, Ed.), Dekker, New York, (1994), p. 213.
- [6] Moreno, C., López-Ramón M. V., Carrasco-Marín, F.. "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation." *Carbon* 38.14 (2000): 1995-2001.
- [7] Guechi, EK, Oualid H., "Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method." *Arabian journal of chemistry* 9 (2016): S416-S424.
- [8] Doğan, M., Harun A., and Mahir Alkan. "Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters." *Journal of hazardous materials* 164.1 (2009): 172-181.
- [9] Jin, X. et al. "Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite." *Journal of Colloid and Interface Science* 328.2 (2008): 243-247.
- [10] Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I., "Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling." *Journal of hazardous materials* 159.2-3 (2008): 574-579.
- [11] Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe." *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898): 1-39.
- [12] Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites." *Water research* 18.12 (1984): 1501-1507.
- [13] Ho, Y. Sh, and McKay, G., "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat." *Water research* 34.3 (2000): 735-742.
- [14] Weber, W.J., Morris, J.C J., *sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.

- [15] Goupy, J., Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, doc PE 230, (2011).
- [16] Driesbeke, J.J., Jeanne F., Gilbert, S., eds. Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Editions technip, (1997).
- [17] Goupy, J., Plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 230 (1998) 1-28.
- [18] Zaddem, M. Application de la méthode des surfaces de réponse pour l'optimisation du blanchiment du son de blé par du peroxyde d'hydrogène et son incorporation dans une farine de pain. Thèse doctorat. Université Laval, (2014).

## **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail nous a permis d'étudier la caractérisation des grains des tournesols et les effets d'enlèvement du vert de malachite par les grains des tournesols. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 618 nm. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montrés que l'adsorption est capable d'enlever efficacement le colorant VM appartenant à la famille des colorants triphénylméthanes.

L'effet des paramètres opératoires tels que la vitesse d'agitation, le temps de contact, la température du milieu, la force ionique et la granulométrie ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que :

- L'augmentation de la vitesse d'agitation de 0 à 300 tr/min conduit à une augmentation de la capacité de sorption à l'équilibre. La meilleure quantité sorbée à l'équilibre est obtenue pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min assurant une bonne diffusion du soluté vers les particules des grains de tournesol.
- L'équilibre s'établit au bout de 140, 160, 200 et 240 minutes respectivement pour des solutions du VM de 6, 8, 10 et 12mg/L.
- L'effet de la température du milieu sur les cinétiques de sorption du vert de malachite par les grains de tournesol montre que l'élévation de la température de la solution entraîne une amélioration de la sorption, ce qui confirme que le processus de sorption du VM par les GT est endothermique.
- L'effet de la force ionique sur l'enlèvement du vert de malachite par les grains de tournesol est négatif du fait de la compétition des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  avec les molécules du VM pour l'occupation des sites de sorption.
- L'enlèvement du vert de malachite augmente avec la diminution de la granulométrie des coques de grains de tournesol, le pourcentage est 91,48% lorsque la granulométrie est 1 mm.

Les résultats des cinétiques de sorption ont été modélisés par trois modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire.

- L'application de ces modèles aux résultats expérimentaux a permis de caractériser les deux étapes limitantes de la cinétique de sorption. A partir du modèle de la diffusion intra-particulaire, la sorption du VM par les GT est divisée en trois régions : la première région est la sorption instantanée où la sorption à la surface externe. La deuxième est l'étape de sorption progressive où la diffusion intra-particulaire est limitante. Une troisième région existe qui est l'étape finale avant l'équilibre où la diffusion intra-particulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du

soluté en solution. De plus, le modèle de Lagergren décrit adéquatement les résultats de sorption vert de malachite par les grains de tournesol

L'utilisation d'un plan d'expérience plus précisément le modèle de Box-Behnken nous a permis d'organiser au mieux les expériences avec sûreté et précision d'une façon économique et rationnelle de ces paramètres (pH, masse de GT et concentration du VM) pour obtenir un résultat optimal. Nous avons trouvés les conditions idéales pour un enlèvement total (100%) du VM par les GT, qui sont : pH de solution égale à 8, la concentration initiale du colorant égale à 10mg/L et une masse du biosorbant égale à 0,6 g.