

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science et technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présenté par :

SOUAGUI Hanane et ISSAAD Karima

Thème

**Adsorption d'un colorant cationique sur un composite biosorbant
Biomasse/Bentonite : Optimisation par la méthodologie des plans
d'expérience.**

Soutenu le 04/07/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	Mme SENHADJI Ounissa	Pr	Université de Bejaia
Examinatrice :	Mme BOUARICHE Zakia	MAA	Université de Bejaia
Encadreure :	Mme BELKACEMI Hayet	Pr	Université de Bejaia
Co-Encadreure :	Mme AIT OUKLI Nabila	Chercheure CRAPC	Université de Bejaia

Année Universitaire

2022/2023

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier le Bon Dieu de nous avoir accordé la foi, le courage, la volonté afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier vivement notre promotrice Mme BELKACEMI Hayet, professeur au département de génie des procédés, pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant de nous encadrer et pour ces précieux conseils qu'elle nous a donnée pour l'élaboration de ce travail, et notre Co-promotrice Mme AIT OUAKLI Nabila, pour ses efforts et sa patience avec nous.

Nous remercions, les professeurs d'avoir accepté de présider le jury, nous lui en sommes très reconnaissant.

Nous remercions la responsable du laboratoire qui nous a donné toute assistance pour réaliser ce travail.

Nous exprimons notre gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation depuis l'école primaire jusqu'aux études universitaires.

Enfin nous remercions, tous les amis et toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.

Merci à tous et à toutes...

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents pour leur soutien, leur patience,

Leur encouragement durant mon parcours scolaire.

A mes sœurs Meriem et Hanane

A mes frères Oussama et Nassim

Et à tous ceux qui m'aiment.

KARIMA.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon cher père, qui a fait de son mieux pour nous offrir une bonne éducation.

A ma très chère mère , à qui je dois toute la reconnaissance, pour tous ses sacrifices, son soutien et surtout son amour qui m'a toujours aidé à tout surmonté.

A ma sœur Yasmina, mes frères : Karim, Younes et Rafik.

A tous les ami(e)s et camarades avec lesquels j'avais partagé des moments inoubliables.

Hanane

Liste des figures

Figure(I.1) Colorant azoïque	4
Figure(I.2) Colorants anthraquanonique.	5
Figure(I.3) Structure du colorants indigoïdes	5
Figure(I.4) Structure chimique de la phtalocyanine	6
Figure(I.5) Structure chimique de Colorant xanthène	6
Figure(I.6) Structure chimique de colorant nitré	7
Figure(I.7) Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane	7
Figure(II.1) Classification des isothermes selon Brunauer et Coll	16
Figure(II.2) Classification selon IUPAC des quatre types d'hystérésis	17
Figure(II.3) Classification des isothermes par Giles et coll	18
Figure(II.4) Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	21
Figure(III.1) Illustration de l'effet d'un facteur	27
Figure(III.2) Interaction des facteurs	28
Figure(III.3) Plan composite de deux facteurs	29
Figure(III.4) Plan composite centré a faces centrées de trois facteurs	30
Figure(IV.1) Ammodaucus	34
Figure(IV.2) Structure chimique du colorant textile acide bleu 193	35
Figure(IV.3) Schéma de diffraction des rayons X	37
Figure(IV.4) Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X	38
Figure(IV.5) Spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge	39
Figure(IV.6) Schéma d'un trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre	40
Figure(IV.7) Principede la loi de Beer-Lambert	41
Figure(IV.8) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption	42
Figure(IV.9) évolution de l'absorbance en fonction de la concentration de l'AB	45

Figure(V.1): Le point de la charge nul (pHPZC) des matériaux B, BS et les biosorbants BMS 1:1 et BMS 1:1/2	50
Figure(V.2) Diffractogramme X de la bentonite B, de la biomasse BS et le biosorbant synthétisé BMS 1 :1 et BMS 1 :1/2	51
Figure(V.3) Spectres infrarouges de la bentonite(B), la biomasse (BS) et le biosorbant (BMS)	52
Figure(V.4) Images MEB des matériaux, a-bentonite (B), b-biomasse(BS) et c-biosorbant (BMS)	54
Figure(V.5) Les rendements d'élimination du colorant AB	56
Figure(V.6) Diagramme d'optimisation	58
Figure(V.7) Diagramme des effets principaux	59
Figure(V.8) Diagramme des effets d'interaction des facteurs sur le taux d'élimination d'AB	60
Figure(V.9) Les graphiques de contours de la surface-réponse pour l'adsorption d'AB	61
Figure(V.10) Spectre d'absorption Visible du colorant acide bleu dans l'eau distillé	62
Figure(V.11) : Evolution de la quantité d'AB adsorbé par Le biosorbant en fonction du temps de contact	63
Figure(V.12) : Evolution de la masse du biosorbant en fonction du temps de contact.	64
Figure(V.13) Evolution de la quantité équivalente en fonction de la température	65
Figure(V.14) Isotherme d'adsorption de l'AB sur le biosorbant selon Giles de type H.	66
Figure(V.15) Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich(a) et Langmuir (b)	67
Figure(V.16) Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du 1 ^{er} ordre	69
Figure(V.17) Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du 2 ^{ème} ordre	70
Figure(V.18) Tracé de la forme du modèle intra-particulaire	72

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochrome	4
Tableau II.1 Principales différences entre les deux types d'adsorption	14
Tableau III.1 Forme matricielle du modèle mathématique	31
Tableau IV.1 Réactifs utilisés	34
Tableau IV.2 Caractéristiques du colorant Acide bleu 193	36
Tableau IV.3 Composition chimique de Bentonite BM	36
Tableau IV.4 Evolution de l'adsorption en fonction de la concentration d'AB	45
Tableau IV.5 Facteurs choisis et le domaine d'étude	46
Tableau IV.6 Matrice d'expérience du plan choisi	47
Tableau V.2.1 Les rendements d'élimination du colorant AB	55
Tableau V.2.2 Analyse de la variance et équation du modèle pour l'adsorption %	57
Tableau V.3.1 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le biosorbant	68
Tableau V.3.2 : les paramètres de la cinétique de pseudo-1 ^{er} ordre et pseudo-2 ^{ème} ordre	70
Tableau V.3.3 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau suivant	73

Liste des symboles et abréviations

AlFaditex		Algérie Fabrication de Divers Textiles
ATG		Analyse Thermogravimétrique.
CI		Color Index
DRX		Diffraction des Rayons X
DTG		Dérivée Thermogravimétrique.
IRTF		Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB		Microscopie Electronique à Balayage
B		Bentonite sodique
BS		Biomasse
BMS		Biosorbant
UV		Ultra - Violet
ΔG	J/mol	Variation de l'enthalpie libre
ΔG^0	J/mol	Variation de l'enthalpie libre standard
ΔH	J/mol	Variation d'enthalpie
ΔH^0	J/mol	Variation d'enthalpie standard
ΔS	J/mol.K	Variation d'entropie
ΔS^0	J/mol.K	Variation d'entropie standard
λ_{max}	nm	Longueur d'onde maximale
C_e	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
C_i	mg/l	Concentration initiale du colorant
C_t	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
R		Rendement d'élimination du colorant
K		Constante caractérisant la dimension des pores du solide
K_d	cm ³ /g	Coefficient de distribution
k_D	mg . g ⁻¹ .min ^{-1/2}	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
K_F		Coefficient de Freundlich
K_L	l/mg	Constante de Langmuir caractéristique
k_1	min ⁻¹	Constante de vitesse du premier ordre
k_2	mg. g ⁻¹ .min ⁻¹	Constante de vitesse du second ordre
m	g	Masse de solide
M_{ads}	g/g d'adsorbant	Masse de vapeur adsorbée par 1g de solide.
M_m	g/g d'adsorbant	Masse de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant.
M_M	g/mol	Masse molaire de l'azote.
N	mol ⁻¹	Nombre d'Avogadro.
1/n		Paramètre de Freundlich
P	atm	Pression
P_0	atm	Pression de vapeur saturation.
P/P ₀		Pression relative
q_e	mg/g	Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
q_{max}	mg/g	Capacité maximale d'adsorption
q_t	mg/g	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t
R	J/mol.K	Constante des gaz parfait.
R ²		Coefficient de corrélation
t	min	Temps de contact
T	°C ou K	Température
T _{amb}	°C	Température ambiante
V	ml	Volume de la solution

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction	1
Partie I : Revue bibliographique	
Chapitre I : Notion générale sur les colorants	
I.1 Introduction	3
I.2 Classification des colorants.....	4
I.2.1 Classification chimique.....	4
➤ Colorants azoïques.....	4
➤ Colorants anthraquinoniques.....	5
➤ Colorants indigoïdes.....	5
➤ Colorants phtalocyanines.....	6
➤ Colorants xanthène.....	6
➤ Colorants nitrés.....	6
➤ Les colorants triphénylméthanes.....	7
I.2.2 Classification tinctoriale.....	7
➤ Colorants réactifs.....	7
➤ Colorants à mordant.....	8
➤ Colorants au soufre.....	8
➤ Colorants basiques ou cationiques.....	8
➤ Colorants de cuve.....	8
➤ Colorants directs.....	8
➤ Colorants dispersés.....	8
I.3 Utilisation des colorants	9
I.4 Toxicité des colorants	9
I.5 Impact des colorants sur la santé et l'environnement ...	9

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et la bentonite/biosorbant

II.1 Argiles	11
II.2 Bentonite	11
II.2.1 Microstructure de la bentonite.....	11
➤ Feuillet.....	11
➤ Cristalochimie du feuillet.....	11
II.3 Les matériaux biosorbants : (argile/ biomasse).....	12
II. 3.1 Définition des matériaux biosorbants.....	12
II. 3.2 Classement des matériaux biosorbant.....	12
II.3.3 La Biomasse.....	12
II.3.4 Utilisation de la biomasse.....	13
II.4 Application des matériaux biosorbants dans l'élimination des colorants textiles.....	13
II.4.1 Généralité sur l'adsorption.....	13
II.4.2 Définition de l'adsorption.....	13
II.4. 3 Différents types d'adsorption.....	13
➤ Adsorption chimique.....	14
➤ Adsorption physique.....	14
II.4.4 Isothermes d'adsorption.....	15
II.4.4.1 Types d'isotherme.....	15
II.4.4.1.1 Phase gazeuse.....	15
➤ Isotherme de type I.....	16
➤ Isotherme de type II.....	16
➤ Isotherme de type III.....	16
➤ Isotherme de type IV.....	17
➤ Isotherme de type V.....	17
II.4.4.1.2 Phase liquide.....	18
➤ Isothermes convexes de type S.....	18
➤ Isothermes concaves de type L.....	18
➤ Isothermes de type H (haute affinité).....	19
➤ Isothermes de type C.....	19
II.4.5 Modélisation de l'adsorption.....	19
II.4.5.1 Modèle de Langmuir.....	19
II.4.5.2 Modèle de Freundlich.....	20

II.4.5.3 Les autres modèles d'adsorption.....	21
II.4.6 Mécanisme d'adsorption.....	21
II.4.7 Cinétique d'adsorption.....	22
II.4.7.1 Modèles basés sur la réaction.....	22
➤ Modèle pseudo- premier ordre.....	22
➤ Modèle pseudo- second ordre.....	23
II.4.7.2 Modèles basés sur la diffusion.....	23
➤ Modèle de diffusion externe.....	23
➤ Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)	23
II.4.8 Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	24
Chapitre III : Plans d'expériences	
III.1 Introduction.....	25
III.2 Classification des plans d'expériences.....	25
III.3 Surface de réponse	26
III.4 Vocabulaire	26
III.4.1 Facteur.....	26
III.4.2 Réponse	26
III.4.3 Matrice d'expérience.....	27
III.4.4 Effet d'un facteur	27
III.4.5 Interactions.....	27
III.4.6 Modèle mathématique	28
III.5 Plan composite centre.....	28
III.5.1 Définition.....	28
III.5.2 propriétés du plan composite centré.....	29
➤ Plans composites centrés isovariants.....	29
➤ Plans composites centrés presque-orthogonaux.....	30
➤ Plans composites centrés équiradieux.....	30
➤ Plans composites centrés à faces centrées.....	30
III.5.3 Forme matricielle du modèle mathématique	31
III.5.4 Analyse statistique et validation du modèle	32
Partie II : Partie Expérimentale	
Chapitre IV : Matériels et méthodes	
IV.1 Matériels et appareillages	33
IV.1.1 Matériels utilisés.....	33
IV.1.2 Appareillages	33
IV.1.3 Réactifs utilisés.....	34

IV.1.3.1 Produits chimiques.....	34
IV.1.3.2 Substances organiques	34
➤ La plante végétale Ammodaucus leucotrichus.....	34
➤ Caractéristiques.....	34
➤ Domaine d'utilisation.....	35
➤ Le colorant acide bleu 193.....	35
IV.1.3.3 Substances inorganiques	36
IV.2 Protocole expérimental de synthèse du biosorbant Bentonite- Ammodaucus	36
IV.3 Méthodes de caractérisations	37
IV.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	37
IV.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge	39
IV.3.3 Spectrophotométrie	40
IV.3.3.1 Définition.....	40
IV.3.3.2 Spectrophotomètre UV-Visible.....	40
IV.3.3.3 Principe de Beer-Lambert.....	40
IV.4 Application du biosorbant B-A dans l'adsorption du colorant AB.....	41
IV.4.1 Paramètres étudiés.....	41
IV.4.2 Protocole expérimental.....	42
IV.4.3 Méthode de dosage	42
IV.4.4 Préparation de la solution mère de l'Acide bleu à 1000mg/l.....	43
IV.4.5 Préparation de la solution fille de l'Acide bleu à 100mg/l.....	43
IV.4.6 Préparation des solutions étalon.....	43
IV.4.7 Calcul des quantités adsorbées (qt)	44
IV.4.8 Détermination du taux d'élimination du colorant	44
IV.4.9 Détermination des courbes d'étalonnages	45
IV.5 Modélisation et optimisation par la méthode de composite centré.....	46
IV.5.1 Choix des facteurs d'étude.....	46
IV.5.2 Principe.....	47
IV.5.3 Modèle mathématique postulé	48

Chapitre V : **Résultats et discussions**

Partie A

V.1 Caractérisation physico-chimique de la biomasse (BS), bentonite(B) et du biosorbant (BMS)..... 49

V.1.1 Détermination du point de charge zéro (pHPZC)..... 49

V.1.2 Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X(DRX)..... 50

V.1.3 Caractérisation par Infrarouge(FTIR)..... 52

V.1.4 Caractérisation par MEB..... 53

Partie B

V.2 Application du matériau biosorbant dans l'élimination d'un colorant textile acide en utilisant la méthode des plans d'expérience..... 55

V.2.2 Analyse de la variance et équation du model pour l'adsorption 57

V.2.3 Diagramme d'optimisation 58

V.2.4 Diagramme des effets principaux facteurs 58

V.2.5 Diagramme des effets d'interaction des facteurs sur le taux d'élimination d'AB..... 60

V.2.6 Les graphiques de contour de la surface-réponse pour l'adsorption d'AB 61

Partie C

V.3 Etude de l'adsorption du colorant textile acide bleu (AB) sur le matériau biosorbant..... 62

V.3.1 Effet de la concentration de l'adsorbat..... 63

V.3.2 Effet de la masse de l'adsorbant..... 64

V.3.3 Effet de la température 65

V.3.4 Isotherme d'adsorption d'Acide bleu 66

V.3.4.1 Type d'isotherme 66

V.3.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption 67

➤ Application du modèle d'isotherme de Langmuir et Freundlich du colorant AB sur le biosorbant BMS1..... 67

V.3. 5 Modélisation de la cinétique..... 68

V.3.5.1 Pseudo-premier ordre 69

V.3.5.2 Pseudo-deuxième ordre 69

V.3.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire 71

V.3.6 Etude thermodynamique 72

Conclusion

Références bibliographique

Introduction

Introduction

Introduction

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr au centre de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents [1].

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants qui peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [2].

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût, en utilisant des matériaux comme les argiles et d'autres matériaux adsorbants qui permettent d'atteindre l'amélioration des rendements des procédés de dépollution classiques et des installations, et sur le développement de procédés novateurs [3].

En associant la science des matériaux aux problèmes de la pollution des eaux, il découle de notre travail de recherche une problématique, dont les objectifs essentiels à atteindre visent à développer un nouveau matériau adsorbant de type biosorbant composite, argile /biomasse végétale, pour traiter les effluents aqueux industriels, chargés en polluants organiques et difficilement traitables par voie biologique.

Le mémoire est organisées en cinq chapitres, les trois premiers chapitres constituent la partie introductive et bibliographique, le premier est consacré aux notions générales sur les colorants, sur leurs propriétés et leurs différents domaines d'application. Le deuxième chapitre est un aperçu sur le phénomène d'adsorption, sur les matériaux adsorbants comme les argiles, en particulier la bentonite et sur les biosorbants. Cette partie se termine parle

Introduction

troisième chapitre, qui traite des notions fondamentales sur la méthodologie des plans d'expérience.

La deuxième partie englobe tout le travail expérimental réalisé, incluant les deux derniers chapitres. Le quatrième chapitre présente les techniques utilisées dans le cadre de cette étude, sans omettre d'exposer les divers appareils utilisés pour caractériser les matériaux biosorbants, les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux, qui ont été mis en œuvre pour une bonne quantification du colorant et le suivi des cinétiques d'adsorption.

Le cinquième chapitre résume l'essentiel des résultats et leur discussion :

- la caractérisation physico-chimique du matériau biosorbant de bentonite /biomasse, par les différentes techniques (DRX, spectrométrie IRTF et MEB).

- Les résultats de la modélisation des paramètres de l'adsorption (la concentration initiale, la masse de l'adsorbant, le pH et la température) par le plan d'expérience choisi.

- Les résultats de l'adsorption du colorant acide bleu, sur le biosorbant modifié.

Enfin, nous terminons, cette étude par une conclusion générale et les perspectives.

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I : Généralité sur les colorants**1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de présenter d'une part, quelques généralités sur les colorants et les grandes familles de ces derniers qui constituent la grande part du marché des colorants industriels, d'autre part, nous allons marquer une simple description générale sur le colorant Acide Bleu qui fait l'objectif de notre présent travail, ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé.

Les colorants jouent un rôle essentiel dans de nombreux secteurs industriels, tels que la peinture, les plastiques, le textile, le papier, le cuir [3], le ciment, les enduits, le bois, etc. Leur utilisation s'étend également à l'industrie alimentaire [4, 5]. En outre, les colorants trouvent des applications dans le domaine de la recherche. [6], afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

Les matières colorantes possèdent la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible, qui s'étend de 380 à 750 nm. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée peut résulter de la réflexion, de la transmission ou de la diffusion de cette lumière par un corps. Cette transformation est due à l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante elle-même est appelée chromogène [7].

Les chromophores sont constitués de groupes aromatiques (système p) conjugués par des liaisons π , et ils peuvent également inclure des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants se distinguent les uns des autres par des combinaisons spécifiques d'orbitales moléculaires. La coloration résulte des transitions possibles entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule, qui surviennent après l'absorption de rayonnement lumineux [8].

Il convient de souligner que la couleur peut varier en fonction du pH, car le composé coloré présente généralement une absorption différente selon qu'il se trouve sous forme neutre, cationique ou anionique [9].

Tableau (I.1) : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

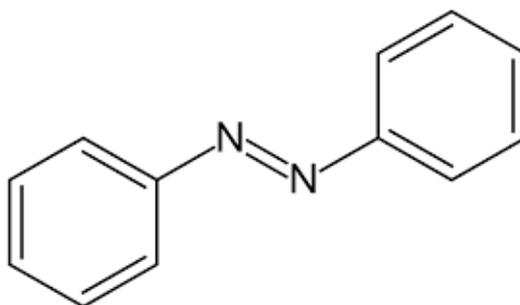
Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-) Nitroso (-NO ou -N-OH) Carbonyl (=C=O) Vinyl (-C=C-) Nitro (-NO₂ ou =NO-OH) Sulphure (>C=S)	Amino (-NH₂) Méthylamino (-NHCH₃) Diméthylamino (-N(CH₃)₂) Hydroxyl (-HO) Alkoxy (-OR) Groupements donneurs d'électrons

I.2 Classification des colorants :**I.2.1 Classification chimique :**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature de groupe chromophore, on cite :

a) Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont synthétisés en effectuant une diazotation d'amines aromatiques suivie d'une réaction de couplage avec des phénols. Ces réactions offrent de nombreuses possibilités de liaison entre les molécules, ce qui explique l'importante diversité des colorants azoïques avec plus de 1000 produits différents. Ils représentent également 50% de la production mondiale de colorants. Ces colorants sont généralement utilisés pour obtenir des teintes jaunes, orange et rouge [7, 10].

**Figure (I.1) :** Colorant azoïque. [7, 10].

b) Colorants anthraquinoniques :

Après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques représentent le groupe le plus important de matières colorantes. Malgré leur processus de fabrication complexe, les colorants anthraquinoniques trouvent de nombreuses applications, en particulier lorsque leur stabilité de coloration dépasse celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant généralement la meilleure stabilité face à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce type de colorant est l'anthraquinone, qui présente le chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [11].

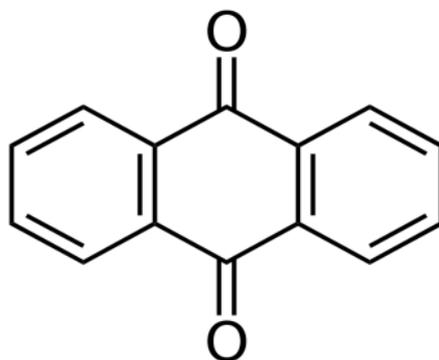


Figure (I.2) : Colorants anthraquinoniques.

c) Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo à partir duquel ils sont dérivés. Les variantes séléniées, soufrées et oxygénées du bleu indigo produisent des effets hypochromes significatifs, entraînant des nuances de couleurs allant de l'orange au turquoise.

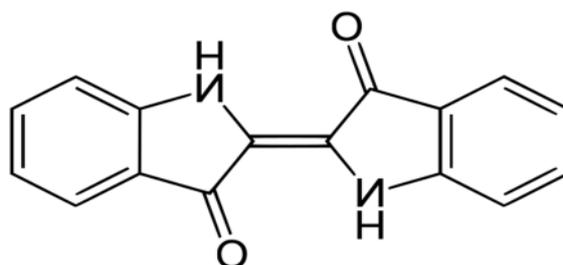


Figure (I.3) : Structure du colorants indigoïdes.

d) Colorants phtalocyanines :

Les colorants de cette famille sont synthétisés en faisant réagir le dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, la phtalocyanine de cuivre est la plus largement utilisée en raison de sa stabilité supérieure. Les applications les plus importantes de ces colorants se situent dans le domaine des pigments.

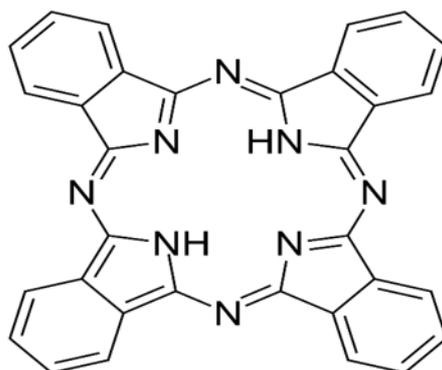


Figure (I.4) Structure chimique de la phtalocyanine.

e) Colorants xanthène :

Ces composés, parmi lesquels la fluorescéine est le plus célèbre, présentent une fluorescence intense. Bien qu'ils soient peu utilisés en tant que teintures, leur capacité à servir de marqueurs en cas d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour les rivières est bien établie.

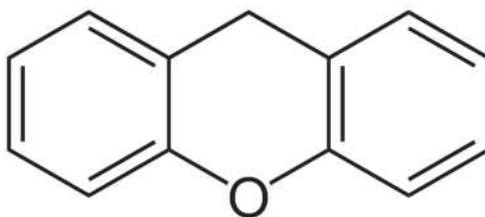


Figure (I.5) Structure chimique du Colorant xanthène

f) Colorants nitrés :

Ces colorants se caractérisent par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupe électro-donneur (comme l'hydroxyle ou les groupes aminés) [7].

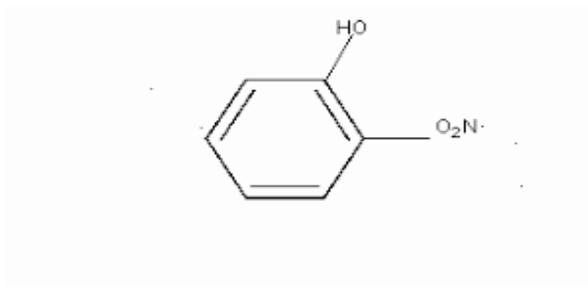


Figure (I.6) Structure chimique de colorant nitré.

g) Colorants triphénylméthane :

Les hydrocarbures fondamentaux tels que le triphénylméthane et ses homologues sont à la base d'une variété de matières colorantes. Ces composés dérivent du méthane, dans lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles, dont au moins un est lié à un atome d'oxygène ou d'azote. On les trouve largement utilisés dans l'industrie et le domaine médical, où ils servent de marqueurs biologiques et d'agents antifongiques pour les poissons et la volaille

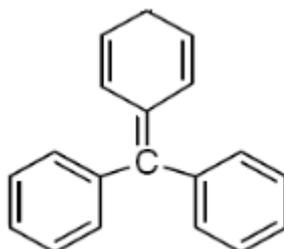


Figure (I.7) : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane

I.2.2 Classification tinctoriale :

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van Der Waals ou covalente, on cite :

a) Colorants réactifs :

La molécule des colorants réactifs renferme un groupe réactif qui a la capacité de réagir chimiquement avec la fibre. Ce qui renforce la solidité du lavage et la résistance à l'abrasion.

Les colorants réactifs peuvent être classés en différentes catégories en fonction des groupes réactifs présents [12].

b) Colorants à mordant :

C'est un type de colorant appliqué sur un mordant, qui peut être un sel métallique. Ce dernier est fixé sur la fibre grâce à un traitement préalable avant la teinture. Lors du processus de teinture, le colorant se fixe sur ce sel métallique, formant ainsi un complexe très solide. Selon le sel métallique utilisé, un même colorant peut produire différentes nuances.

c) Colorants au soufre :

Les colorants au soufre sont utilisés de manière économique pour teindre des fibres cellulose, principalement dans des nuances sombres telles que le noir, le brun et le bleu foncé.

d) Colorants basiques ou cationiques :

Sont des sels de composés organiques qui contiennent des groupes amino ou imino, ce qui les rend facilement solubles dans l'eau. Les liaisons se forment entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

e) Colorants de cuve :

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

f) Colorants directs :

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

g) Colorants dispersés :

Ont une très faible solubilité dans l'eau et sont utilisés sous forme de fines poudres dispersées dans le bain de teinture. Lors d'une teinture à haute température, ces colorants sont capables de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer.

I.3 Utilisation des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

I.4 Toxicité des colorants:

De nombreuses études ont démontré les effets toxiques et/ou cancérogènes des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement. Leur toxicité est principalement due à la présence de groupes cancérogènes tels que les groupes aromatiques, phthalogènes, cyanurés, sels de baryum et de plomb. Ces groupes cancérogènes, qu'ils soient sous forme électrophile ou radicalaire, attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN, entraînant ainsi une altération du code génétique, des mutations et un risque de cancer [13].

Miller S'est particulièrement intéressé à la toxicité des colorants azoïques, qui se caractérisent par la présence de groupes azo (-N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces colorants entraîne la formation d'amines primaires qui provoquent la méthémoglobinémie, une condition caractérisée par une altération du transport de l'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été signalée pour la première fois en 1978 par Alankochez des personnes travaillant dans la manipulation et le mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans, et qui présentaient de l'asthme et/ou une rhinite d'origine professionnelle.

I.5 Impact des colorants sur la santé et l'environnement :

L'utilisation des colorants peut présenter des dangers à la fois pour l'environnement et pour l'être humain.

➤ Sur l'environnement :

Le rejet de ces eaux chargé en colorants dans l'écosystème constitue une source alarmante de pollution, d'eutrophisation et de perturbation esthétique de la vie aquatique. De

plus, il présente un danger potentiel de bioaccumulation, avec des effets pouvant se propager à l'homme par le biais de la chaîne alimentaire. Il est donc crucial de prendre des mesures pour minimiser ces impacts néfastes [14].

➤ **Sur la santé :**

Les effets cancérigènes, des tumeurs urinaires, des risques de cancer de la thyroïde, des impacts sur le système nerveux central et une augmentation de la perméabilité intestinale [15]. Il est donc primordial de prendre des mesures pour limiter l'exposition à ces colorants et préserver la santé des individus.

Chapitre II : Généralités sur la bentonite, les biosorbants et l'adsorption

II.1 Argiles

L'argile est l'une des matières premières les plus utilisées depuis la plus haute antiquité. En effet, grâce à sa plasticité, elle permettait de fabriquer des récipients nécessaires à la vie quotidienne.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques à la surface, et surtout l'échangeable des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent aux argiles des propriétés hydrophiles. [16]

Parmi les différents types de minéraux argileux : le kaolin, les smectites, la bentonite....

II.2 Bentonite :

Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [17], elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). [18]

La bentonite existe sur plusieurs formes:

- Les bentonites sodiques naturelles qui sont très réactives, possèdent un taux de gonflement important, et fixent facilement les protéines.
- Les bentonites sodiques activées qui éliminent fortement les protéines mais tassent faiblement les lies.
- Les bentonites calciques plus efficaces sur le tassement des lies que les protéines.
- Les bentonites calciques activées, pour lesquelles un traitement est nécessaire afin qu'elles puissent fixer les protéines.

II.2.1 Microstructure de la bentonite

➤ Feuillet

Le feuillet est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques [19].

➤ Cristallochimie du feuillet

Les phyllo-silicates sont des silicates particuliers pour lesquels les tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ sont disposés en couches (la couche tétraédrique T) selon un motif hexagonal par mise en commun de trois oxygènes. La base de la couche tétraédrique est électriquement neutre.

Chapitre II : Généralités sur la bentonite, les biosorbants et l'adsorption

Les oxygènes apicaux sont reliés à une couche d'octaèdres (O). Lorsque la couche O est liée de part et d'autre à une couche T, on obtient le groupe des phyllo-silicates T:O:T ou 2:1. [18]

Les solides qui agissent en tant qu'adsorbants présentent tous une structure microporeuse qui leur confère une surface active de masse très élevée. Dans la pratique, les adsorbants utilisés peuvent être d'origine organique (d'origine végétale ou animale) ou minérale. Ils sont utilisés tels quels ou subissent un traitement d'activation visant à augmenter leur porosité. Parmi les adsorbants les plus couramment utilisés dans les applications de traitement des eaux, on retrouve les suivants :

- Charbon actif
- Zéolithes
- Gel de silice
- Argiles
- Biosorbants

II.3 Matériaux biosorbants : (argile/ biomasse)

II. 3.1 Définition des matériaux biosorbants

Un matériau biosorbant est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [20] Ces matériaux sont formés d'une matrice argileuse et d'un renfort biomasse (végétale ou animale. [21] [22]

II. 3.2 Classement des matériaux biosorbant

La structure des matériaux biosorbants peut être subdivisée en deux classes et cela en fonction des du type de la biomasse.

a- Biosorbant végétale : à base de la biomasse végétale

b- Biosorbant animale : à base de la biomasse animale

II.3.3 Biomasse :

La biomasse est définie en général comme étant la masse totale de matière organique dans un biotope. Elle se produit dans la nature à partir de la matière végétale vivante, ainsi que de résidus d'organismes vivants et morts. La biomasse végétale est formée par la photosynthèse, les cellules chlorophylliennes absorbent la lumière du soleil et convertissent le CO₂ pénétrant les ouvertures du stomate en composés du carbone riches en énergie.

II.3.4 Utilisation de la biomasse :

Les domaines d'utilisation des biomasses sont multiples, nous citons :

- Le domaine pharmaceutique
- Le domaine agricultures
- Le domaine cosmétique
- Les énergies renouvelables
- L'adsorption

II.4 Application des matériaux biosorbants dans l'élimination des colorants textiles

De nombreux travaux rapportés dans la littérature [3, 10, 13], ont montré que la bentonite est un adsorbant efficace des colorants textiles, notamment les colorants basiques. Cette élimination se fait par adsorption physique, suivant une cinétique de deuxième ordre.

D'une autre part, plusieurs études ont été réalisées sur l'adsorption des colorants textiles sur la biomasse végétale (*Ammodaucus leucotrichus*). [23]

Nous voulons tester l'adsorption d'un colorant textile acide sur un nouveau matériau combiné Bentonite – *Ammodaucus leucotrichus*

II.4.1 Généralité sur l'adsorption

A l'interface d'un système solide - liquide, il se produit des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthodes de séparation. Quel que soit le système, l'interface peut intervenir dans la fixation des molécules de la phase liquide sur la phase solide. Ce phénomène s'appelle adsorption. L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects tels que le mécanisme selon lequel, la molécule de liquide s'adsorbe à la surface du solide, les propriétés structurales de l'interface, le mode de mise en contact entre les deux phases ainsi que les conditions opératoires.

II.4.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. [24] Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

II.4.3 Différents types d'adsorption

On distingue souvent la chimisorption et la physisorption qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature (**Tableau II .1**) :

Chapitre II : Généralités sur la bentonite, les biosorbants et l'adsorption

a) Adsorption chimique

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à 50 kJ mol⁻¹). [25]

b) Adsorption physique

L'adsorption de molécules sur un adsorbant se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et l'adsorbat. Ces forces sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. [26]

Tableau (II .1) : Principales différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Distribution de l'individualité des molécules

Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10kcal/mole	Supérieure à 10kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

II.4.4 Isothermes d'adsorption

La mise en contact d'un adsorbant et d'un adsorbé conduit à un équilibre thermodynamique qui s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente.

II.4.4.1 Types d'isotherme:

II.4.4.1.1 Phase gazeuse:

Les isothermes d'adsorption obtenues d'un graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (n_a) en fonction de la pression relative ($\frac{P}{P_s}$) du fluide adsorbé. L'allure des isothermes d'adsorption physique nous renseigne sur les caractéristiques texturales du matériau en question. Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe est différente.

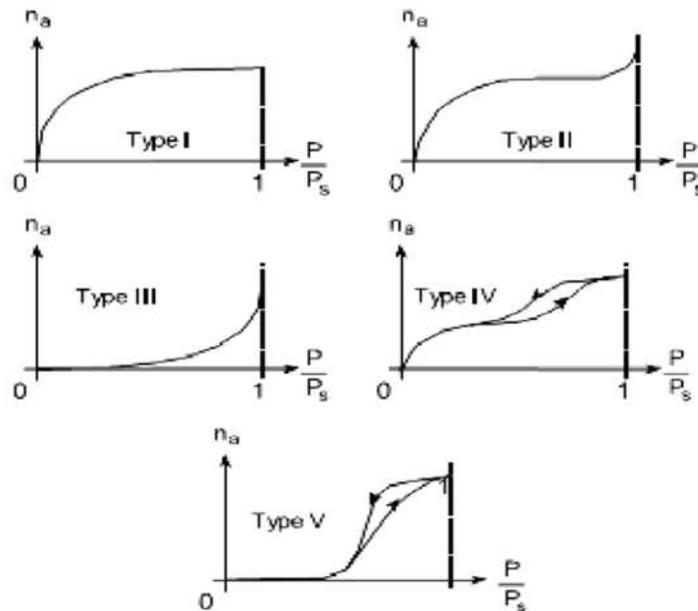


Figure (II.1) : Classification des isothermes selon Brunauer et Coll. [27]

Avec :

P : pression de l'adsorbant en phase fluide et P_s : pression de l'adsorbant à la saturation.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. La grande majorité des isothermes d'adsorption peut être classée en cinq catégories selon leur allure (figure II.1) [27].

a) Isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux dont le diamètre est inférieur à 25 Å. Les diamètres des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz ; les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions.

Ce type d'isotherme est relative à une adsorption en monocouche et elle peut être physique ou chimique [27] [28].

b) Isotherme de type II

Ce type II est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500 Å. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

c) Isotherme de type III

Elle indique la formation de couches poly moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface soit recouverte complètement d'une couche mono moléculaire. L'adsorption

additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

d) Isotherme de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt méso poreux de diamètre des pores compris entre 20 et 500 Å. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

e) Isotherme de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles pressions. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbats qu'entre molécules adsorbant-adsorbat.

Après avoir atteint la saturation ($P/P_s=1$), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbés sur le solide pour les valeurs de pression relatives (P/P_s) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption, ce qui conduit à l'apparition du phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restante adsorbée lors de la désorption pour une valeur (P/P_s) donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la figure (II.2). [29]

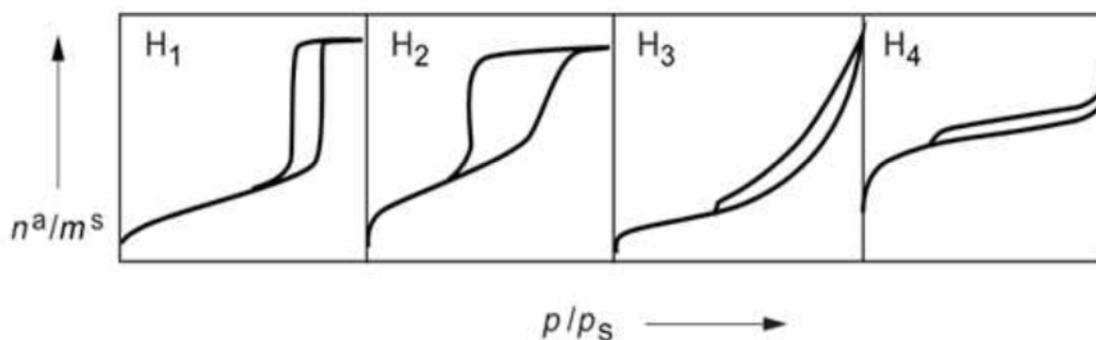


Figure (II.2): Classification selon IUPAC des quatre types d'hystérésis [29]

II.4.4.1.2 phase liquide

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, Quatre classes principales appelées S, L, H et C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées sur la figure (II.3). [30]

a) Isothermes convexes de type S

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.

L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. [31].

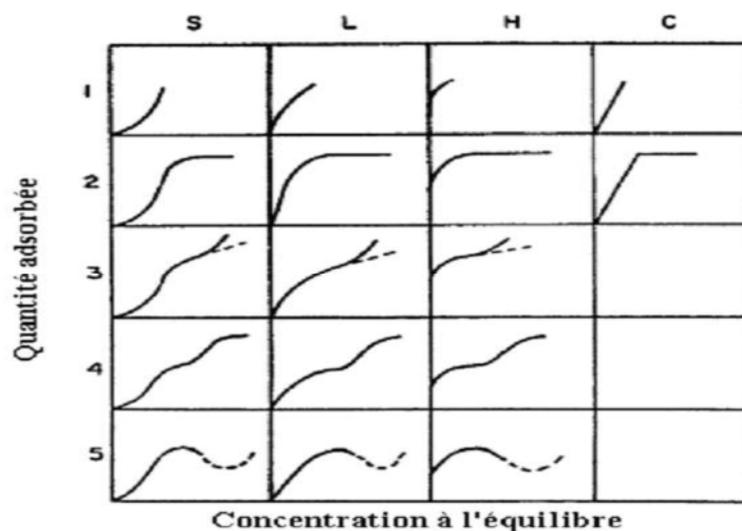


Figure (II.3) : Classification des isothermes par Giles et coll. [30]

b) Isothermes concaves de type L

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté et devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

c) Isothermes de type H (haute affinité)

Elles sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions.

d) Isothermes de type C

Dans le cas de l'isotherme linéaire de type C, la répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules du solvant. Avec ce type d'isotherme, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat.

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouche. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue.

[30] [32]

II.4.5 Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

II.4.5.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [29]

- Seul une couche mono moléculaire se forme sur le solide ;
- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation (II.1)

$$q_e = q \frac{C_e}{1+C_e} \max \quad (\text{II.1})$$

Ou :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m : quantité maximale adsorbées (mg.g⁻¹).

C_e : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.l⁻¹).

b : constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) (l.mg⁻¹).

La transformée linéaire de ce modèle est donnée par l'équation (II.2) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (\text{II.2})$$

En portant $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_{\max} b}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max}}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} et b (q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par unité de masse de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire, b : liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide).

II.4.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas d'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide. [33][34]

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.3).

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.3})$$

Où

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

C_e : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.l⁻¹).

K et n sont des constantes expérimentales associées à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système respectivement. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est sous la forme(II.4) :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

II.4.5.3 Les autres modèles d'adsorption

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich... Mais la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate.

II.4.6 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes comme schématisé sur la figure(II.4) [34]

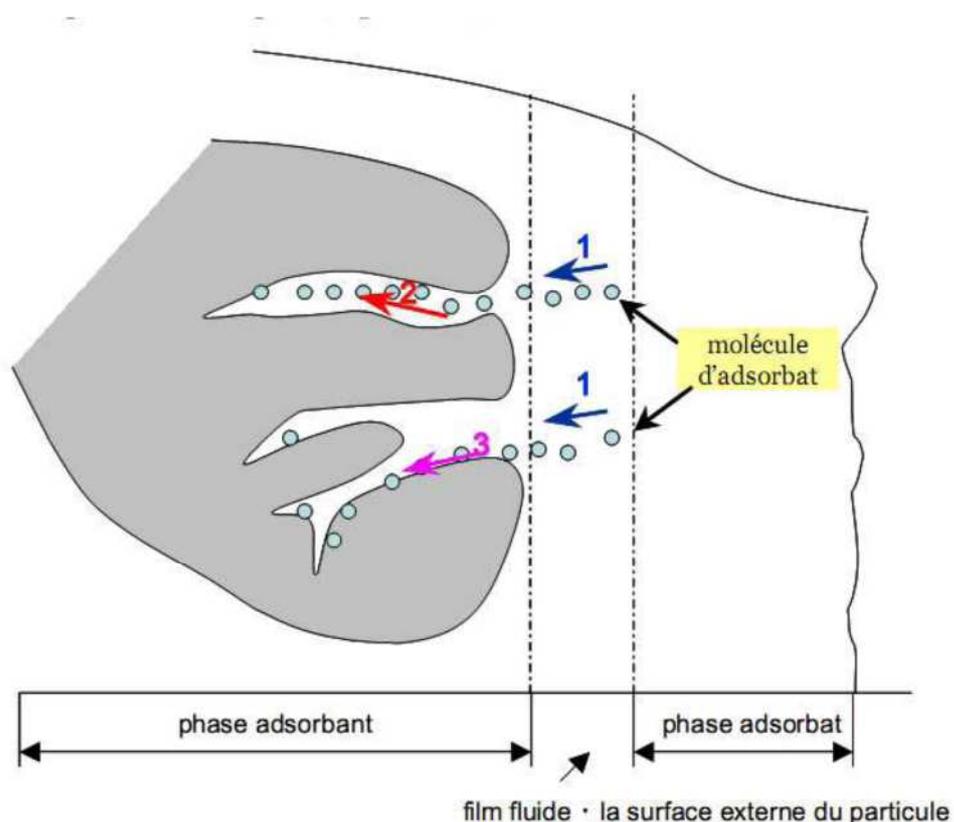


Figure (II.4): Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion de surface [35]

1. Transfert de masse externe : correspond au transfert du soluté par diffusion à travers le film fluide autour du grain au sein de la solution à la surface externe des grains.

2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3. Diffusion de surface : correspond aux sauts des molécules déjà adsorbées le long de la surface du pore [35].

II.4.7 Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert (résistance externe et interne opposée au transfert) et aussi de la vitesse de la réaction d'adsorption. La modélisation de la cinétique d'adsorption nous permet de savoir l'étape limitante. On parle ainsi de modèles basés sur la réaction et de modèles basés sur la diffusion.

II.4.7.1 Modèles basés sur la réaction

a) Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif.

L'équation(II.5) différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre est :

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

Avec q_e et q_t respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t. k_1 Est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation I.11 entre 0 et t conduit à l'équation (II.6) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (\text{II.6})$$

La valeur de q_t en mg/g est à l'instant t est calculée à l'aide de la relation (II.7) :

$$(q_t) = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{II.7})$$

Avec

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

C_0 : Concentration initiale (mg/l)

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t (mg/l)

b) Modèle pseudo- second ordre

Ce modèle développé par Y.S. Ho et G. McKay [36] traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo-seconde-ordre suit l'équation (II.8) :

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

Elle a pour solution(II.9) :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \quad (\text{II.9})$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéaire suivante(II.10) :

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

q_e : Constante de vitesse du second ordre (mg. g⁻¹.min⁻¹).

Notons que q_e et k_2 sont déterminés en traçant $\frac{1}{q_e - q_t}$ en fonction de t .

II.4.7.2 Modèles basés sur la diffusion

a) Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante (II.11) :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_f \frac{A}{V} t \quad (\text{II.11})$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s⁻¹) ; t : (s) ;

$\frac{A}{V}$: Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm⁻¹).

b) Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris. [37]

$$q_t = K_d \sqrt{t} \quad (\text{II.12})$$

Où :

K_d : Coefficient de diffusion interne (mg.g⁻¹.min^{-1/2})

En représentant q_t en fonction de \sqrt{t} , on obtient la constante de vitesse K_d , ce qui nous permet de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

II.4.8 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence

Sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, desquels nous citons:

a) Adsorbant [38]

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

b) Adsorbat [39][38]

- Sa taille moléculaire
- Sa polarité
- Sa solubilité

c) Conditions opératoires [40]

- pH
- La concentration en adsorbat et en adsorbant
- Forces ioniques
- Température de la solution
- Temps de contact adsorbat-adsorbant
- Vitesse d'agitation

Chapitre III : Les Plans d'expériences**III.1 Introduction**

Traditionnellement, les chercheurs ont effectué des expériences en séquence, en modifiant les paramètres les un à la fois. Bien que cette méthode donne des résultats, elle prend du temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences ne permet pas d'entrevoir les effets sur la réponse et les interactions de plusieurs en même temps. Pour résoudre ce problème, une approche rigoureuse doit être adoptée lors de la réalisation des tests. Les méthodes de conception expérimentale sont basées sur le fait que des expériences bien organisées conduisent souvent à une analyse statistique et à une interprétation des résultats relativement simples. Le plan d'expériences vise à organiser des expériences de manière économique et rationnelle en fonction de certains paramètres. Cette méthode garantit la qualité des résultats expérimentaux tout en fournissant maximum d'informations avec un minimum d'expérimentation [41]. Pour utiliser les plans d'expériences, nous devons aborder une méthodologie. Cette méthodologie s'articule selon les étapes suivantes:

- Formalisation du problème ;
- Planification ;
- Expérimentation ;
- Analyse des résultats ;
- Optimisation de la réponse.

Le but de ce travail est d'étudier l'interaction entre les paramètres d'adsorption : le pH, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et la température X_i (ou facteur) et taux d'excrétion Y_i (ou réponse). Nous travaillons directement sur le plan de tests afin que les expériences et les tests de caractérisations puissent être organisés de manière plus fiable et précise. Divers schémas ont été mis en œuvre pour répondre aux problèmes de découverte de modèles [39, 40].

III.2 Classification des plans d'expérience

- Le plan du premier degré : Ces plans dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets ou plans fractionnaires.
- Les plans du second degré : Ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit

des plans composites, de Doehlert, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle des facteurs

- Les plans des mélanges : qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus [41]. Le plan qui fait l'objet de notre travail est le plan composite centré.

III.3 La surface de réponse

Le plan X_i représente les coordonnées du point expérimental et Y_i sont les valeurs de la réponse en ce point. La conception expérimentale et la représentation géométrique des réactions nécessitent une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace tridimensionnel pour représenter les réponses dans une dimension et les facteurs dans deux dimensions. Chaque point de la zone d'enquête correspond à une réponse. L'ensemble de tous les points de la région d'intérêt correspond à un ensemble de réponses situées sur une surface appelée la surface de réponse. Nous nous efforçons d'obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

III.4 Vocabulaire des plans d'expériences :

III.4.1 Facteurs :

Les facteurs sont les variables que nous voulons étudier et devraient influencer une influence le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continus ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. En général, nous considérons des facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que nous contrôlons. Le coefficient est borné par deux bornes : une borne inférieure (borne inférieure) et une borne supérieure (borne supérieure). Un niveau bas est indiqué par un signe (-1) et un niveau haut par un signe (+1) [42].

III.4.2 Réponses :

Les expérimentales sont des symptômes mesurables observés lorsque le paramètre étudié varie. Le phénomène peut s'expliquer réactions expérimentales [43].

III.4.3 Matrice d'expérience :

Une matrice d'expérimentation est un objet mathématique représentant toutes les expériences réalisées sous forme codée ou non codée. Il s'agit d'un tableau composé de n lignes

correspondant aux n expériences réalisées et de K colonnes correspondant aux K variables étudiées. Les éléments X_{ij} de la matrice ainsi formée correspondent aux valeurs de niveau prises par la $j^{\text{ème}}$ variable dans la $i^{\text{ème}}$ expérience [44].

III.4.4 Effet d'un facteur :

Ce sont les effets des facteurs en variables codées sur la réponse, représentés sous forme d'un diagramme (figure III.1)., plus la pente est élevée, plus l'effet est important, et cela seul nous donne un indice.

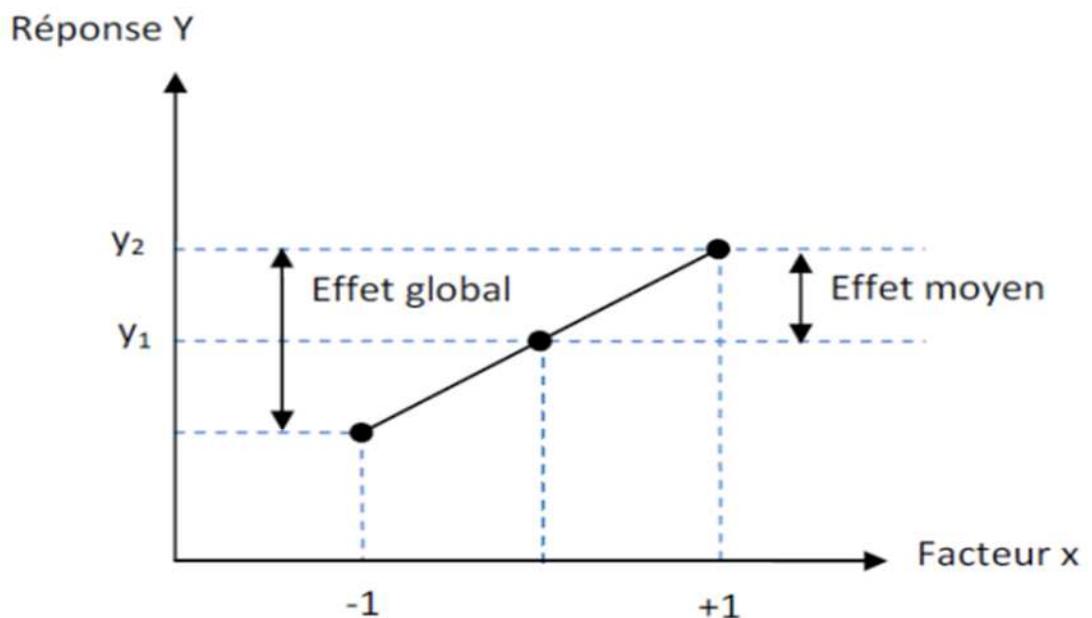


Figure (III.1) : Illustration de l'effet d'un facteur

III.4.5 Interaction :

La dépendance de l'influence d'un facteur sur l'importance d'un autre facteur s'appelle une interaction. Cette interaction se traduit sur le schéma (Figure III.2) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les lignes sont parallèles, plus le degré

d'interaction est faible.

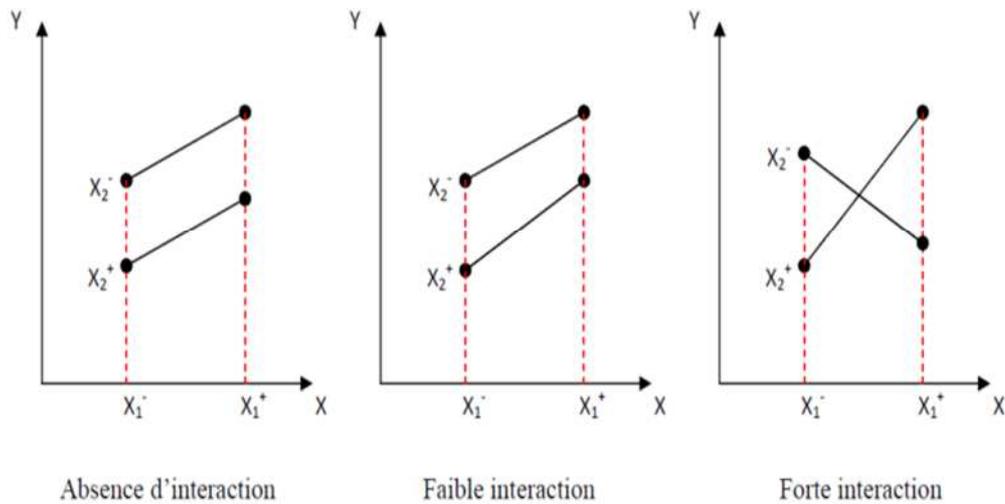


Figure (III.2) Interaction des facteurs

III.4.6 Modèle mathématique :

C'est une relation mathématique qui décrit le changement de réponse induit par la modification d'un ou plusieurs facteurs [45].

Le but de la modélisation de la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ultérieurement toutes les réponses pour la zone d'étude sans avoir à effectuer d'expériences. Ce modèle est appelé modèle hypothétique ou modèle a priori [46].

III.5 PLAN COMPOSITE CENTRE :

III. 1 Définition :

Le plan composite centré (plan de Box et Wilson) est le plan utilisé dans la construire d'une surface de réaction. Ceux-ci Ils permettent la création de modèle mathématiques quadratiques. Ceux-ci sont utilisés pour les variables continues. Un plan composite se compose de trois parties :

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- Au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- Des points axiaux, ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs. La figure(III. 1) représente un plan composite pour deux facteurs :
- Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan factoriel 2², le point E est le point central (il peut être répété une ou plusieurs fois), les point F, G, H et I sont les points axiaux, ils forment ce que l'on appelle le plan en étoile [47].

Le nombre total d'essais (N) à réaliser pour un plan composite centré est la somme de :

- nf : Essais d'un plan factoriel complet ;

- $2k$: Essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine (k : nombre de facteurs) ;
- n_0 : Essais au centre du domaine

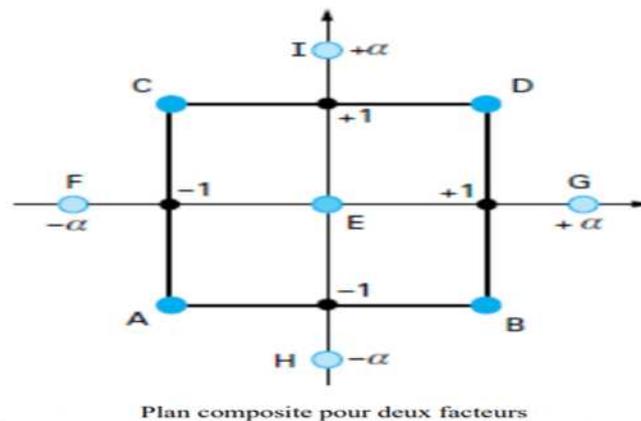


Figure (III.3) : Plan composite pour deux facteurs

III. 2 Propriétés du plan composite centré :

Les plans d'essai composites centraux présentent l'avantage de pouvoir faire varier le paramètre α (la distance de point axial au centre, également appelé critère de rotation dans la littérature anglo-saxonne) pour obtenir des propriétés différentes. Les configurations les plus courantes sont.

a) Plans composites centrés isovariants :

C'est la propriété la plus souvent recherchée pour ce type de plan d'expérience (la plupart des logiciels fournissent automatiquement des plans isovariants). La propagation de la réponse moyenne prédite au point x ne dépend que de la distance entre x et le centre du domaine. Un plan d'expérience composite centré est isovariant par transformations orthogonales si et seulement si [48]

$$\alpha = (n_f)^{1/4} \dots\dots\dots(III.1)$$

b) Plans composites centrés presque-orthogonaux :

Pour les modèles quadratiques, il est impossible d'obtenir un plan orthogonal standard en raison des termes hors diagonale. L'objectif d'un plan composite centré presque orthogonal

est de se rapprocher le plus possible de la situation orthogonale. Les plans expérimentaux composites centrés ne sont presque orthogonaux que si [52, 53] .

$$\alpha = \left(\frac{n_f(\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \dots\dots\dots(III.2)$$

On remarque que la presque-orthogonalité est atteinte pour une valeur du paramètre α dépendant du nombre total d'expériences N

c) Plans composites centrés équiradieux :

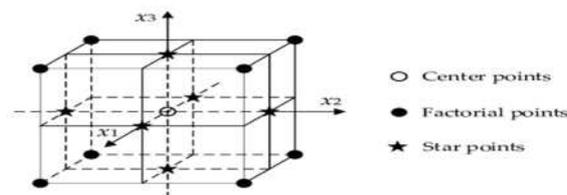
L'objectif de ce type de conception est que toutes les unités expérimentales (sauf la réplique centrale) soient placées à la même distance du centre du domaine. Ceci n'est possible que pour [49, 50]

$$\alpha = \sqrt{k} \dots\dots\dots(III.3)$$

L'utilisation d'un tel plan permet de placer tous les points expérimentaux sur les limites de la zone expérimentale.

d) Plans composites centrés à faces centrées :

Pour ce type de plan, nous supposons une valeur de paramètre $\alpha = 1$. Si nous considérons la partie factorielle comme les sommets du cube unité $[-1, 1]^k$ ou un sous-ensemble des 34 sommets, alors le plan composite est le centre de la face. Ainsi choisir $\alpha = 1$ équivaut à pointer l'axe vers le point suivant. Le centre de la face d'où sortir ce cube. L'intérêt principal de ce type schéma réside dans le fait que tous les éléments considérés n'ont que trois niveaux différents (-1,0 et 1 sous forme codée) [51]



Plan composite centré à faces centrées avec 3 facteurs (3^k)

Figure (III.4) Plan composite centré à faces centrées avec 3 facteurs [51]

III. 3 Forme matricielle du modèle mathématique :

Pour un modèle à quatre facteurs, 31 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 15 coefficients de l'équation de la régression (tableau III.1). Cette matrice empirique définit le niveau de chaque coefficient dans l'équation du modèle pour chaque essai dans chaque colonne. La forme matricielle s'écrit :

Tableau (III.1) : Forme matricielle du modèle mathématique :

N°d'essai	X0	X1	X2	X3	X4
1	1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	-1
4	1	1	1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	-1
6	1	1	-1	1	-1
7	1	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1	-1
9	1	-1	-1	0	1
10	1	1	-1	0	1
11	1	-1	1	0	1
12	1	1	1	0	1
13	1	-1	-1	-2	1
14	1	1	-1	2	1
15	1	-1	1	0	1
16	1	1	1	0	1
17	1	-2	0	0	0
18	1	2	0	0	0
19	1	0	-2	0	0
20	1	0	2	0	0
21	1	0	0	0	0
22	1	0	0	0	0
23	1	0	0	0	-2
24	1	0	0	0	2
25	1	0	0	0	0
26	1	0	0	0	0
27	1	0	0	0	0
28	1	0	0	0	0
29	1	0	0	0	0
30	1	0	0	0	0
31	1	0	0	0	0

III. 4 Analyse statistique et validation du modèle :

L'analyse statistique et la validation de l'équation de régression quadratique sont effectuées exactement comme pour le plan factoriel complet 2^k . Pour les plans composites centrés, le calcul prend en compte le point central. La variance de la répétabilité est calculée de manière centralis

Partie II : partie Expérimentale

Chapitre IV : Matériels et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter les équipements utilisés dans cette étude, en mettant en évidence les différentes techniques employées pour caractériser les matériaux adsorbant synthétisé, ainsi que les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux mis en place pour assurer une quantification précise des résultats obtenus.

IV.1 Matériels et Appareillages :**IV.1.1 Matériels utilisés :**

- Fioles jaugées de 25ml, 100 ml ;
- Béchers (100 ml) ;
- Erlenmeyers ;
- Tubes à essais ;
- Verres à montre ;
- Barreaux magnétiques ;
- Eprouvettes graduées ;
- Pipettes graduées de 1ml, 5ml et 10ml;
- Entonnoirs ;
- Pissettes ;
- Parafilms ;
- Papier filtre.
- Un mortier

IV.1.2 Appareillages :

- **Balance :** les pesées ont été réalisées sur une balance analytique type (RADWAG : Max=220g, d=0.1mg).
- **pH mètre :** Les pH des solutions ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque (MARTINI, MI151) d'une électrode combinée en verre.
- **Plaque chauffante avec agitation magnétique :** le chauffage et l'homogénéisation des solutions ont été assuré par une plaque de marque (BOECO, Magnetic Stirrer MSH-300N).
- **L'étuve :** l'étape de séchage a été réalisée dans une étuve de marque (MEMMERT).

- **Spectrophotomètre UV-visible** : le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans cette étude est un appareil de marque (GENESYS 10S UV-Vis).

IV.1.3 Réactifs utilisés :

IV.1.3.1 Produits chimiques :

Tableau IV.1 : réactifs utilisés

Réactif	Formule brut	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	99
Acide chlorhydrique	HCl	36

IV.1.3.2 Substances organiques:

➤ Matériaux biosorbant :

a) La plante végétale *Ammodaucus leucotrichus* :

Ammodaucus leucotrichus est une espèce unique appartenant au genre *Ammodaucus*, qui fait partie de la famille des Ombellifères. Cette plante est endémique d'Afrique du Nord, principalement du Sahara, y compris les îles Canaries, et elle est originaire d'Algérie. Elle prospère particulièrement dans les régions désertiques, souvent au pied d'une colline. *Ammodaucus leucotrichus* a été décrite pour la première fois par Ernest Saint-Charles Cosson en 1875. (Figure II.4).



Figure II.4 : *Ammodaucus*

b) Caractéristiques :

Ammodaucus leucotrichus est une plante annuelle sans poil, atteignant une taille de 10 à 15 cm. Elle possède des feuilles vertes très divisées en fines lanières. Les fleurs blanches sont regroupées en une ombelle et se transforment en un fruit ovale aplati recouvert de longs poils crépus. Les poils sont jaune-roux à la base puis deviennent blancs. Après la formation des fruits, l'ombelle se replie vers le centre, créant l'apparence d'un nid d'oiseau avec les graines à l'intérieur. Les fruits dégagent une forte et agréable odeur d'anis. Ils sont comprimés, mesurant environ 8-9 mm de long pour 4 mm de large, et sont densément couverts de longs poils soyeux.

c) Domaine d'utilisation :

Cette plante est très appréciée et ramassée, ce qui tend à la raréfier. Elles constituent un présent de choix.

- on en parfume le troisième thé
- les fruits se croquent et parfument l'haleine
- antispasmodique, carminatif, antiseptique gastro-intestinale. Et traditionnellement utiliser contre les diarrhées infantiles

C'est une plante médicinale, été collecté à Tiouliline dans la wilaya d'Adrar (Sud de l'Algérie). Adrar (27°52' N, 0°17' O), le deuxième plus grand département du pays couvrant environ 427 368 km² (Azzi et al, 2012). La plante sèche a été stockée dans un endroit sec jusqu'à l'analyse

Préparation de la biomasse :

Après une extraction des huiles essentielles par une hydrodistillation, le déchet de la plante *Ammodaucus leucotrichus* a été récupéré et séché pendant plusieurs jours dans une étuve à 80°C puis broyé à l'aide d'un broyeur en porcelaine et tamisé avec un tamis de 100µm et enfin stocké dans les sachets hermétiques loin de l'humidité.

d) Le colorant acide bleu 193 :

Appartenant à la famille des colorants textiles acides, commercialisés sous le nom acidol dark bleu M-TR, nous a été fourni par l'Entreprise : Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau suivant et sa structure chimique est la suivante

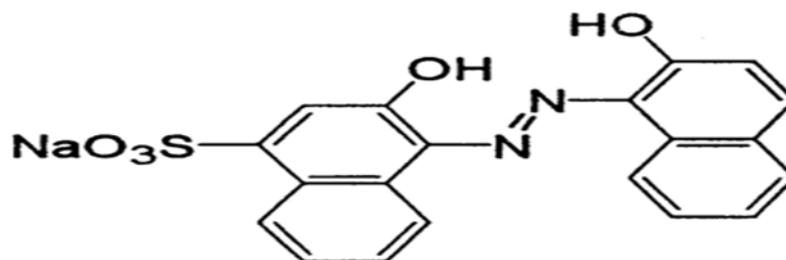
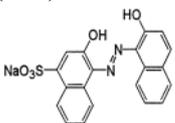


Figure IV.1 : Structure chimique du colorant textile acide bleu 193

[Tableau IV.2 : Caractéristiques du colorant Acide bleu 193

Type de colorant	Nom commerciale	Formule moléculaire	Molécularité (g/mole)	λ_{\max} (nm)	CAS
Colorant acide (AB) 	- acidoldark bleu M-TR (acide bleu 193)	$C_{20}H_{13}N_2NaO_5$ S	416.38	576	12392-64-2

IV.1.3.3 Substances inorganiques :

- **La Bentonite** : l'argile utilisée dans ce travail est de type bentonite **sodique**

C'est une bentonite sodique riche en montmorillonite, elle nous a été fournie par l'Entreprise BENTAL (Alger), ces principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3: Composition chimique de Bentonite BM

Oxyde	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%K ₂ O	%CaO	%MgO	%Na ₂ O	%PF
BM	12-18	55-65	10 ⁻⁶	0,76- 1,75	1-5	2-3	1-3	6,9

IV.2 Protocole expérimental de synthèse du biosorbant (Bentonite- AMODOCUS) :

Le déchet obtenue après l'extraction des huiles de cette plante, a été séché dans une étuve à 80C°, broyé et conservé loin de l'humidité

- Une masse de 50 g de la bentonite sodique a été mélangée avec une même masse de la plante broyée dans un bécher de 1 L
- Une masse de 300 ml de la solution NaOH (0.1 M) a été rajouté
- Le mélange a été soumis sous agitation pendant 10 jours sous 60C°
- Le mélange a été récupérer, filtrer et sécher, broyé et tamiser
- La matrice obtenue est calciné à l'aide d'un four sous 300C° pendant 6h

Le biosorbant obtenue bentonite- Ammodaucus B-A été conservé pour analyse ainsi pour l'application dans l'adsorption du colorant acide bleu

IV.3 Méthodes de caractérisations :

IV.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive utilisée pour l'identification et la détermination qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un échantillon solide

Le principe général de la méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions ; on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; les résultats sont représentés sur des diffractogrammes. [52]

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique, structure, des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilements. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire ou d_{hkl} , ou les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg : [53]

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau de RX incident ($\lambda_{Cu_{k\alpha 1}} = 1,54 \text{ \AA}$ (raie $k_{\alpha 1}$ du cuivre))

θ : l'angle de diffraction d'un plan inter-réticulaire (en rd).

d_{hkl} : distance inter-réticulaire (en Å)

n : ordre de réflexion

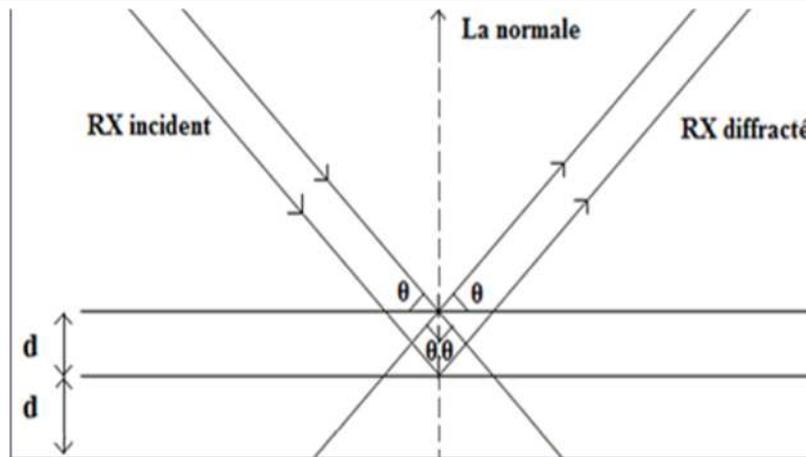


Figure IV.2 : Schéma de diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre de poudre de type PANALYTICAL, sur des échantillons poudres (séchés et broyés ($40\mu\text{m}$)) pour les kaolins hybrides, kaolin brut, Bentonite hybrides et Bentonite brut, l'analyse a été effectuée sur les échantillons séchés à températures 50°C à l'état solide.

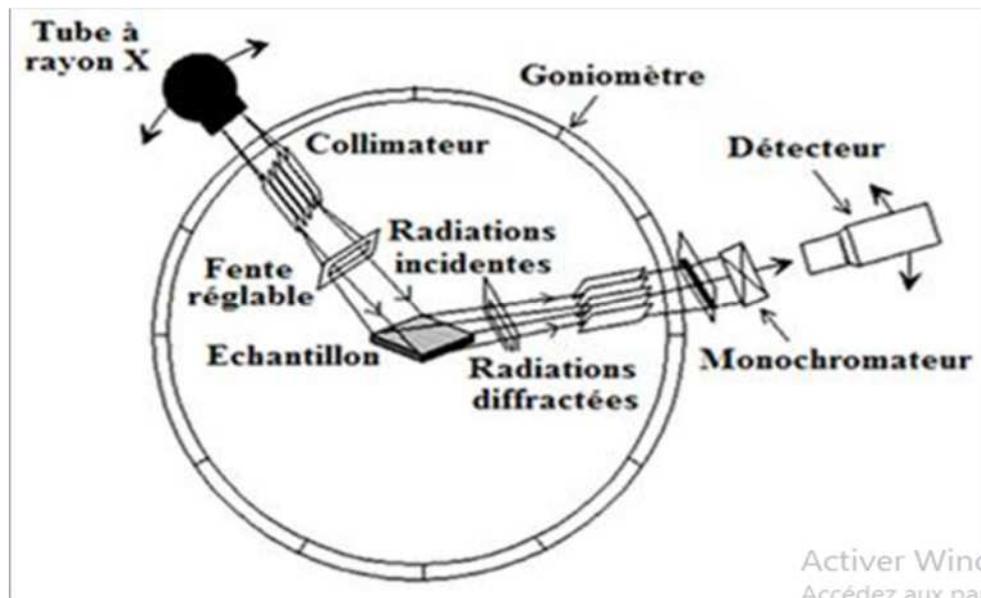


Figure IV.3: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X

IV.3.3 Spectrophotométrie :**IV.3.3.1 Définition :**

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou densité optique d'une substance chimique donnée en solution. [61] Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncée par la loi de Beer Lambert. La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

IV.3.3.2 Spectrophotomètre UV-Visible :

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée [62]

Le spectrophotomètre est constitué de :

- Sources de lumières visible.
- Un monochromateur permettant de générer à partir d'une source, de la lumière visible. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche.
- Une cuve contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1, 2,4 ou 5cm du trajet optique). La condition principale de la cuve est transparente aux radiations d'étude en plastique ou en quartz.
- Une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- Un détecteur ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.
- Un appareil de mesure ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur

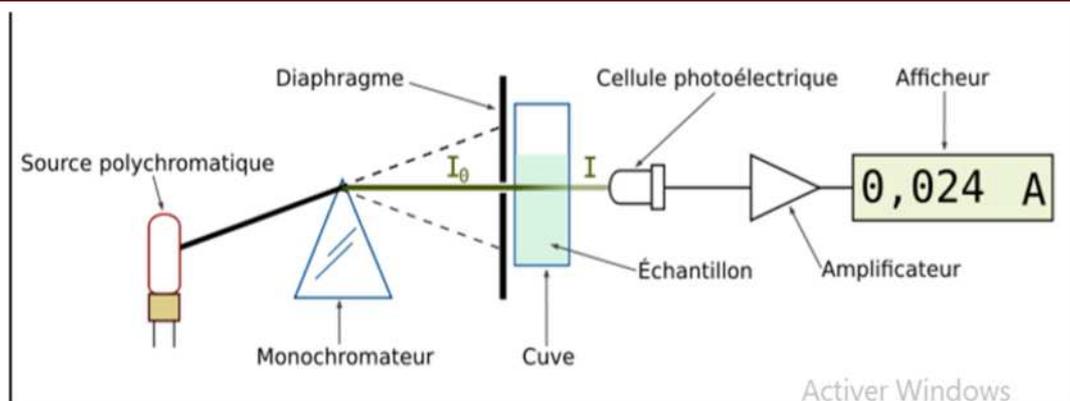


Figure IV.5 : Schéma d'un trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.

IV.3.3.3 Principes de la loi de Beer-Lambert :

Lorsqu'une d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance A de la solution comme : $A = \log_{10} (I_0 / I)$ On parle aussi de transmittance définie par la relation : $T = I_0 / I$ C'est-à-dire que $A = -\log T$ L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi, pour une solution limpide contenant une espèce absorbante :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

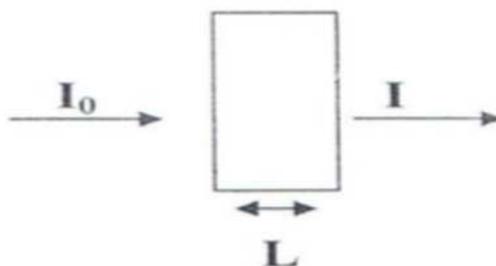


Figure (IV.6) : Principe de la loi de Beer-Lambert

Avec :

- A est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ .
- C (en mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante.
- L (en cm) est la longueur du trajet optique.
- $\epsilon\lambda$ (en L/mol.cm) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

IV.4 Application de biosorbant B-A dans l'adsorption des colorants alimentaire AB :

IV.4.1 Paramètres étudiés :

L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant sur biosorbant B-A a été présentée. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale du colorant (mg/l) ;
- La température de travail (C°);
- Le pH ;
- La masse de biosorbant (mg).

IV.4.2 Protocole expérimental :

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité, en mettant en contact une masse de l'adsorbant (biosorbant B-A) avec une solution de colorant de concentration initiale C_i (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique. (Figure IV.7)

Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont filtrés et la concentration résiduelle de l'échantillon est mesurée. Les résultats sont obtenus, sur un spectrophotomètre UV-Visible, après établissement d'une courbe d'étalonnage.

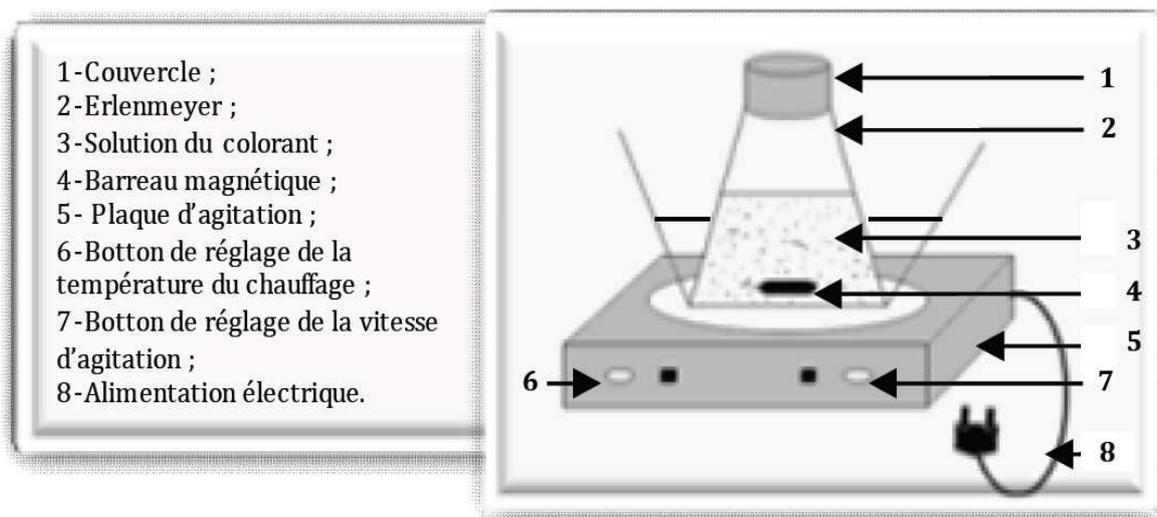


FIG VI.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption

IV.4.3 Méthode de dosage :

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le λ_{\max} est déterminé après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

Les résultats de concentration résiduelle du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse.

Dans notre cas $\lambda_{\max}=580\text{nm}$ à $\text{pH}=4$, $\lambda_{\max}=579\text{nm}$ à $\text{pH}=5$ et $\lambda_{\max}=574\text{nm}$ à $\text{pH}=6$, $\lambda_{\max}=582\text{nm}$ à $\text{pH}=7$, $\lambda_{\max}=574\text{nm}$ à $\text{pH}=8$.

Sachant que Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type (MARTINI, MI151). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basique.

IV.4.4 Préparation de la solution mère d'Acide bleu à 1000 mg/l:

A l'aide d'une balance analytique et spatule, on met quelques quantités (100mg) de dans une fiole jaugée (100ml) et on ajoute la solution tampon jusqu'au trait de jauge avec l'agitation.

IV.4.5 Préparation de la solution fille à 100 mg/l :

A l'aide d'une pipette graduée on prélève un volume (10ml) de solution mère, après on le verse dans une fiole jaugée (100ml) égale à celui de solution fille désirée et on complète avec la solution tompon jusqu'au trait de jauge.

$$C1.V1=C2.V2 \quad (IV.3)$$

Avec :

C1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C2 : concentration de la solution fille (mol/l) ;

V1 : volume de la solution mère à prélever (ml);

V2 : volume de la solution fille (ml).

IV.4.6 Préparation des solutions étalon :

A partir de solution fille déjà préparée nous avons pris les volumes suivants en ml (2.5, 5,7.5, 10,12.5, 5,20). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (10ml).Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C1.V1=C2.V2 \quad (IV.4)$$

Avec :

C1 : concentration de la solution fille (mol/l) ;

C2 : concentration de la solution étalon (mol/l) ;

V1 : volume de la solution fille à prélever (ml) ;

V2 : volume de la solution étalon (ml) ;

IV.4.7 Calcul des quantités adsorbées (qt) :

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t, qt (mg/g), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (IV.5)$$

C_i : Concentration initiale du colorant (mg/l);

C_t : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t (mg/l);

m : Masse de solide (g);

V : Volume de la solution (ml).

IV.4.8 Détermination du taux d'élimination du colorant (Re %) :

Le taux d'élimination (**Re %**) est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{Re \%} = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (\text{IV.6})$$

Où :

C_e : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

IV.4.9 Détermination des courbes d'étalonnages :

En utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde pour la solution colorée nous avons pu établir les droites d'étalonnage représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration (C). L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai.

Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration C de AB pour chaque milieu (pH=4, pH5, pH6, pH=7, pH=8) sont représentées dans les tableaux ci-dessus :

Tableau IV .4 : évolution de l'absorbance en fonction de la concentration de l'AB

	pH4($\lambda_{\text{max}}=580$)	pH5($\lambda_{\text{max}}=579$)	pH6($\lambda_{\text{max}}=574$)	pH7($\lambda_{\text{max}}=582$)	pH8($\lambda_{\text{max}}=574$)
ci(mg/l)	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs
0	0	0	0	0	0
2,5	0,037	0,029	0,029	0,035	0,041
5	0,063	0,056	0,062	0,067	0,066
7,5	0,089	0,077	0,072	0,068	0,104
10	0,115	0,095	0,095	0,095	0,138
12,5	0,142	0,124	0,118	0,115	0,161
15	0,176	0,138	0,149	0,154	0,196
20	0,227	0,199	0,176	0,207	0,268

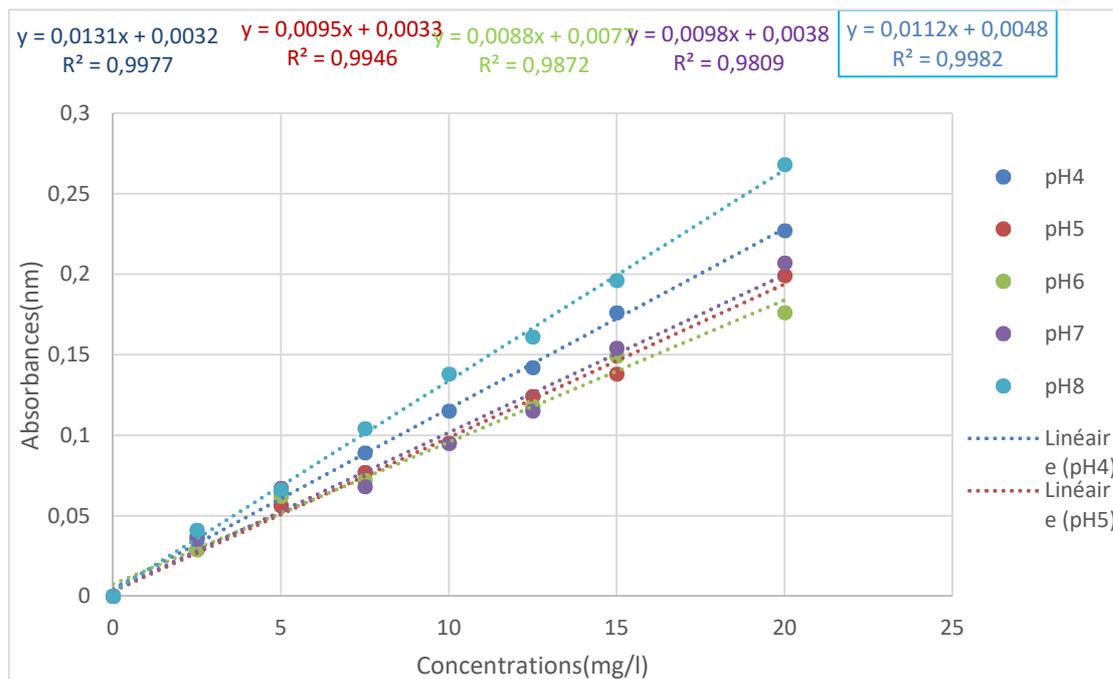


Figure (IV.8): évolution de l’absorbance en fonction de la concentration de l’AB

IV.5 Modélisation et optimisation par la méthode de composite centrée :

➤ **Etude préliminaire :**

Avant l’optimisation, plusieurs expériences sont réalisées pour déterminer les meilleures conditions de l’élimination de notre colorant (AB) par adsorption sur un Biosorbant bentonite-Ammaudacus.

IV.5.1 Choix des facteurs d’étude :

Le choix des facteurs d’étude lors de la réalisation d’un plan d’expérience s’avère l’un des points les plus importants. Dans notre étude, le choix de facteurs s’est porté sur les quatre paramètres nécessaires et affectant directement les caractéristiques de l’adsorbant, dont la concentration de l’Acide Bleu (X1), la masse du biosorbant (X2), le pH du milieu (X3) et la température (X4).

Tableau (IV.5) présente les facteurs choisis et le domaine d’étude dans lequel devrait être réalisée l’expérience

Tableau IV.5 : les facteurs choisis et le domaine d'étude

Variables	Facteur	Niveau +2	Niveau +1	Niveau 0	Niveau -1	Niveau -2
X1	Concentration du colorant AB(mg/l)	90	70	50	30	10
X2	Masse du biosorbant (mg)	90	70	50	30	10
X3	pH du milieu	8	7	6	5	4
X4	température (°C)	60	50	40	30	20

VI.5.2 Principe :

Le plan composite centré est le plan de surface de réponse le plus utilisé. Les plans composites centrés, comprennent un plan factoriel ou un plan factoriel fractionnaire avec des points centraux, auxquels s'ajoute un groupe de points axiaux (ou étoiles) qui permettent d'estimer la courbure.

Tableau (IV.6) : Matrice d'expérience du plan choisi.

N°d'essai	X0	X1	X2	X3	X4
1	1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	-1
4	1	1	1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	-1
6	1	1	-1	1	-1
7	1	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1	-1
9	1	-1	-1	0	1
10	1	1	-1	0	1
11	1	-1	1	0	1
12	1	1	1	0	1
13	1	-1	-1	-2	1
14	1	1	-1	2	1
15	1	-1	1	0	1
16	1	1	1	0	1
17	1	-2	0	0	0
18	1	2	0	0	0
19	1	0	-2	0	0
20	1	0	2	0	0
21	1	0	0	0	0

22	1	0	0	0	0
23	1	0	0	0	-2
24	1	0	0	0	2
25	1	0	0	0	0
26	1	0	0	0	0
27	1	0	0	0	0
28	1	0	0	0	0
29	1	0	0	0	0
30	1	0	0	0	0
31	1	0	0	0	0

La réponse choisie dans cette étude est le rendement d'adsorption qui est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$Re = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

C₀ : La concentration initiale du colorant (mg/L) ;

C_e : La concentration résiduel (à l'équilibre) du colorant dans la solution (mg/L).

IV.5.3 Modèle mathématique postulé :

Le modèle mathématique postulé que l'on utilise, en général, avec le plan composite centré est un modèle du second degré avec des interactions d'ordre deux.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 \quad (\text{IV.8})$$

Avec :

Y : la réponse ;

X₁, X₂, X₃ et X₄ représentent les niveaux (+2, +1, 0, 1, 2) des essais pour les facteurs 1, 2, 3 et 4 respectivement ;

b₁, b₂, b₃ et b₄ représentent les effets des facteurs 1, 2, 3 et 4 respectivement ;

b₁₂, b₁₃, b₂₃ et b₃₄ représentent l'interaction entre les facteurs 1 et 2, 1 et 3, 2 et 3 et 3 et 4 respectivement ;

b₁₁, b₂₂, b₃₃ et b₄₄ sont des coefficients quadratiques.

Ce modèle comporte 15 coefficients. Il faut donc au minimum 15 équations pour les estimer. Le plan composite centré pour quatre facteurs comporte 31 points expérimentaux donnant chacun une équatio

Résultats et discussion

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude, il est subdivisé essentiellement en Trois parties :

La première partie est consacrée aux résultats de la caractérisation du biosorbant modifié et de la biomasse utilisée dans l'étude.

La deuxième partie présente les résultats de modélisation des rendements d'élimination du colorant acide bleu, par la méthodologie des plans d'expérience en utilisant le modèle composite centré.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du colorant textile acide bleu sur le biosorbant synthétisé, suivie de la modélisation de la cinétique des isothermes d'adsorption.

Partie A

V.1. Caractérisations physico-chimiques du biosorbant (BS), bentonite (B) et la biomasse (BMS)

V.1.1 Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) a été déterminé selon la méthode [64] décrite comme suit :

- 50 ml de solutions de NaCl 0,01 M ont été ajustés à des valeurs de pH comprises dans un domaine

- [2 – 12], à l'aide de solutions de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Ensuite, 0,2 g du matériau a été ajouté à chaque solution à différents pH. Les suspensions ont été agitées pendant 48 h à température ambiante, et le pH final (pH_f) de la solution a été mesuré avec un pH-mètre étalonné. Le point de charge nulle (pH_{PZC}) est déterminé graphiquement à partir du tracé de pH_f en fonction de pH_i . Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.1 suivante :

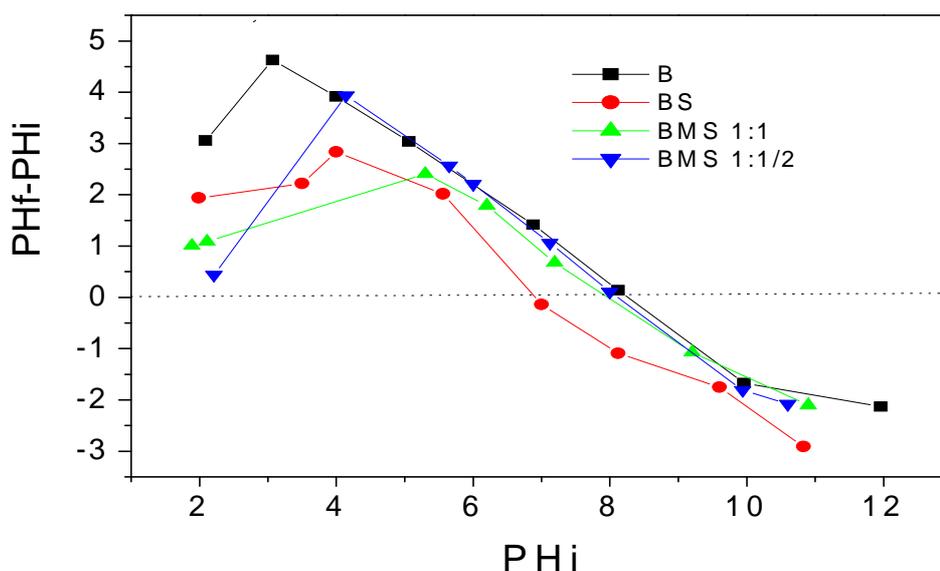


Figure V.1. Le point de la charge nul (pH_{PZC}) des matériaux B, BS et des biosorbants BMS 1:1 et BMS 1:1/2

On constate que le point zéro des adsorbants a également été étudié ; Ils sont 8,17 ; 6,8 ; 7,96 et 7,95 pour B, BS, BMS1 et BMS2 respectivement.

Les valeurs pH_{PZC} indiquent que la surface des biosorbants est un peubasique. Pour une solution pH supérieur à 7,96 pour BMS1, d'où ce dernier est un attracteurs ded'anions et pour le pH en dessous de ces valeurs, ce sont des attracteurs cations [63]

V.1.2. Caractérisation minéralogique par diffractions des rayons X

Une caractérisation minéralogique été réaliser par diffraction des rayon X de façon à mettre en évidence les espèces cristallines présentes dans nos matériaux, en utilisant un Diffractogramme X de type Bruker, D8-Advance et diffractomètre à rayons X avec rayonnement Cu-Ka (40 kV et 40 mA) de 3 à 50, à un débit de 3 (2h) / min, et le balayage à été réalisé de 0 à 80° sur des échantillons poudres.

Les résultats obtenus pour les quatre matériaux : bentonite (B), la biomasse (BS) et les biosorbant (BMS) a différents rapports 1 :1 et 1 :1/2 sont présentés sur les figures suivantes :

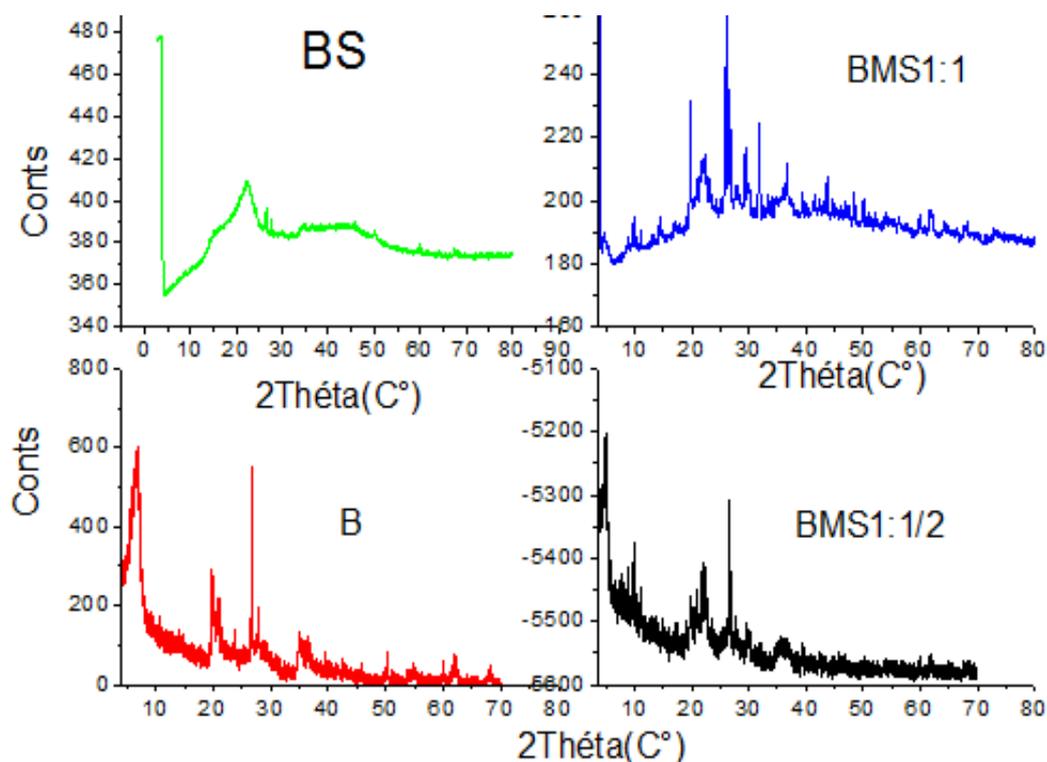


Figure V.2 : Diffractogramme X de la bentonite B, de la biomasse BS et le Biosorbants synthétisés BMS 1 :1 et BMS 1 :1/2

Le diffractogramme X de la bentonite B (figure V.2), nous montre que ce matériau est un mélange de montmorillonite (M), d'impuretés, de quartz (Q), de calcite (C), et de Clinoptilolite (Na, K, Ca) ce dernier est appartenant au groupe des silicates et/ou la famille des aluminosilicates hydratés, ses principaux pics de diffraction se situent à 2θ : $5,87^\circ$; $9,8^\circ$; $26,78^\circ$ et $31,95^\circ$.

Le diffractogramme de la biomasse BS est amorphe ce qui confirme la composition organique de notre échantillon.

Les diffractogrammes X de BMS1 :1 et BMS 1 :1/2 montrent que L'ajout de la biomasse à la bentonite provoque une légère modification de l'espace intercalaire du pic le plus caractéristique à la bentonite d'où le d_{001} passe de $6,56\text{\AA}$ pour la bentonite à $4,72\text{\AA}$ pour BMS1 :1 et $3,92\text{\AA}$ pour BMS 1 :1/2 , aussi on constate q'il ya des diminution des intensité de ce dernier , ce qui conduit à la modification de la structure de la bentonite , ce résultats s'interprète par l'intercalation de la biomasse dans les couches de silicates de la bentonite

D'hallieur on remarque que la variation du taux de la biomasse conduit à la diminution de l'intensité du pic le plus caractéristique à la bentonite [64, 65, 66]

V.1.3. Caractérisation par infrarouge FTIR

Afin d'obtenir des informations appréciables sur Les groupes fonctionnels des biosorbants et de s'assurer de la modification de ces derniers par la biomasse, la caractérisation par FTIR est appliquée.

L'identification des différentes bandes IR de vibrations a été effectuée à partir des tables d'identification infrarouge, ainsi qu'à partir des données relevées dans la littérature sur les biosorbants argiles – biomasse [67,68]

La figure V.3 représente les spectres IR respectivement de la bentonite B, la biomasse BS et le biosorbant BMS

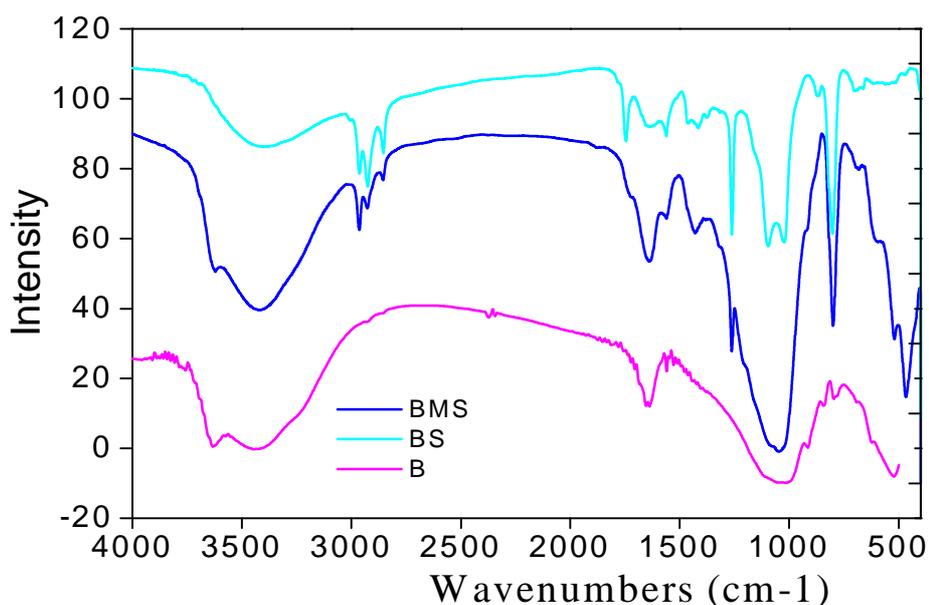


Figure V.3: Spectres infrarouges de la bentonite(B), la biomasse (BS) et le biosorbants (BMS)

➤ Discussion

Les résultats des spectres obtenus montrent que la biomasse contient des groupements d'amine, d'alcools, d'acides carboxyliques ainsi que la fonction cétone qui joue un rôle important dans le processus d'absorption.

Les bandes faibles situées vers 1660 et 1380 cm^{-1} , correspondent à $\text{C}=\text{O}$ et les vibrations d'étirement $\text{C}-\text{O}$ associées à des groupes carboxyliques (COOH), tandis qu'un large pic à 1020 cm^{-1} est attribué à une vibration d'étirement $\text{C}-\text{OH}$. [68]

Les pics observés à 1010 et 538 cm^{-1} , correspondent aux vibrations d'étirement $\text{C}-\text{O}$ des groupes alcool et des groupes $\text{C}-\text{N}$, respectivement.

Les pics autour de 1600–1770 cm^{-1} correspondent à la liaison $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique.

L'examen des spectres des bentonites (B) et le biosorbant BMS fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

- La bande située dans l'intervalle 3200–3500 cm^{-1} , avec un pic intense à 3419 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. Ont été observées dans les deux spectres de B et BMS [70]

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- La bande intense située entre 900 et 1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [68]

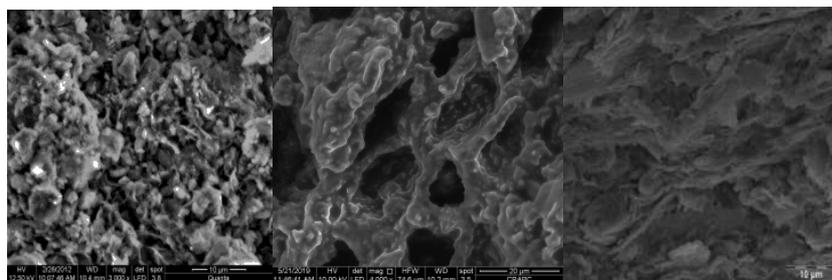
L'ajout de la biomasse fait apparaître les deux bandes d'élongation asymétrique et symétrique de C-H à 2856 cm^{-1} et 2956 cm^{-1} ainsi la bande à 1429 cm^{-1} attribuée au liaison CH₃ce qui confirme la réalité de l'intercalation [69]

V.1.4 : Caractérisation par MEB

Une identification visuelle au MEB pourrait nous permettre de bien voir les structures réelles de nos échantillons.

Pour cela, les trois matériaux B, BS et BMS ont été analysés par microscope électronique à balayage (MEB) de type (Cambridge Scientific Instrument, UK)

Les images obtenues sont présentées sur les figures suivantes :



-a-

-b--c-

Figure V.4 : Images MEB des matériaux, a-bentonite (B), b-biomasse(BS) et c- biosorbant (BMS)

➤ Discussions

D'après les résultats obtenues (Figure V.4), on constate que :

- La morphologie extérieure de la bentonite (B) présente des feuillies
- La morphologie de BS présente une structure poreuse
- La morphologie du biosorbant est différente des deux matériaux (B et BS) elle indique que l'action de la biomasse sur la bentonite forme des couches parallèles et bien ordonnés

D'ailleurs On observe une adhésion anisotrope des cristallites et une organisation lamellaire identique à celle rapportée dans la littérature [70, 71]

A la lumière de ces résultats, on déduit que la biomasse est intercalée entre les feuillets de la bentonite, ce qui à permet l'écartement de ces dernières, Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX.

Partie B

V.2. Application du matériau biosorbant dans l'élimination d'un colorant textile acide en utilisant la méthode des plans d'expérience

Afin d'optimiser les paramètres d'adsorption du colorant acide bleu sur le biosorbant synthétisé, nous utilisant la méthode des plans d'expérience, est le plan composite centré est bien placé pour ce type de travaux.

Au cours de cette partie, nous étudierons le comportement du biosorbant BMS1 élaborés vis-à-vis de l'adsorption du colorant acide bleu, en appliquant le model décrit précédemment, en déterminant le rendement d'adsorption (Re %). Les résultats obtenus sont assemblés dans le tableau V.1et représentés par la figure V.5.

Tableau V.1 .Les rendements d'élimination du colorant AB :

Essais	x1	x2	x3	x4	Re %	Masse initiale (mg)
1	-1	-1	-1	-1	42	30
2	1	-1	-1	-1	37,37	30
3	-1	1	-1	-1	32,04	70
4	1	1	-1	-1	31,65	70
5	-1	-1	1	-1	35,85	30
6	1	-1	1	-1	40,67	30
7	-1	1	1	-1	39,93	70
8	1	1	1	-1	45,92	70
9	-1	-1	-1	1	63,05	30
10	1	-1	-1	1	32,74	30
11	-1	1	-1	1	32,04	70
12	1	1	-1	1	46,39	70
13	-1	-1	1	1	63,06	30
14	1	-1	1	1	63,99	30
15	-1	1	1	1	80,75	70
16	1	1	1	1	70,41	70
17	-2	0	0	0	79,51	50
18	2	0	0	0	31,87	50
19	0	-2	0	0	44,27	10
20	0	2	0	0	38,82	10
21	0	0	-2	0	39,86	50

22	0	0	2	0	45,24	50
23	0	0	0	-2	50,64	50
24	0	0	0	2	50,64	50
25	0	0	0	0	50,64	50
26	0	0	0	0	50,64	50
27	0	0	0	0	50,64	50
28	0	0	0	0	50,64	50
29	0	0	0	0	50,64	50
30	0	0	0	0	50,64	50
31	0	0	0	0	50,64	50



Figure V.5 : Les rendements d'élimination du colorant AB

D'après les résultats des rendements obtenus, on constate qu'il ya valeurs minimal (31,65%) et des valeurs maximal (80,75%), il ya des rendements moyenne à partir de l'essai 23 j'jusqu'a 31

D'après la règle, le meilleur essai est celui qui présente un rendement max, dans notre cas c'est l'essai 15 ou le rendement est 80,75%.

Les conditions de : la masse du biosorbant, la concentration initial du colorant, le PH et La température de l'essai 15 vont être utilisé pour la suite de la partie C

V.2.2. Analyse de la variance et équation du modèle pour l'adsorption % :

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Modèle	12	2277.16	175.17	51.30	0.000
Linéarité	4	1608.11	402.03	117.73	0.000
X1	1	1.13	1.13	0.33	0.580
X2	1	29.89	29.89	8.75	0.016
X3	1	124.42	124.42	36.44	0.000
X4	1	1072.88	1072.88	314.19	0.000
Carrée	2	190.57	63.52	18.60	0.000
X1*X1	1	11.65	11.65	3.41	0.098
X2*X2	1	128.67	128.67	37.68	0.000
Terme d'interaction	6	101.81	101.81	29.81	0.000
X1*X2	1	297.30	49.55	14.51	0.000
X1*X3	1	12.77	12.77	3.74	0.085
X1*X4	1	51.73	51.73	15.15	0.004
X2*X3	1	26.55	26.55	7.78	0.021
X2*X4	1	0.18	0.18	0.05	0.823
X3*X4	1	31.64	31.64	9.27	0.014
Erreur	10	30.73	3.41		
Manque d'ajustement	4	30.73	10.24	*	*
Total	22	3344.29	100.00		
Validation du modèle	R^2 (%) =98,29	R^2 Ajusté (%)= 96,23		R^2 prédit(%)=75.71	

- Equation du modèle linéarisé qui prédite le mieux la réponse pour l'adsorption en variables codées :

$$Y = 50,640 - 1,715 x_1 - 0,110 x_2 + 4,793 x_3 + 12,101 x_4 + 1,91 x_1*x_1 - 2,274 x_2*x_2 - 0,488 x_1*x_2 + 1,890 x_1*x_3 - 2,439 x_1*x_4 + 3,664 x_2*x_3 + 1,310 x_2*x_4 + 2,379 x_3*x_4$$

V.2.3 Diagramme d'optimisation :

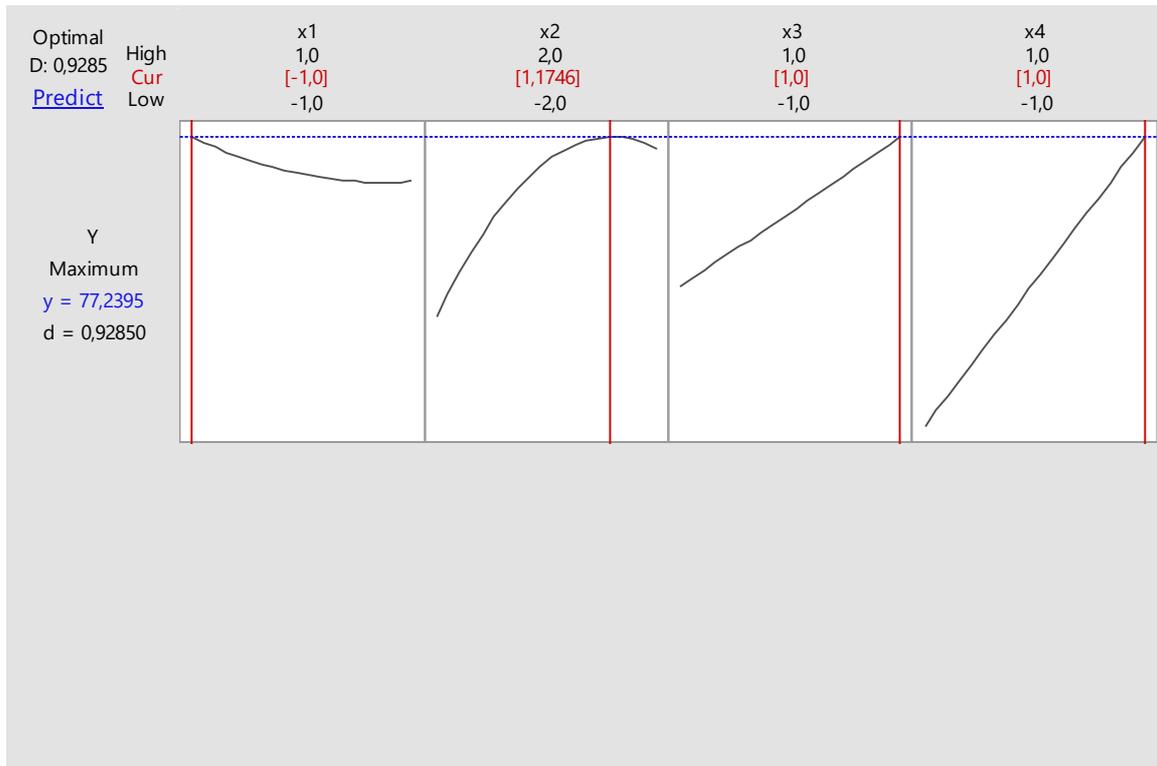


Figure V.6 : Diagramme d'optimisation

Ce diagramme montre les niveaux des facteurs qui maximisent le rendement, pour arrive au meilleur rendement d'élimination du colorant AB

V.2.4 Diagramme des effets principaux facteurs :

Le diagramme des effets principaux (Figure V.7) nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur la réponse Y.

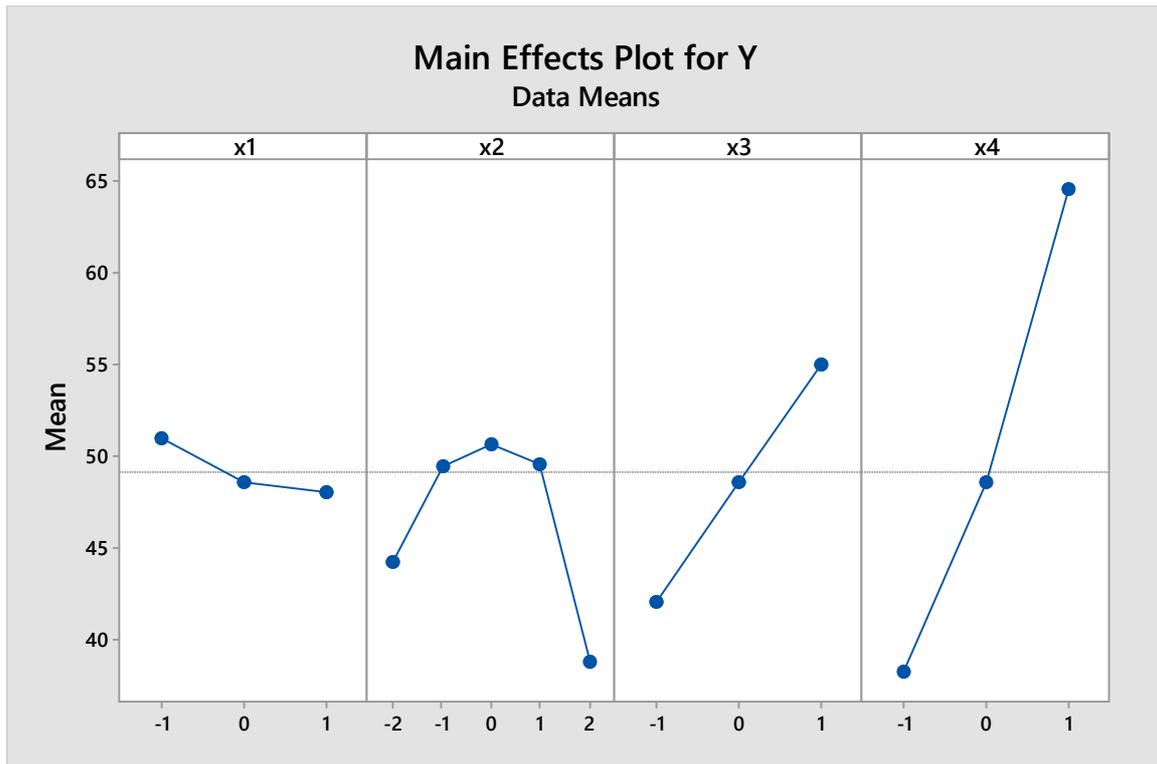


Figure V.7 :Diagramme des effets principaux

D'après la figure (V.7) on remarque que :

- Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration d'AB.
- Le rendement d'adsorption augmenté de -2 à 0 (10mg a 50mg), il diminue légèrement de 0 à 1 (50mg a 70mg), et en remarque une diminution rapide de 1 à 2 (70mg a 90mg).
- Le rendement d'adsorption augment d'une façon linière de -1 à 1 (pH=5 a pH=7) qui signifie que le pH est le paramètre influence le plus.
- Le rendement d'adsorption augment d'une façon presque linière de -1 à 1 (30 C° à 50C°) ça veut dire que la température elle a un énorme impact après le pH.

V.2.5 Diagramme des effets d'interaction des facteurs sur le taux d'élimination d'AB

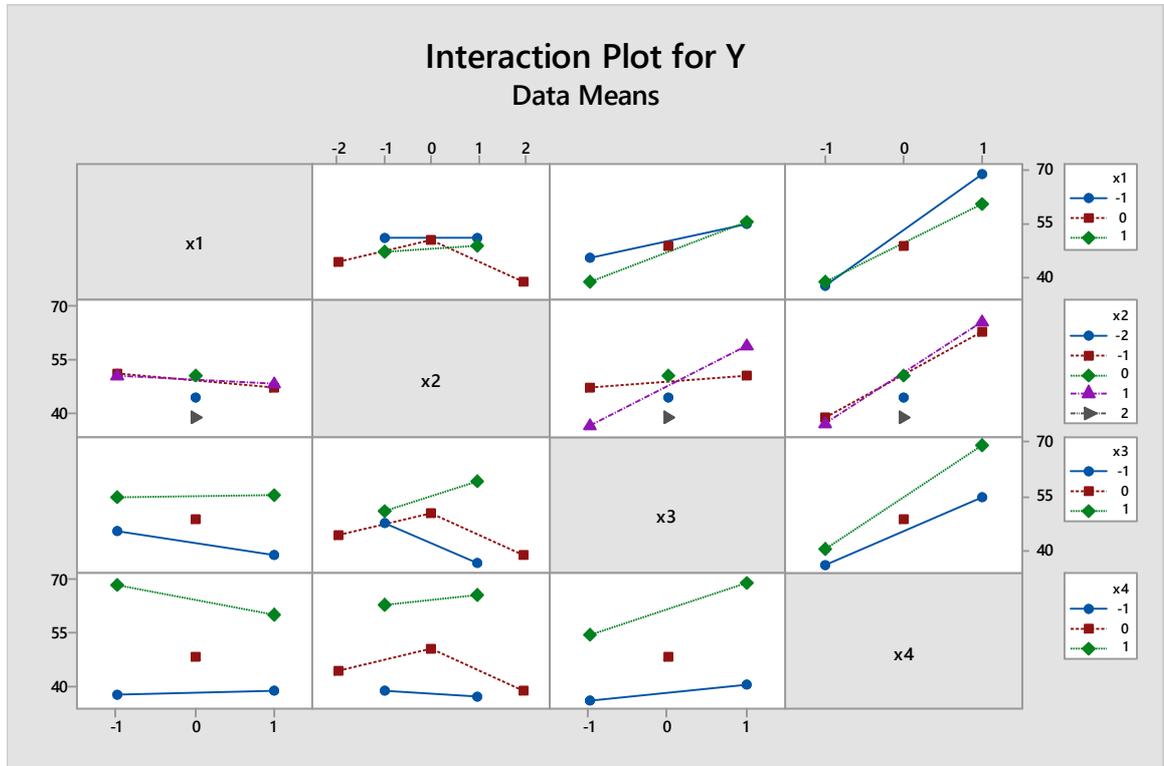


Figure V.8 : Diagramme des effets d'interaction des facteurs sur le taux d'élimination d'AB

V.2.6. Les graphiques de contours de la surface-réponse pour l'adsorption d'AB

Sur la figure (V.9), nous avons représenté la surface-réponse et les domaines de répartition des valeurs expérimentales du rendement d'adsorption d'AB sur le biosorbant, sous l'influence de deux facteurs à la fois.

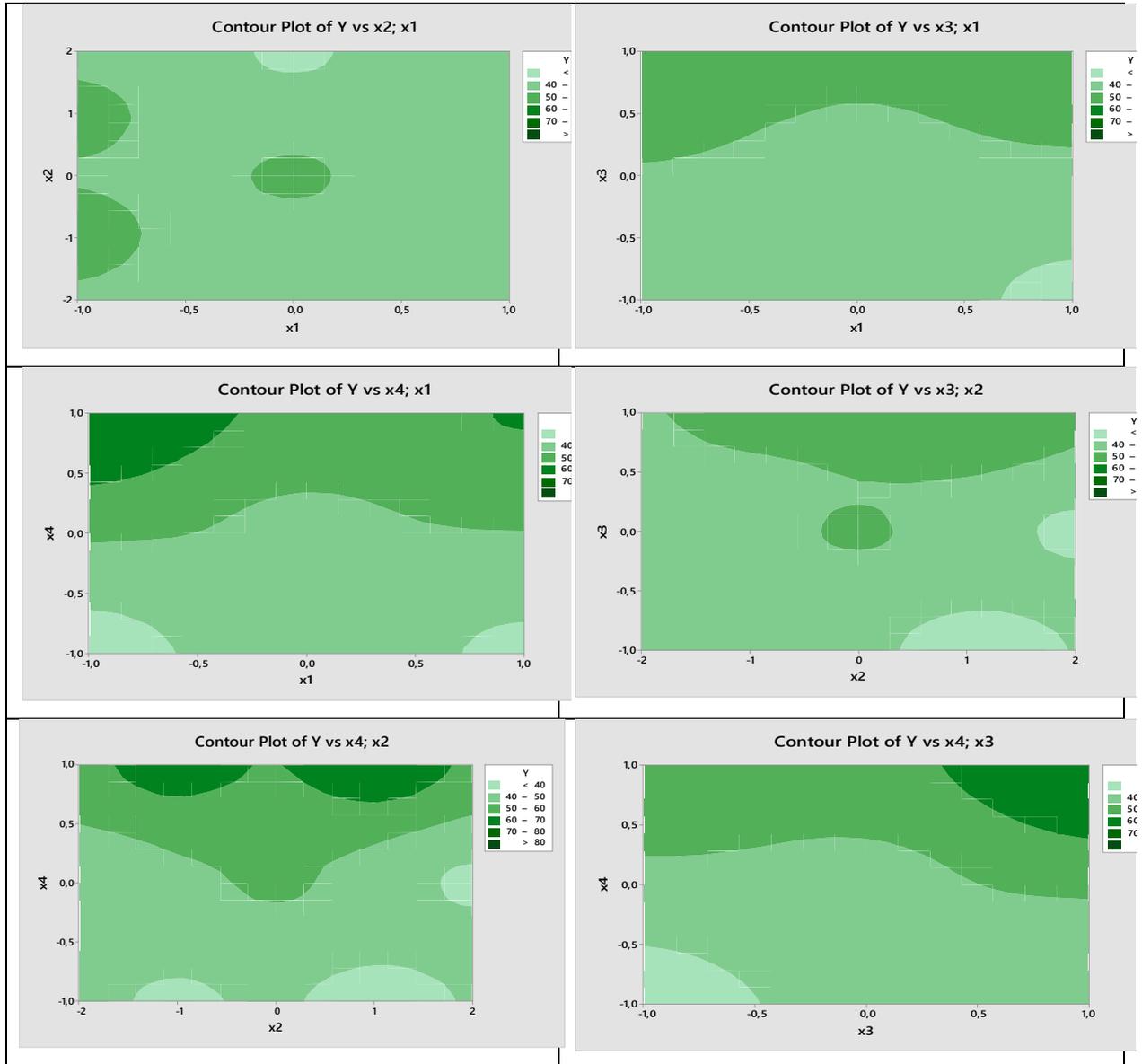


Figure V.9 : Les graphiques de contours de la surface-réponse pour l'adsorption d'AB

Partie C

V.3. Etude de l'adsorption du colorant textile acide bleu (AB) sur le matériau biosorbant

En se basant sur les résultats de la partie B, nous étudierons dans cette partie le comportement du biosorbant BMS1 élaborés vis-à-vis de l'adsorption du colorant acide bleu,

Dans un premier temps, nous étudierons les cinétiques d'adsorptions à différents concentrations initiales du colorant AB, l'effet de la masse du biosorbant ainsi la température.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la modélisation des cinétiques et les isothermes d'adsorptions obtenues dans la figure V.10.

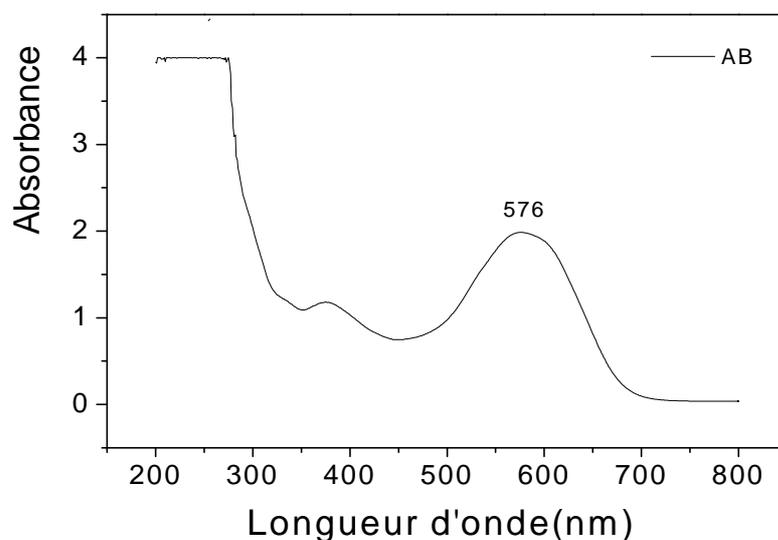


Figure V.10 : Spectre d'absorption Visible du colorant acide bleu dans l'eau distillée.

V.3.1. L'effet de la concentration de l'adsorbant

Les essais d'adsorption du AB sur le biosorbant ont été réalisés avec l'eau distillée pour des concentrations 10mg/l, 30mg/l, 50mg/l, 70mg/l, 90mg/l, avec une masse de biosorbant 70mg et à la température $T= 50\text{ C}^\circ$, les résultats obtenus sont assimilés sur la figure V.11.

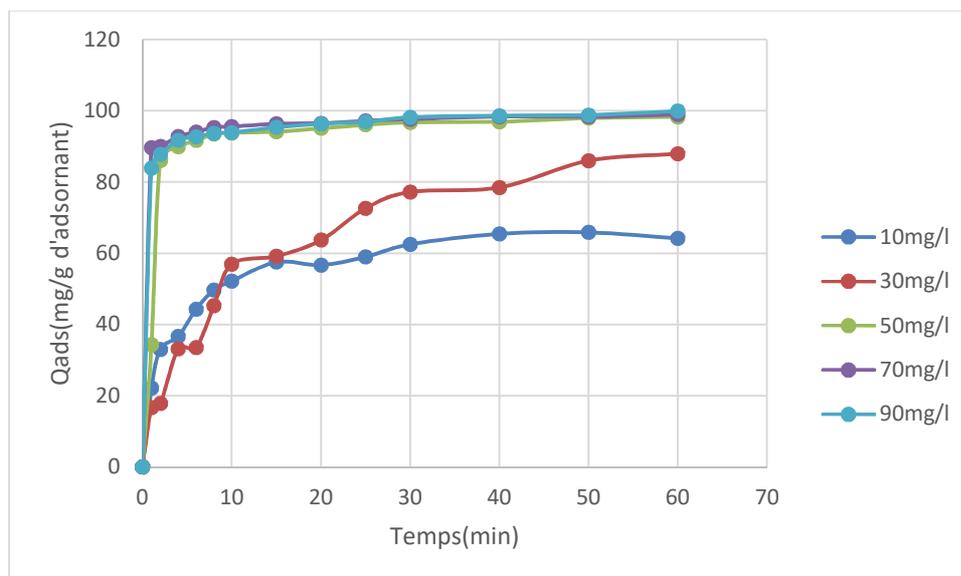


Figure V.11 : Evolution de la quantité d'AB adsorbé par Le biosorbant en fonction du temps de contact.

Les résultats présentés sur la figure (V.11) montrent que, au fur et à mesure que la concentration initiale en AB augmente, la quantité adsorbée du colorant augmente. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en AB entre la solution et la surface du biosorbant.

En effet, la cinétique de fixation de AB sur le biosorbant est rapide, elle est augmentée instantanément dès les premières minutes pour atteindre l'équilibre à environ 6 minutes.

Après ce temps et jusqu'à 60 minutes nous constatons que les courbes de rétention de AB sur l'adsorbant peuvent se diviser en deux parties ; une partie correspondante à une phase très courte où la fixation est très rapide, et une phase longue où le taux d'adsorption est relativement faible ; cette dernière est bien représentée par un palier.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité du biosorbant à la rétention d'AB, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de cet adsorbant et par le nombre important de sites libres.

Dans la deuxième partie l'adsorption atteint un équilibre où tous les sites deviennent occupés.

Pour les concentrations 10mg/l et 30mg/l on remarque une fluctuation qu'on peut expliquer par une désorption du colorant par le biosorbant due probablement à l'existence d'impuretés qui absorbent à la même longueur d'onde.

V.3.2 L'effet de la masse de l'adsorbant :

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant (AB) à une concentration initiale de 30mg/l, avec des masses variables d'adsorbant : 10mg, 20mg, 30mg, 40mg, 50mg, 60mg, 80mg, 90mg Le pH= 7 et $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure V.12.

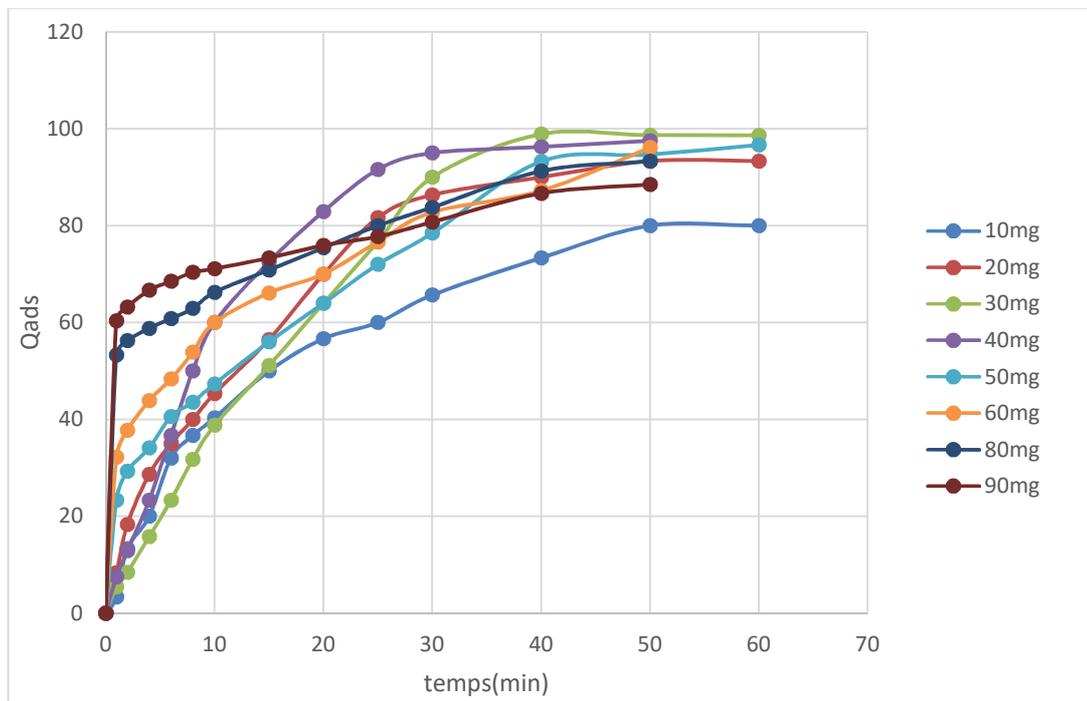


Figure V.12 : Evolution de la masse du biosorbant en fonction du temps de contact.

L'analyse de ces résultats montre que les masses du biosorbant modéré ayant une grande capacité d'adsorption, car l'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une augmentation des sites d'adsorption et donc une grande surface spécifique pour l'élimination du colorant, On remarque que plus la masse de l'adsorbant est importante, plus la quantité adsorbée est importante.

V.3. 3 L'effet de la température :

L'étude de l'influence de la température sur la quantité du colorant adsorbée par le biosorbant a été réalisée dans l'intervalle sur une gamme de température allant de 20° à 60°C en fixant les autres paramètres comme, la concentration initiale(30mg/l) et la masse de l'adsorbant (70mg)

Nous avons représenté la quantité d'adsorption de colorant en fonction de la température sur le biosorbant sur la figure V.13:

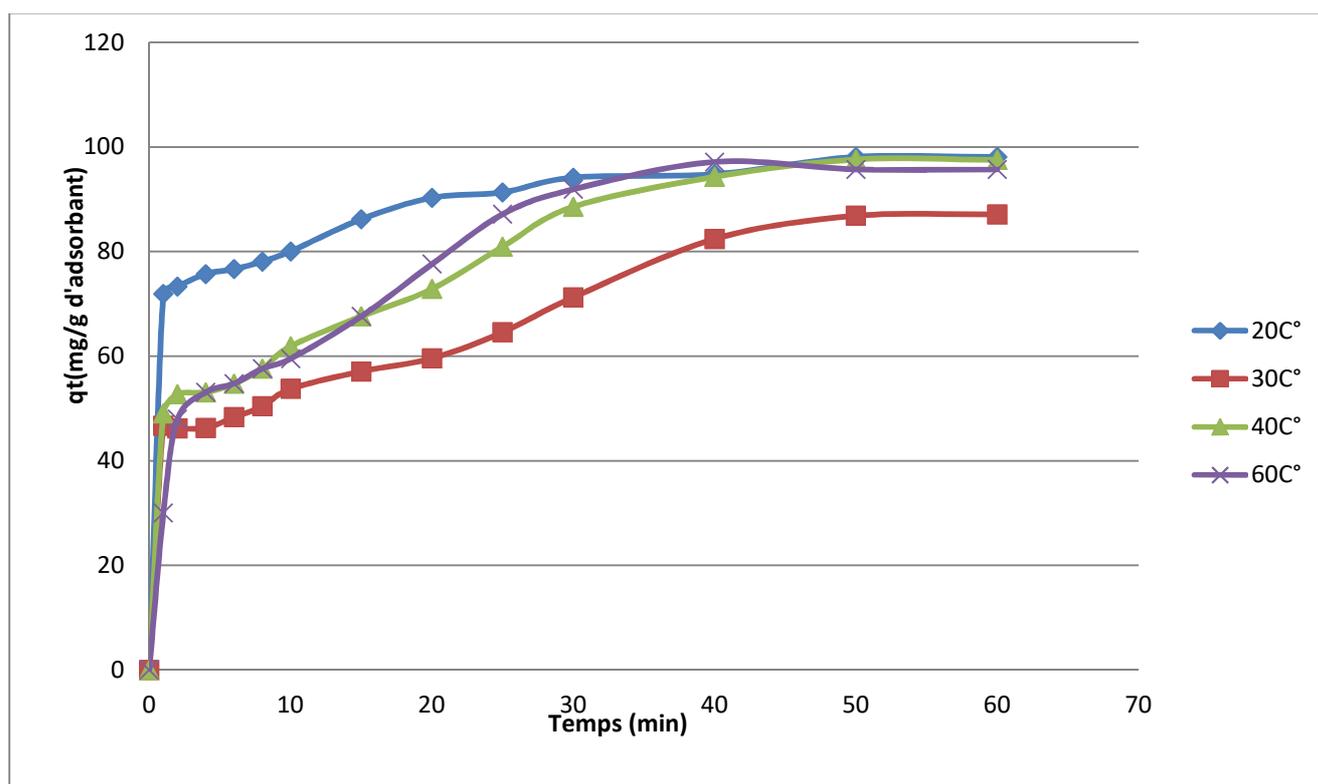


Figure V.13 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de la température

Ces résultats montrent que la quantité de colorant fixée sur le biosorbant augmente avec l'augmentation de la température. Cela indique que l'adsorption est endothermique. L'augmentation de la température accroît la mobilité des molécules du colorant et produit un agrandissement de taille des pores dans la structure interne de l'adsorbant.

V.4.4 Isothermes d'adsorption du colorant Acide Bleu

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ sont respectivement Q_e adsorbée dans le biosorbant (mg) et C_e présente la concentration d'équilibre en solution (mg/l).

V.4.4.1 Type d'isotherme :

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre, en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre, L'isothermes d'adsorption à température 50C° est représentée sur la figure V.14.

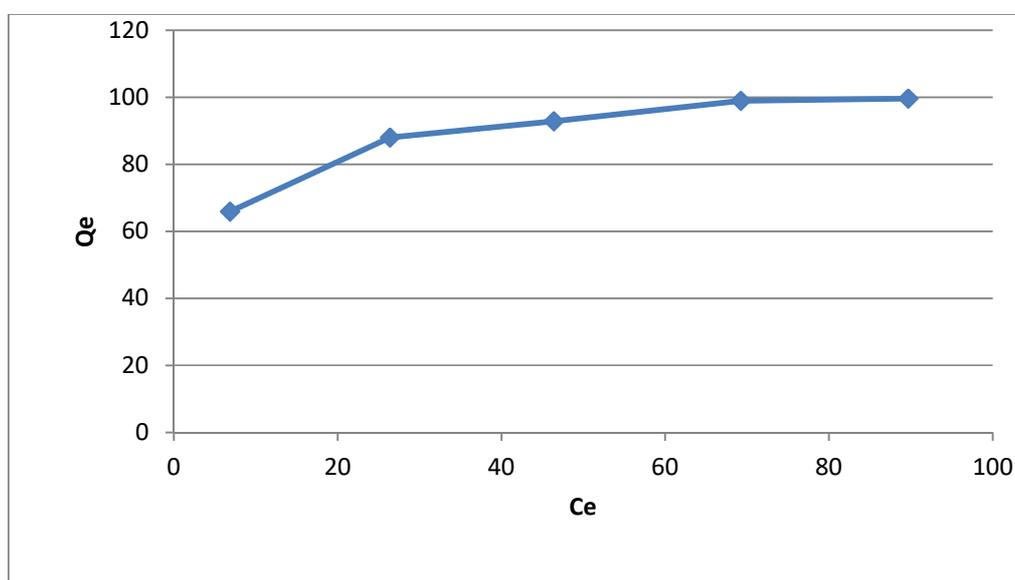


Figure V.14 : isotherme d'adsorption de l'AB sur le biosorbant selon Giles de type L.

L'isotherme d'adsorption obtenue dans ce cas est représentée sur la figure (V.14), il est comparé aux modèles des isothermes d'adsorption de la classification de Giles et al [15, 16, 17]. Il s'approche de type L rependant au modèle de Langmuir.

Indiquant ainsi une vitesse d'adsorption lente pour les concentrations les plus élevées en solution.

Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption.

V.4.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe des nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption cependant dans cette partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressé seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenus par la représentation graphiques de $q_e=f(c_e)$.

➤ Application du modèle d'isotherme de Langmuir et Freundlich du colorant AB sur le biosorbant BMS1 :

Les courbes des modèles proposés sont portées sur les figures (V.15) et les paramètres de chaque modèle sont déterminés à partir des valeurs des pentes et des intersections des droites.

Les résultats des calculs des paramètres sont rassemblés dans le tableau V.2.

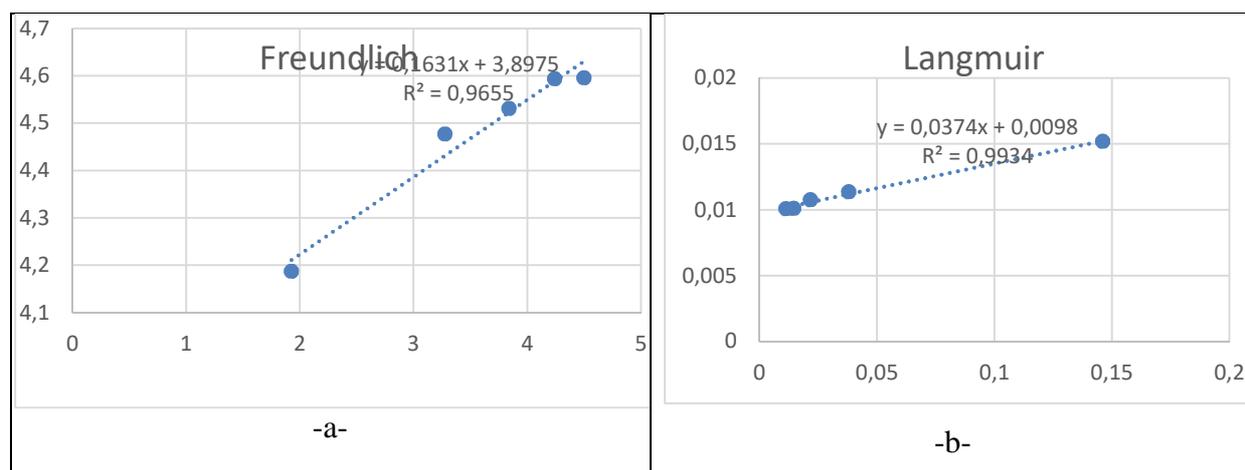


Figure V.15 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (a) et Langmuir (b)

($T = 20^\circ\text{C}$, ($m = 70\text{ mg}$; $C_i = 70\text{ mg/l}$))

Le tableau V.2 regroupe les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant AB par le biosorbant BMS1, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites observées sur les graphiques de la figure IV.15

Tableau V.2 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour le biosorbant.

Modèle	Langmuir				Freundlich		
Equation de modèle	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m * K_l} * \frac{1}{C_e}$				$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n * \ln C_e$		
Paramètre	R²	Q_{max} (mg/g)	K_l (l/g)	R_l (l/mg)	R²	K_f (l/mg)	N
Valeur	0.9934	102.041	-75.303	0.738	0.9655	49.279	6.131

D'après Le tracé de la transformée de Langmuir (Figure V.15-b) qui montre une bonne linéarité, on conclut que l'adsorption du colorant AB par le biosorbant 'obéit au modèle de Langmuir et d'après les résultats du tableau V.2, on déduit que les valeurs des coefficients de corrélation obtenues, à partir de l'expression de Langmuir linéarisée, mettent en évidence que l'adsorption du colorant (acide bleu), vérifient les hypothèses de Langmuir, à savoir :

- Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La valeur de R_l est comprise entre 0 et 1, ce qui signifie que l'adsorption du colorant sur le matériau BMS1 est favorable.

V.3 .5 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique a pour objectif principal d'étudier et de bien décrire le processus d'adsorption d'AB sur le bisorbant en appliquant les différents modèles suivants :

- Le modèle du pseudo-premier ordre ;
- Le modèle du pseudo-deuxième ordre ;
- Le modèle de diffusion intra-particulaire.

V.3.5.1 Pseudo-premier ordre :

A partir de la forme linéaire de l'équation décrivant la cinétique de pseudo 1^{er} ordre, on trace la courbe $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ pour déterminer les différents paramètres de ce modèle qui représente dans la figure V.17.

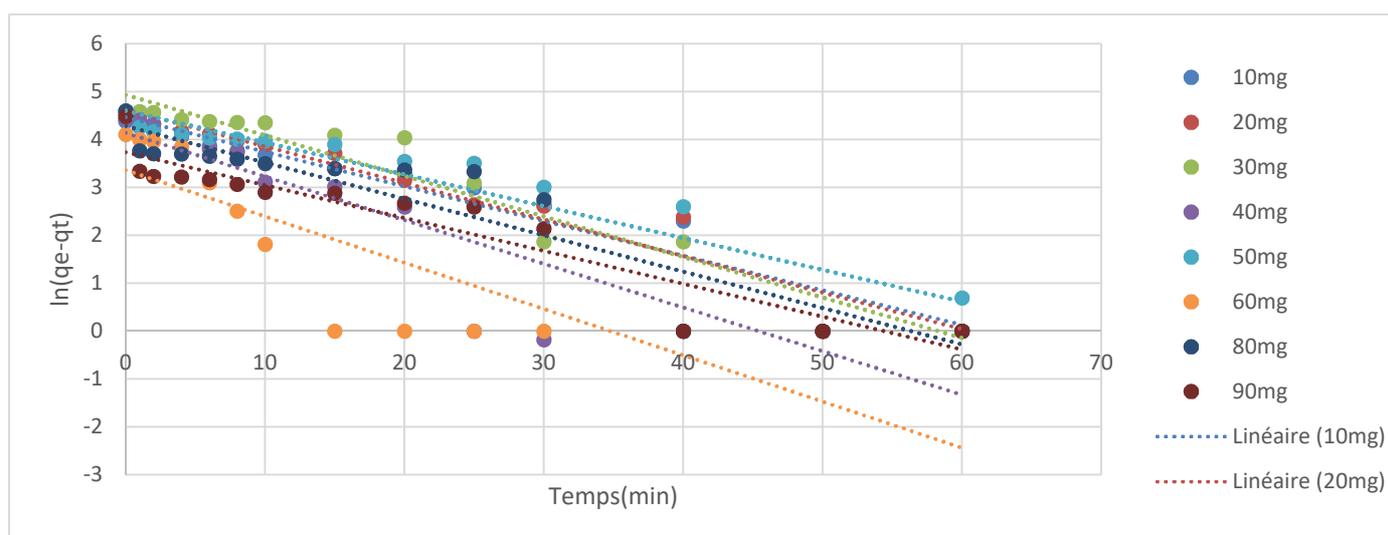


Figure V.17 Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du 1^{er} ordre.

Les points de la figure ci-dessus ne correspondent pas au tracé d'une droite, ce qui nous indique que le modèle cinétique du premier ordre utilisé n'est pas applicable dans ce cas. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

V.3.5.2 Pseudo-deuxième ordre :

De même, la linéarisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant sur le biosorbant à différentes concentrations initiales à $T = 50^{\circ}\text{C}$ par le modèle de seconde ordre, sont tracés sur la figure V.18

Les paramètres de la cinétique d'adsorption du second ordre sont déterminés à partir de la représentation linéaire de $t/q_t = f(t)$.

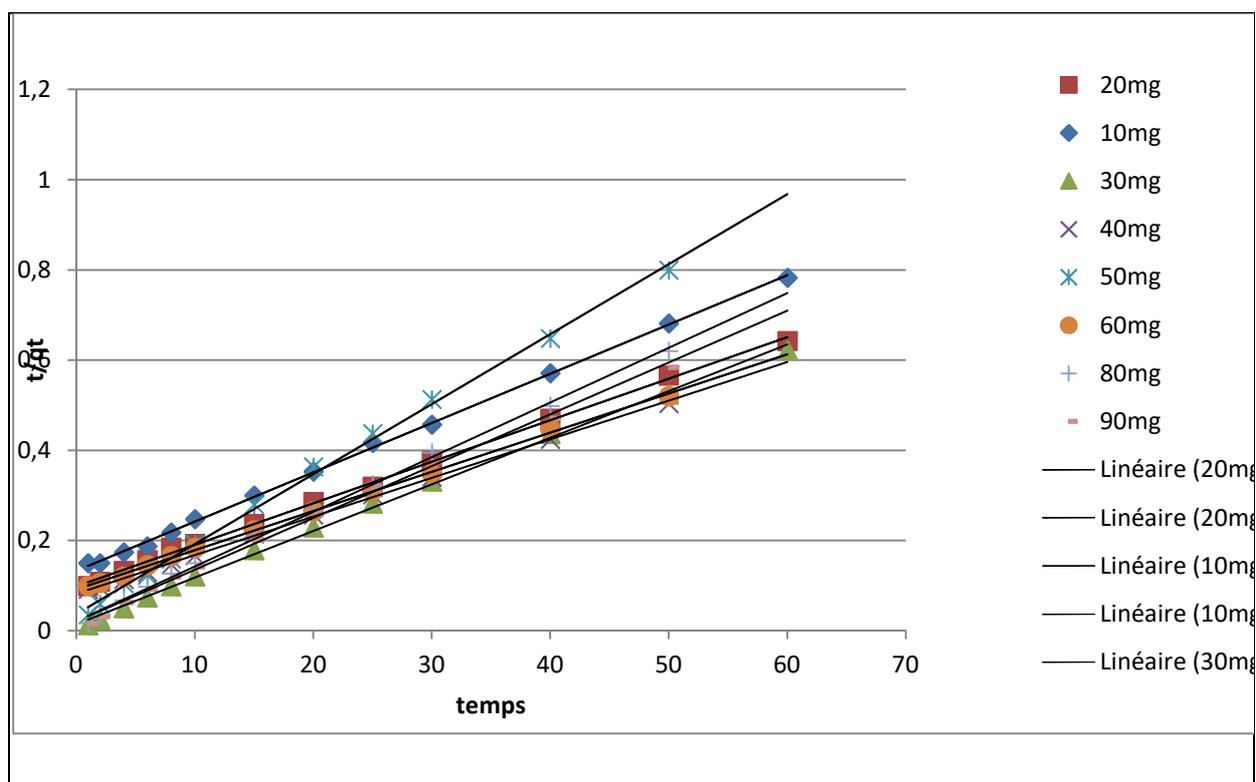


Figure V.18. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du 2^{ème} ordre.

L'ensemble des courbes t/q en fonction du temps (figure V.18) sont des droites qui ne passent pas par l'origine. La pente de ces droites nous permet de déduire la constante de vitesse (k_2) de second ordre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.3 :

Tableau V.3: les paramètres de la cinétique de pseudo-1^{er} ordre et pseudo-2^{ème} ordre.

m (mg)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	q _e (exp)	K1	R ²	q _e (cal)	K2	R ²
10	85.383	0.0724	0,9383	91.7431	0.00089	0.9992
20	101.819	0.0764	0,9489	108.6957	0.00086	0.9986
30	139.589	0.0846	0,942	97.0874	0.007419	0.9982
40	62.9912	0.0912	0,8185	116.2791	0.00090	0.9993
50	99.413	0.0664	0,8777	64.5161	0.00653	0.998
60	28.890	0.0967	0,701	114.9425	0.000823	0.999
80	72.219	0.0759	0.8651	82.6446	0.00691	0.998
90	41.871	0.0686	0.89	86.9565	0.00642	0.9973

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le Tableau V.3, nous remarquons que le modèle qui présente des facteurs de corrélation les plus élevés sont ceux du modèle de pseudo second ordre car ils sont très proches de 1. De même les valeurs de la capacité d'adsorption calculées ($q_{e,cal}$) à partir du modèle du pseudo second ordre sont voisines des valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$). Avec ces résultats, on déduit que le modèle de pseudo deuxième ordre est le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption du AB sur le biosorbant.

V.3.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes qt en fonction de $t^{1/2}$ qui a été proposé par Weber et Morris. Il s'exprime comme suit :

$$qt = Kd1 t^{0.5} + C$$

Avec :

$Kd1$: constante de diffusion intraparticulaire ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Si la représentation de la quantité adsorbée qt en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite

Passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption. C'est le cas des systèmes étudiés.

La figure V.18 représente les cinétiques d'adsorption du colorant sur le biosorbant BMS1 testés selon le modèle, pour les différentes masses en à 20 °C, présentent deux segments de droite. Le

Premier segment est relatif à la diffusion du soluté dans les pores des matériaux tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre.

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, pour les différents systèmes d'adsorption, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules des adsorbants testés.

Ces résultats montrent que la cinétique est régie par la diffusion intra-particulaire et qui signifie que l'adsorption des molécules du colorant se fait sur la surface interne du biosorbant. Ceci confirme que l'intercalation de la biomasse se fait sur les sites d'adsorption de la surface interne des grains de bentonite, qui s'échangent avec les molécules du colorant.

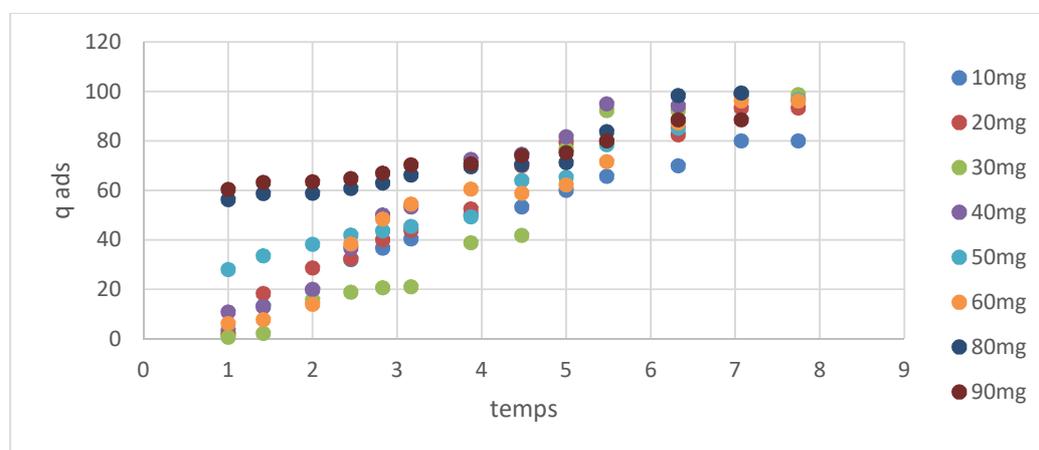


Figure V.18 : Tracé de la forme du modèle intra-particulaire.

V.3.6 Etude thermodynamique :

Le but de cette étude est de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre.

Cette étude est représentée par le tracé de $\log K_c = f(1/T)$.

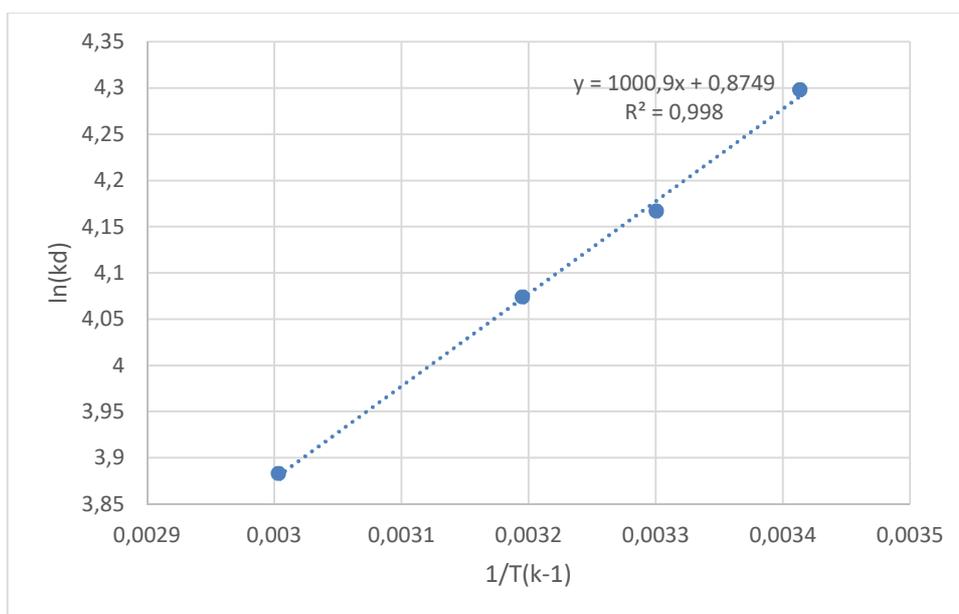


Figure V.19 : Tracé de $\log K_d$ en fonction de $1/T$.

Les paramètres thermodynamiques de cette droite sont assimilés sur le tableau V.4 :

Tableau V.4 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques:

T (K)	ΔG (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
293	-10452.7353	7.2739
303	-10525.4743	7.2739
313	-10598.2133	7.2739
333	-10743.6913	7.2739
ΔH (J/mol)	-8321.4826	

La valeur négative de ΔH montre que l'adsorption du colorant sur l'adsorbant est exothermique. ΔG diminue avec l'augmentation de la température de la solution cela indique que la nature spontanée de l'adsorption du colorant est inversement proportionnelle à la température.

La valeur positive de ΔS indique l'augmentation de l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution durant le processus d'adsorption.

Conclusion

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption d'un colorant acide (Acide Bleu 193) sur un biosorbant (bentonite-biomasse), afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres d'influence.

L'infrarouge à transformée de Fourier a révélé que le séchage a provoqué des changements considérables dans la bentonite.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (concentration de colorant en solution, la masse du biosorbant, le pH, la température, sur la capacité d'adsorption du biosorbant vis-à-vis du colorant AB, a montré que :

- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 6 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant. Ce qui prouve que les cinétiques sont très rapides.
- La capacité d'adsorption augmente avec la diminution de la concentration du colorant.
- Le mécanisme d'adsorption suit une cinétique du modèle de pseudo-second ordre.
- Le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption, que le modèle de Freundlich.
- D'une façon globale, ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante du biosorbant vis-à-vis du colorant (AB), celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents chargés en colorants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. J. BINETTE, « Nouveaux matériaux nano composites dérivés des poly silicates lamellaires », thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).
- [2] M. MINET JEROME, « Synthèse et caractérisation des silicates des calcium hydratées hybrides », Thèse doctorat, Université de Paris Sud, (2003).
- [3] R. CORRIU, « Les matériaux hybrides monophasés organique-inorganique », C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série II c, 83-89, (1998).
- [4] Masoud, B, K. Traitement des eaux usées colorées, Allemagne, 2011, 978-613.
- [5] Capon, M., Courilleu, V., Valette, C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, 1999, Culture et technique.
- [6] J. Levisalles et M. Jozefowicz. Chimie Organique, France, 1974.
- [7] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber ; Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface ; EPFL (2000) 51-58.
- [8] C. Guillard, H. Lachheb, . Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. M. Herrmann; influence of chemical structure of dyes; of Ph and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂; J. photochem. photobiol. 185(2003) 27-36.
- [9] N. Djaadouni, F. Brahim, « Elimination d'un colorant textile par différents matériaux », Mémoire de master, Université de Mascara 2011. [10] X. Wang, classification et les avantages des colorants réactifs, sur le site Ever sinoeverinternational, 2018.
- [10] H. Zollinger. Color chemistry- syntheses, propriétés et applications of organic dyes and pigments. VCH publications, New York, N.Y (1991).
- [11] ZHENWANG, L., ZHENLU, C., JIANYAN L. « The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 166. 15th World conference on non-Destructive Testing, October », pp. 15-21. (2000).
- [12] GHEDABNA DJIHED, « Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau », mémoire de master, Université Larbi Ben Mhidi (Oum E Bouaghi), (2016), page 8, 18, 19.

- [13] KANIA. A. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois : faculté des sciences Jean Perrin, 2010,172p.
- [14] YU, L ET LUO, Y-M.The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, vol. 2, no 1, p. 220-229.
- [15] Boufares K., 2012- Comportement de trois variétés de pommes de terre (Sunta, Désirée et Chubaek) entre deux milieux de culture substrat et hydroponique. Mem. Ing. Agro., Univ. Abou BakrBelkaid, Tlemcen, p. 77.
- [16] F. GRIDI-BENNADJI, Thèse de doctorat, Université de Limoge (2007).
- [17] O.BOURAS, (2003).
- [18] S. Paumier, Thèse doctorat, Université de poitiers (2007).
- [19] A. Benchabane, Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur – Strasbourg I (2006).
- [20] J.JABBOUR, II(2007).
- [21] N.G SALLEH, H.GLASAEI, R.MEHNET (2002).
- [22] C. BICH, TD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2005).
- [23] A. Hamitouche, S. Benammar, M. Haffas, A. Boudjemaa & K. Bachari : Biosorption of methyl violet from aqueous solution using Algerian biomass (2015), j of Desalination and Water Treatment, DOI: 10.1080/19443994.2015.1077476.
- [24] TERCHI SMAIL, (2009).
- [25] R.E. Treybal, Mass transfert operation, 3ème édition, Mc graw – Hill Book Company, 1984.
- [26] L. Marcos, Thèse doctorat, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2001.
- [27] SLASLI M., *Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, Suisse, (2002).*

- [28] Laurtrelle, S., *Thèse de doctorat, université de Limoge, France, (2004)*.
- [29] Rouquerol F et coll, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur, P1050*.
- [30] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere, 58(2005)1049-1070*.
- [31] Mohit R. Sunkersett, [Technique d'ingénieur. *Opération unitaire JB 2, J 2730, (2008)*.
- [32] Boudrahem F, Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé, thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [33] Mahmood Iram, Chen Guo, *Journal of Hazardous Materials, 181 (2010) Pages 1039-1050*.
- [34] Grégorio Crini, Harmel Ndongo Peindy. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. *Dyes and Pigments, 70(2006) 204-211*.
- [35] Carmen MANOLE C ; Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). *Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, France, (2007)*.
- [36] Alok Mittal, Dipika Kaur, Jyoti Mittal. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. *Journal of Hazardous Materials, 163 (2009) 568-577*.
- [37] A. TALIDI, Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [38] I. I. SALAM, T. J. BANDOZ, « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », *Journal of Colloid and interface science* 264 (2005) 37-312.
- [39] A. TALIDI, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).
- [40] M. BABANE, « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption », Edition Elsevier Paris (2000).

[41] MEZITI.C <<Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile >> mémoire de magister, Université, Abderramane mira de Bejaia (2009).

[42] J. Demonsant, (1996). Comprendre et mener des plans d'expériences, AFNOR, Paris.

[43] J. Goupy, (1999). Plans d'expériences pour surface de réponses, Ed : Dunod. Paris.

[44] J. Goupy, (2005). Pratiquer les plans d'expériences. Ed : Dunod. Paris. Pp 551.

[45] J. Goupy, (2006). Introduction aux plans des expériences.3ème Ed : Dunod. Paris. Pp : 324.

[46] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, 2003.

[47] J.J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Editions TECHNIP, 1997.

² [48] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, 2003.

[49] 24 Engineering statistics handbook, Process Improvement, (Chapitre 5).

[50] J. Goupy, Les plan d'expérience, revue MODULAD, 2006, 34, 74-116.

[51] Tinsson. W. Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. Springer Science and Business Media, Vol. 67 (2010).

[52] Goupy. J. Modélisation par les plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle R275 (2000) : R275-1.

[53] Karam, S. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. LIMOGES (2004).

[54] M.HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson (1997).

[55] BAGHDAD. BENSTAALI, «Méthodes et techniques d'analyse physique», 1ere Edition, (2003)

[56](Caillère, S., Hénin S., Rautureau, M. 1982b, *Minéralogie des argiles: II. Classification et nomenclature*, Editions INRA et Masson, Paris, France.)

[57] BAGHDAD. BENSTAALI, «Méthodes et techniques d'analyse physique», 1ere Edition, (2003).

[62] Asma Oussalah a, *, Abdelhamid Boukerroui a, Amina Aichour b, BrahimDjellouli b, Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural, *International Journal of Biological Macromolecules* 124 (2019) 854–862.

[63] S.H. Lin, R.C. Hsiao, R.S. Juang, Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 134-140.

[64] J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Appl. Clay Sci.*, 2003, 23, 133 – 139.].Biosorption of methyl violet from aqueous solution using Algerian biomass.

[65] A. Hamitouche, S. Benammar, M. Haffas, A. Boudjemaa & K. Bachari
To cite this article: A. Hamitouche, S. Benammar, M. Haffas, A. Boudjemaa & K. Bachari (2015): Biosorption of methyl violet from aqueous solution using Algerian biomass, *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1077476].

[66] S.H. Lin, R.C. Hsiao, R.S. Juang, Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration, *J. Hazard.Mater.* 135 (2006).

[67] Kil-Biyokütle Kompoziti: Ni (II)'nin Etkin Giderimi için Çevre Dostu Hibrit Adsorban, Clay-Biomass Composite: An Ecofriendly Hybrid Adsorbent for Effective Removal of Ni (II), *BSEU Journal of Science*, 9(1), 364-375, 2022.

[68] Fernandes, M.M., Baeyens, B., 2019. Cation exchange and surface complexation of lead onbmontmorillonite and illite including competitive adsorption effects. *Appl. Geochem.*100, 190–202.).

[69] Hayati-Ashtiani, M., 2012. Characterization of nano-porous bentonite (montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses. *Part. Syst. Charact.* 28, 71–76.

[70] A. Behnood, Soil and clay stabilization with calcium- and non-calcium-based additives: a state-of-the-art review of challenges, approaches and techniques, *Transp. Geotech.* 17 (2018) 14–32, <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2018.08.002>.

[71] S.M. Hejazi, M. Sheikhzadeh, S.M. Abtahi, A. Zadhoush, A simple review of soil Reinforcement by using natural and synthetic fibers, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 100–116.

Perspectives

Ce travail ouvre d'autres horizons, qui pourraient être approfondi et complété par une recherche comprenant :

- L'étude des paramètres du procédé de modification chimique du biosorbant bentonite – biomasse, tels que : la vitesse d'agitation, l'effet de la température et le temps de la réaction,
- La purification chimique de la biomasse pour éliminer toutes impuretés, qui risquent d'engendrer des interférences au cours des analyses de quantification ou qualitatives.
- L'utilisation d'autres biomasses végétales pour la préparation d'un biosorbant encore plus performant,
- Utilisation d'autres méthodes de préparation de biosorbants
- Application des matériaux biosorbants à d'autres micropolluants comme les métaux lourds.
- Faire des mesures par BET des surfaces spécifiques et des porosités du biosorbant préparé.

Résumé:

Dans cette recherche, nous étudions l'adsorption du colorant Acide bleu 193 à la surface du biosorbant bentonite-biomasse, où nous présentons des informations générales sur les matériaux d'adsorption et les colorants, et les méthodes physiques et chimiques pour leur analyse, de plus, nous avons une explication simplifiée du phénomène d'adsorption puis nous étudions les différents facteurs qui l'affectent, qui sont l'effet de la concentration initiale de la solution colorante, la masse du biosorbant, l'effet de la température et du pH. Nous avons obtenu des résultats qui nous sont utiles en comparant l'efficacité du biosorbant à éliminer la couleur, en plus de connaître la possibilité de décrire l'adsorption par les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Mots clés : Adsorption, Acide bleu, biosorbant, bentonite, biomasse.

Abstract :

In this research, we study the adsorption of bleu Acid dye on the surface of biosorbent bentonite-biomass , where we present some general informations about both adsorbents and dyes, and physical and chemical methods for their analysis, in addition, we have a simplified explanation of the adsorption phenomenon and then we study the various factors affecting it , represented by the effect of the initial concentration of the dye solution, the mass of the biosorbent, the effect of temperature and pH. And we reached the results that benefit us in comparing the efficiency of each of activated biosorbent in removing color, in addition to knowing the possibility of describing adsorption through Freundlich and Langmeier isotherms.

Keywords : Adsorption, Bleu acid , biosorbent, bentonite, biomass,.