

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI
TIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

Thèse de Doctorat en Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Présentée par

M^{elle} BERKANE NABILA

Thème

**DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX
ADSORBANTS POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS
ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE**

Devant le jury composé de :

| | | | |
|---|------------------------|---------------|--------------|
| Mr. CHAOUCHI Ahcène | Professeur | UMMTO | Président |
| Mr. MEZIANE Smail | Professeur | UMMTO | Rapporteur |
| Mr. HADJERSI Toufik | Directeur de recherche | CRTSE (Alger) | Examineur |
| M^{me} ADOUR Lydia épouse DJABRI | Professeur | U Alger 1 | Examinatrice |

Soutenue le : 09 / 12 / 2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je tiens à remercier le directeur du laboratoire Monsieur S. HOCINE.

Je remercie profondément Monsieur S.MEZIANE, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur H.CHAOUCHI, Professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame L.ADOUR, professeur à l'université d'Alger 1 et Monsieur T.HADJERSI, Directeur de recherche au CRTSE pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Merci à toute ma famille particulièrement mes parents, qui m'ont soutenu et encouragé durant mes études. Je leur suis profondément reconnaissante.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents

Mes frères, ma belle sœur

Mon petit neveu : Yacine

Tous mes amis (es) et proches

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| Chapitre I : GENERALITES SUR LES COLORANTS | 3 |
| I.1 INTRODUCTION | 3 |
| I.2 DEFINITION DES COLORANTS | 3 |
| I.3 CLASSIFICATION DES COLORANTS..... | 4 |
| I.3.1 Classification chimique..... | 4 |
| <i>I.3.1.1 Colorants azoïques.....</i> | <i>4</i> |
| <i>I.3.1.2 Colorants anthraquinoniques</i> | <i>5</i> |
| <i>I.3.1.3 Colorants indigoïdes.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I.3.1.4 Colorants xanthènes.....</i> | <i>5</i> |
| <i>I.3.1.5 Colorants triphénylméthanes</i> | <i>6</i> |
| <i>I.3.1.6 Phtalocyanines.....</i> | <i>6</i> |
| <i>I.3.1.7 Colorants nitrés et nitrosés.....</i> | <i>7</i> |
| I.3.2 Classification tinctoriale | 7 |
| <i>I.3.2.1 Colorants basiques ou cationiques</i> | <i>7</i> |
| <i>I.3.2.2 Colorants acides ou anioniques.....</i> | <i>7</i> |
| <i>I.3.2.3 Colorants développés ou azoïques insolubles.....</i> | <i>7</i> |
| <i>I.3.2.4 Colorants de cuve</i> | <i>8</i> |
| <i>I.3.2.5 Colorants réactifs.....</i> | <i>8</i> |
| <i>I.3.2.6 Colorants à mordant.....</i> | <i>8</i> |
| <i>I.3.2.7 Colorants directs.....</i> | <i>8</i> |
| <i>I.3.2.8 Colorants dispersés.....</i> | <i>9</i> |
| I.4 IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES COLORANTS | 9 |
| I.4.1 Toxicité des colorants synthétiques | 9 |
| I.4.2 Bio-accumulation | 10 |
| I.4.3 Eutrophisation | 10 |
| I.4.4 Couleur, turbidité, odeur | 10 |
| I.4.5 Normes de rejet des colorants | 11 |
| I.5. PROCÉDES DE TRAITEMENT DES COLORANTS..... | 11 |
| I.5.1 Les procédés physiques..... | 12 |
| <i>I.5.1.1 Procédés membranaires.....</i> | <i>12</i> |
| <i>I.5.1.2 Procédé de coagulation-floculation.....</i> | <i>13</i> |
| <i>I.5.1.3 Procédé d'adsorption.....</i> | <i>13</i> |
| I.5.2 Procédés chimiques..... | 14 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| <i>I.5.2.1 Procédés d'oxydation classiques</i> | 14 |
| <i>I.5.2.2 Procédés d'oxydation avancée</i> | 15 |
| 1°/ Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)..... | 15 |
| 2°/ Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)..... | 15 |
| 3°/ Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H_2O_2) | 16 |
| 4°/ Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) | 16 |
| I.5.3 Les procédés biologiques | 16 |
| <i>I.5.3.1 Traitement aérobique</i> | 17 |
| <i>I.5.3.2 Traitement anaérobique</i> | 17 |
| <i>I.5.3.3 Traitement aérobie-anaérobie combiné</i> | 17 |
| Chapitre II: ADSORPTION | 19 |
| II.1 PRINCIPE DE L'ADSORPTION | 19 |
| II.1.1 DEFINITION DE L'ADSORPTION..... | 19 |
| II.1.2 TYPES D'ADSORPTION | 19 |
| <i>II.1.2.1 L'adsorption physique (physisorption)</i> | 19 |
| <i>II.1.2.2 L'adsorption chimique (chimisorption)</i> | 19 |
| II.2 TYPES D'ADSORBANTS..... | 20 |
| II.2.1 Adsorbants industriels | 20 |
| <i>II.2.1.1 Charbons actifs</i> | 20 |
| <i>II.2.1.2 Gels de silice</i> | 20 |
| <i>II.2.1.3 Zéolithes</i> | 21 |
| <i>II.2.1.4 Alumines activées</i> | 21 |
| II.2.2 Bioadsorbants à base de feuilles d'arbres | 22 |
| <i>II.2.2.1 Feuilles brutes (non traitées)</i> | 22 |
| <i>II.2.2.2 Feuilles carbonées (charbon actif)</i> | 22 |
| <i>II.2.2.3 Feuilles traitées</i> | 23 |
| II.3 DIFFERENTES ISOTHERMES D'ADSORPTION | 23 |
| II.3.1 Classification des isothermes d'adsorption | 23 |
| II.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption | 24 |
| <i>II.3.2.1 Modèle de Langmuir</i> | 24 |
| <i>II.3.2.2 Modèle de Freundlich</i> | 25 |
| <i>II.3.2.3 Modèle de Temkin</i> | 25 |
| <i>II.3.2.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i> | 26 |
| II.4 CINETIQUE D'ADSORPTION | 26 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| II.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre | 27 |
| II.4.2 Modèle du pseudo-second ordre | 27 |
| II.4.3 Modèle d'Elovich | 27 |
| II.4.4 Modèle de diffusion intraparticulaire | 28 |
| II.4.4.1 Equation de Weber Moris..... | 28 |
| II.4.4.2 Description du mécanisme d'adsorption | 28 |
| II.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE..... | 29 |
| II.5.1 Caractérisation thermique de l'adsorption | 29 |
| II.5.2 Energie d'activation | 30 |
| Chapitre III: METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES..... | 31 |
| III.1 PLANS D'EXPERIENCES | 31 |
| III.1.1 Introduction | 31 |
| III.1.2 Terminologie | 32 |
| II.1.2.1 Facteur..... | 32 |
| II.1.2.2 Domaine et niveaux d'un facteur..... | 33 |
| III.1.2.3 Réponse | 33 |
| III.1.2.4 Espace expérimental et domaine d'étude..... | 33 |
| III.1.2.5 Effet et interaction entre facteurs..... | 34 |
| III.1.2.6 Matrice d'expériences | 34 |
| III.1.2.7 Principaux avantages des plans d'expériences..... | 35 |
| III.2 METHODOLOGIE DE TAGUCHI..... | 35 |
| III.2.1 Introduction | 35 |
| III.2.2 L'objectif..... | 36 |
| III.2.3 Les étapes de la méthode Taguchi..... | 36 |
| III.2.4 Tables orthogonales de Taguchi..... | 37 |
| III.2.5 Rapport Signal/Bruit (S/B)..... | 38 |
| III.2.6 Analyse de variance (ANOVA) | 39 |
| III.2.7 Test de confirmation..... | 40 |
| III.2.8 Intervalle de confiance des expériences de confirmation..... | 41 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 42 |
| Chapitre IV: MATERIEL ET METHODES..... | 52 |
| IV.1 ORIGINE ET PREPARATION DES BIOSORBANTS | 52 |
| IV.1.1 Origine des biosorbants..... | 52 |
| IV.1.2 Préparation des biosorbants | 52 |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| IV.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES BIOSORBANTS | 53 |
| IV.2.1 Teneur en humidité | 53 |
| IV.2.2 Matières volatiles et teneur en cendres | 54 |
| IV.2.3 Analyse granulométrique | 54 |
| IV.2.4 pH de point de charge nulle | 55 |
| IV.2.5 Indice d'iode | 55 |
| IV.2.6 Surface spécifique | 56 |
| IV.2.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 56 |
| IV.2.8 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 56 |
| IV.2.9 Analyse thermogravimétrique..... | 56 |
| IV.3 DESCRIPTION DES COLORANTS ETUDIES | 57 |
| IV.4 EXPERIENCES D'ADSORPTION ET ANALYSES | 58 |
| IV.4.1 Protocole des expériences d'adsorption..... | 58 |
| IV.4.2 Analyse des solutions colorées | 59 |
| IV.4.2.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) des deux colorants | 59 |
| IV.4.2.2 Courbe d'étalonnage..... | 60 |
| Chapitre V: CARACTERISATION DES BIOSORBANTS | 61 |
| V.1 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES BIOSORBANTS..... | 61 |
| V.2 pH DE POINT DE CHARGE NULLE (pHpzc) DES BIOSORBANTS..... | 62 |
| V.3 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR) | 62 |
| V.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) | 65 |
| V.5 ANALYSE THEROGRAVIMETRIQUE ET DIFFERENTIELLE (ATG/ATD)..... | 66 |
| Chapitre VI: ADSORPTION DU ROUGE CONGO SUR DES BIOSORBANTS..... | 70 |
| VI.1 INTRODUCTION | 70 |
| VI.2 EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO SUR LES BIOSORBANTS | 70 |
| VI.2.1 Effet du pH initial | 70 |
| VI.2.2 Effet du temps de contact..... | 73 |
| VI.2.3 Effet de la dose de l'adsorbant..... | 75 |
| VI.2.4 Effet de la température | 77 |
| VI.2.5 Effet de la concentration initiale en colorant | 78 |
| VI.3 MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION..... | 80 |
| VI.3.1 Formes linéaires des modèles cinétiques utilisés | 81 |
| VI.3.1.2 <i>Modèle cinétique du pseudo-second ordre</i> | 81 |

TABLE DES MATIERES

| | | |
|----------------------|--|------------|
| VI.3.1.1 | Modèle cinétique du pseudo-premier ordre..... | 81 |
| VI.3.1.3 | Modèle d'Elovich | 81 |
| VI.3.1.4 | Modèle de diffusion intra-particulaire | 81 |
| VI.3.2 | Analyses des résultats..... | 84 |
| VI.4 | MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION | 88 |
| VI.4.1 | Formes linéaires des modèles d'adsorption utilisés | 88 |
| VI.4.1.1 | Modèle de Langmuir..... | 88 |
| VI.4.1.2 | Modèle de Freundlich..... | 88 |
| VI.4.1.3 | Modèle de Temkin..... | 89 |
| VI.4.1.4 | Modèle de Dubinnin – Radushkevich (D-R)..... | 89 |
| VI.5 | ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION..... | 94 |
| VI.5.1 | Caractérisation thermique de l'adsorption | 94 |
| VI.5.2 | Energie d'activation de l'adsorption..... | 96 |
| Chapitre VII: | APPLICATION DE LA METHODOLOGIE DE TAGUCHI | 97 |
| VII.1 | CONCEPTION DE LA METHODE TAGUCHI | 97 |
| VII.2 | ANALYSE GLOBALE DES RESULTATS | 97 |
| VII.3 | ANALYSE DES RESULTATS DU RAPPORT S/B..... | 99 |
| VII.4 | ANALYSE DE VARIANCE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX..... | 102 |
| VII.5 | EQUATIONS DE PREDICTION ET EXPERIENCES DE CONFIRMATION | 105 |
| VII.6 | INTERVALLE DE CONFIANCE DES EXPERIENCES DE CONFIRMATION | 106 |
| VII.7 | MODELISATION PREDICTIVE PAR ANALYSE DE REGRESSION..... | 106 |
| VII.8 | CINETIQUES D'ADSORPTION ET MODELISATION DES ISOTHERMES DANS LES CONDITIONS OPTIMALES D'ADSORPTION | 108 |
| VII.8.1 | Cinétique d'adsorption..... | 108 |
| VII.8.2 | Modèles des isothermes d'adsorption | 109 |
| | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 111 |
| | CONCLUSION GENERALE..... | 118 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque | 5 |
| Figure I.2 : Structure d'anthraquinone | 5 |
| Figure I.3 : Structure d'un colorant indigoïde | 5 |
| Figure I.4 : Structure du xanthène | 6 |
| Figure I.5 : Structure de triphénylméthane..... | 6 |
| Figure I.6 : Structure d'un phtalocyanine | 6 |
| Figure I.7 : Structure d'un colorant nitrosé..... | 7 |
| Figure II.1 : Classification des isothermes | 23 |
| Figure II.2 : Différentes étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide..... | 29 |
| Figure III.1 : Aperçu historique des plans d'expériences..... | 31 |
| Figure III.2: Description du système étudié | 32 |
| Figure III.3: Niveaux et domaine d'un facteur..... | 33 |
| Figure III.4: Domaine d'étude | 33 |
| Figure III.5 : courbes d'interactions : (a) Pas d'interaction; (b) Faible interaction; (c) Forte interaction..... | 34 |
| Figure III.6: Description du système étudié: plan d'expérience de Taguchi | 36 |
| Figure III.7: Organigramme du plan Taguchi | 37 |
| Figure IV.1 : Feuilles de figuier: a) avant broyage ; b) après broyage..... | 52 |
| Figure IV.2 : Feuilles de palmier : a) avant broyage ; b) après broyage..... | 53 |
| Figure IV.3 : Feuilles de pin d'Alep : a) avant broyage ; b) après broyage..... | 53 |
| Figure IV.4 : Feuilles d'olivier : a) avant broyage ; b) après broyage..... | 53 |
| Figure IV.5 : Structure chimique des colorants (a): rouge Congo, (b): noir Eriochrome T..... | 57 |
| Figure IV.6: Schéma du dispositif des expériences d'adsorption | 59 |
| Figure IV.7 : Absorbance en fonction de la longueur d'onde: (a) RC et (b) NET | 59 |
| Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage des colorant RC (a) et NET (b) | 60 |
| Figure V.1 : pH de point de charge nulle des biosorbants | 62 |
| Figure V.2 : Spectres infrarouge des FF: a) avant adsorption, b) après adsorption du RC..... | 62 |
| Figure V.3 : Spectres infrarouge des FPa : a) avant adsorption, b) après adsorption du RC..... | 63 |
| Figure V.4 : Spectres infrarouge des FPi: a) avant adsorption, b) après adsorption du RC..... | 63 |
| Figure V.5 : Spectres infrarouge des FO: a) avant adsorption, b) après adsorption du RC..... | 63 |
| Figure V.6 : Analyse par MEB des FF: a) avant adsorption b) après adsorption du RC..... | 65 |
| Figure V.7: Analyse par MEB des FPa: a) avant adsorption b) après adsorption du RC | 65 |
| Figure V.8 : Analyse par MEB des FPi: a) avant adsorption b) après adsorption du RC..... | 66 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure V.9 : Analyse par MEB des FO: a) avant adsorption b) après adsorption du RC | 66 |
| Figure V.10 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FF..... | 67 |
| Figure V.11 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FPa..... | 68 |
| Figure V.12 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FPi | 68 |
| Figure V.13 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FO | 69 |
| Figure VI.1 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FF ($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 72 |
| Figure VI.2 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa ($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $t_c=120$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 72 |
| Figure VI.3 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi ($C_0=50$ mg/L, $D=10$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 72 |
| Figure VI.4 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FO ($C_0=50$ mg/L, $D=6$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 73 |
| Figure VI.5: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FF ($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $\text{pH}_i=6$, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 74 |
| Figure VI.6 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa ($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $\text{pH}_i=4$, $T=25^\circ\text{C}$) | 74 |
| Figure VI.7: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi ($C_0=50$ mg/L, $D=10$ g/L, $\text{pH}_i=4$, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 75 |
| Figure VI.8: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FO ($C_0=50$ mg/L, $D=6$ g/L, $\text{pH}_i=6$, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 75 |
| Figure VI.9 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FF ($C_0=50$ mg/L, $\text{pH}_i=6$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 76 |
| Figure VI.10: Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa ($C_0=50$ mg/L, $\text{pH}_i=4$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 76 |
| Figure VI.11 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi ($C_0=50$ mg/L, $\text{pH}_i=4$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 77 |
| Figure VI.12 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FO ($C_0=50$ mg/L, $\text{pH}_i=6$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$)..... | 77 |
| Figure VI.13: Effet de la température sur le rendement d'adsorption du RC par les biosorbants (FF, FPa, FPi et FO)..... | 78 |
| Figure VI.14: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FF ($\text{pH}_i=6$, $D=8$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$) | 79 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|-----|
| Figure VI.15: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa (pHi=4, D=8 g/L, t _c =90 min, T=25°C) | 79 |
| Figure VI.16: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi (pHi=4, D=10 g/L, t _c =90 min, T=25°C) | 80 |
| Figure VI.17: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FO (pHi=6, D=6 g/L, t _c =90 min, T=25°C) | 80 |
| Figure VI.18: Graphes ln (q _e - q _t) en fonction du temps de contact : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO | 82 |
| Figure VI.19: Graphes t/q _t en fonction du temps de contact : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO | 82 |
| Figure VI.20: Graphes q _t en fonction de ln(t) : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO | 83 |
| Figure VI.21: Graphes q _t en fonction de t ^{1/2} : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO | 83 |
| Figure VI.22 : Graphes du modèle de Boyd: B _t en fonction du t _c : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO | 84 |
| Figure VI.23 : Isothermes d'adsorption du RC sur les quatre biosorbants (FF: pHi =6, D=8 g/L, FPa: pHi =4, D=8 g/L, FPi: pHi =4, D= 10g/L et FO: pHi =6, D= 6g/L) à 25°C et t _c =90min | 90 |
| Figure VI.24: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Langmuir | 90 |
| Figure VI.25: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Freundlich | 91 |
| Figure VI.26: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Temkin | 91 |
| Figure VI.27: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) | 91 |
| Figure VI.28: lnK _C en fonction de 1/T pour l'adsorption du RC sur les biosorbants..... | 95 |
| Figure.VI.29: lnk ₂ en fonction de 1/T pour l'adsorption du RC sur les biosorbants..... | 96 |
| Figure VII.1 : Effet des niveaux des facteurs sur le rapport (S/B) _m pour l'adsorption du colorant RC | 101 |
| Figure VII.2 : Effet des niveaux des facteurs sur le rapport (S/B) _m pour l'adsorption du colorant NET | 102 |
| Figure VII.3 : Pourcentages de contribution des paramètres d'adsorption sur les différents biosorbants : (a) RC ; (b) NET | 104 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante | 4 |
| Tableau I.2: Normes algériennes des rejets de l'industrie textile | 11 |
| Tableau I.3 Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile | 12 |
| Tableau II.1: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels | 21 |
| Tableau III.1: Matrice d'expériences complète 2^3 | 35 |
| Tableau III.2 : Table orthogonale de Taguchi $L_8 (2^7)$ | 38 |
| Tableau III.3 : Analyse de variance..... | 40 |
| Tableau IV.1: Propriétés du RC et du NET | 57 |
| Tableau V.1 : Caractéristiques des adsorbants | 61 |
| Tableau V.2 : Analyse FTIR des poudres des biosorbants avant et après adsorption du RC | 64 |
| Tableau VI.1: Paramètres cinétiques de l'adsorption du rouge Congo sur la poudre des biosorbants: FF et FPa | 86 |
| Tableau VI.2: Paramètres cinétiques de l'adsorption du rouge Congo sur la poudre des biosorbants: FPi et FO | 87 |
| Tableau VI.3: Paramètres des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les biosorbants | 92 |
| Tableau VI.4: Valeurs de R_L pour les quatre biosorbants | 93 |
| Tableau VI.5: Capacités d'adsorption du RC sur différents biosorbants | 94 |
| Tableau VI.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant RC sur les adsorbants (FF, FPa, FPi et FO) | 96 |
| Tableau VII.1: Paramètres et leurs niveaux dans la conception expérimentale de l'adsorption du RC et du NET par les trois biosorbants | 97 |
| Tableau VII.2: Résultats expérimentaux et valeurs du rapport S/B pour l'élimination du RC par les trois biosorbants | 98 |
| Tableau VII.3 Résultats expérimentaux et valeurs du rapport S/B pour l'élimination du NET par les trois biosorbants | 99 |
| Tableau VII.4: Valeurs de $(S/B)_m$ et effets des paramètres pour l'adsorption du RC | 101 |
| Tableau VII.5: Valeurs de $(S/B)_m$ et effets des paramètres pour l'adsorption du NET | 101 |
| Tableau VII.6: Analyse de la variance pour l'adsorption du RC | 104 |
| Tableau VII.7: Analyse de la variance pour l'adsorption du NET | 104 |
| Tableau VII.8: Expériences de confirmation de l'élimination du RC | 105 |
| Tableau VII.9: Expériences de confirmation de l'élimination du NET | 106 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau VII.10: Paramètres cinétiques de l'adsorption du RC et du NET sur la poudre des feuilles d'olivier | 109 |
| Tableau VII.11: Paramètres des isothermes d'adsorption du RC et du NET sur la poudre des feuilles d'olivier | 109 |

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Symboles

A : constante d'Arrhenius (g/mg.min)

b : constante de Langmuir (L/mg)

B : constante du temps de l'équation de Boyd (min)

B_T : chaleur d'adsorption donnée par l'équation de Temkin (kJ/mol)

C_0 : concentration initiale en colorant (mg/L)

C_e : concentration à l'équilibre en colorant (mg/L)

C : constante de l'équation de Weber et Morris (mg/g)

ddl_E : degré de liberté de l'erreur

ddl_P : degré de liberté de chaque paramètre

ddl_T : nombre total de degré de liberté

d_m : diamètre moyen des particules (mm)

E_a : énergie d'activation (kJ/mol)

fe : degré de liberté pour l'erreur

$F_{\alpha(1,fe)}$: valeur critique donnée par la table de Fisher au niveau du risque α

H : teneur en eau (%)

I : indice d'iode (mg/g)

k : nombre de paramètres

k_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1})

k_2 : constante de vitesse de premier ordre (g/mg.min)

K_c : constante de distribution de sorption à l'équilibre

K_F : capacité d'adsorption (L/mg)

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{mn}^{1/2})$)

K_T : constante de Temkin (L/mg)

m_0 : masse de l'adsorbant avant séchage (g)

m_1 : masse de l'adsorbant après séchage (g)

m_2 : masse de l'adsorbant après calcination (g)

N : nombre total d'expériences

n_F : constante de Freundlich

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g)

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

q_{mDR} : quantité du colorant adsorbée maximale dans les micropores (mg/g)

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g)

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

r : le nombre de répétitions

R : rendement d'adsorption (%)

R_g : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

R^2 : coefficient de détermination

R_L : facteur de séparation (sans dimensions)

S : l'estimation de la variance résiduelle pour chaque essai

$S(\eta_j)$: somme du rapport (S/B) impliquant le paramètre au niveau j

SC_p : somme des carrés du paramètre p

SC_T : somme totale des carrés de la variance

β : constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich

T : température (K)

t : temps (min)

T_{dof} : degré total de liberté des paramètres utilisés pour la prédiction

V : volume de la solution (ml)

V_e : variance de l'erreur

y_i : la valeur de la réponse

α : taux d'adsorption initiale (mg/g.min)

β : constante de désorption (g/mg), liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (kJ/mol)

ΔH° : variation d'enthalpie standard (kJ/mol)

ΔS° : variation d'entropie standard (J/mol.K)

η_{eff} : nombre effectif de répétitions

η_j : rapport (S/B)

λ : longueur d'onde (nm)

Φ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm)

ρ_p : contribution en pourcentage relative à chaque paramètre individuel.

ε : potentiel de polanyi

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Abréviations

Abs : absorbance

ATD : analyse différentielle

ATG : analyse thermogravimétrique

BET : Brunauer Emmett Teller

ddl : degré de liberté

FF : feuilles de figuier

FO : feuilles d'olivier

FPa : feuilles de palmier

FPi : feuilles de pin d'Alep

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : microscopie électronique à balayage

NET : noir Eriochrome T

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle

RC : rouge Congo

S/B : signal/bruit

SC : Somme des Carrés

Va : Variance

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les rejets industriels, y compris ceux du textile, industrie cosmétique, plastique, alimentaire et pharmaceutique, etc. contiennent plusieurs types de colorants synthétiques. Environ 10 000 colorants et pigments différents sont utilisés dans l'industrie. La production mondiale annuelle de colorants synthétiques dépasse 7×10^5 tonnes, dont plus de la moitié sont des composés azoïques. Tous ces colorants sont non biodégradables et très solubles dans l'eau. Ainsi, ils affectent la vie humaine et aquatique. Par conséquent, ces industries sont tenues de traiter correctement leurs effluents colorés avant de les rejeter dans le milieu aquatique.

Les colorants sont classés en trois grandes catégories : anioniques, cationiques et non ioniques. Le rouge Congo (CR) est un colorant diazoïque anionique à base de benzidine et le noir Eriochrome T (NET) est un colorant monoazoïque. Ces colorants sont cancérigènes et mutagènes. Ils sont irritants cutanés, oculaires et gastro-intestinal. Ils peuvent affecter les facteurs sanguins tels que la coagulation et provoquer de la somnolence et des problèmes respiratoires. Par conséquent, l'élimination des colorants organiques, y compris le rouge Congo et le noir Eriochrome T, des eaux usées industrielles demeure un sujet important pour les chercheurs en environnement.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés membranaires, la coagulation-floculation, les procédés d'oxydation avancée, etc. Ces méthodes se sont révélées efficaces mais dans la plupart des cas, très onéreuses. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement et biodégradable.

L'objectif de cette étude est de : (i) valoriser quatre matériaux d'origine végétale, à savoir : feuilles d'arbres de figuier, de palmier, de pin d'Alep et d'olivier qui sont des déchets abondants et économiques; (ii) montrer l'intérêt du procédé d'adsorption sur la dégradation de deux colorants azoïques, le rouge Congo et le noir Eriochrome T, en solution aqueuse par les

biosorbants sélectionnés; (iii) améliorer la qualité et le rendement du traitement des eaux chargées en colorants en optimisant, par la méthode statistique de Taguchi, les paramètres du processus d'adsorption des colorants par la poudre des biosorbants étudiés.

La thèse est structurée en sept chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur des généralités concernant les colorants, leurs impacts environnementaux et les procédés de leurs traitements. Le second chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption. On y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles appliqués, l'aspect cinétique et thermodynamique de l'adsorption. Le troisième chapitre est consacré aux plans d'expériences et particulièrement à la méthode des plans d'expérience de Taguchi. Le quatrième chapitre décrit les matériaux utilisés, leurs origines et la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation, ainsi que la présentation des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques appliquées aux biosorbants. Ce chapitre présente aussi le protocole des expériences d'adsorption et la méthode d'analyse des colorants. Le cinquième chapitre consiste à la caractérisation des biosorbants étudiés. Le sixième chapitre est consacré à la discussion des résultats de l'étude des paramètres opératoires de l'adsorption du RC sur les quatre biosorbants, cinétique, thermodynamique et de la modélisation des isothermes d'adsorption. Le septième et dernier chapitre donne les résultats de l'optimisation et de la modélisation du processus d'adsorption des deux colorants par la méthode de Taguchi.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

Première partie

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 INTRODUCTION

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels, les anciens égyptiens ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du 19^{ème} siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (Welham, 2000).

Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, le cosmétique, etc. (Shayesteh et *al.*, 2016) . La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection (Zollinger, 1987; Cooper, 1995). Leur déversement dans les milieux aquatiques représente une menace sérieuse pour la population humaine et l'environnement.

I.2 DEFINITION DES COLORANTS

Les colorants sont définis comme étant des produits capables de teindre une substance d'une manière durable. Ils consistent en un assemblage de groupements chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 780 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les groupements chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes

d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Guivarch, 2004).

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|---|--|
| Azo (-N=N-) | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-N=O) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyle (>C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=) | Hydroxyle (-OH) |
| Nitro (-NO ₂) | Alkoxy (-OR) |
| Thiocarbonyle (>C=S) | |

I.3 CLASSIFICATION DES COLORANTS

Il existe deux modes de classification des colorants : une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....) (Perrin et scharff, 1993).

I.3.1 Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Shore, 2002).

I.3.1.1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (figure I.1). Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les biazoïques et les poly azoïques (Hunger, 2007).

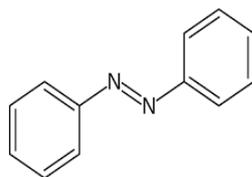


Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque

I.3.1.2 Colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone est un dérivé de l'antracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (Hunger, 2007). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique (figure I.2).

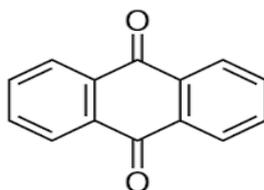


Figure I.2 : Structure d'anthraquinone

I.3.1.3 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo (figure I.3). Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Hunger, 2007).

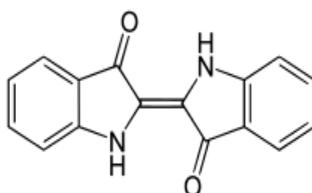


Figure I.3 : Structure d'un colorant indigoïde

I.3.1.4 Colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques (figure I.4). Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence (Hunger, 2007).

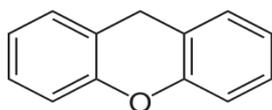


Figure I.4 : Structure du xanthène

1.3.1.5 Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane, pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles, liés à un carbone central (figure I.5). Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (Hunger, 2007).

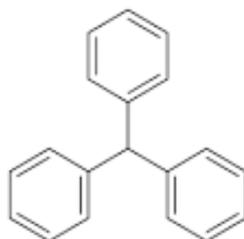


Figure I.5 : Structure de triphénylméthane

1.3.1.6 Phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome central métallique (figure I.6). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Hunger, 2007).

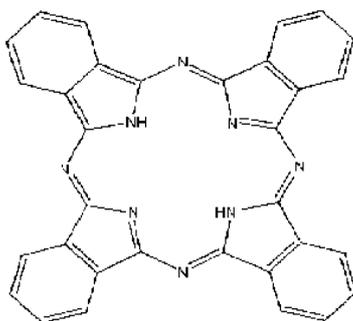


Figure I.6 : Structure d'un phtalocyanine

1.3.1.7 Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (Hunger, 2007). (Figure I.7) .

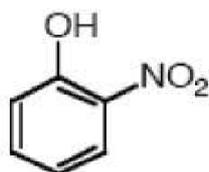


Figure I.7 : Structure d'un colorant nitrosé

1.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles et sur la nature de fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Shore, 2002).

1.3.2.1 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide telles que les fibres synthétiques acryliques. La plupart des colorants basiques sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques (Hunger, 2007).

1.3.2.2 Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides (Hunger, 2007).

1.3.2.3 Colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette

classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manière générale sur les fibres cellulosiques (Hunger, 2007).

1.3.2.4 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés (forme soluble), ensuite la réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales (Hunger, 2007).

1.3.2.5 Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ces colorants sont utilisés pour la teinture du coton, de la laine et des polyamides (Hunger, 2007).

1.3.2.6 Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consiste à faire précipiter dans les fibres textiles des sels de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable (Hunger, 2007) .

1.3.2.7 Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par de faibles liaisons, ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur....). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton. Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines (Hunger, 2007).

I.3.2.8 Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer (Hunger, 2007).

I.4 IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES COLORANTS

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation. Le rejet de ces eaux dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.4.1 Toxicité des colorants synthétiques

Parmi les colorants synthétiques organiques, les colorants diazo sont considérés les plus toxiques (Zollinger, 1987). D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme (Combes et Haveland-Smith, 1982; Heiss et *al.*, 1992). Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques (Pagga et Brown, 1986; Brown et De Vito, 1993; Rafii et *al.*, 1997). Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces substances est accru du fait qu'elles sont pratiquement toutes liposolubles. La toxicité des colorants azoïques dépend aussi de la nature et de la position des substituants. Elle est aggravée par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). En revanche, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité (Chung et Cerniglia, 1992).

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895). Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes

apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés (Brown et De Vito, 1993; Chung *et al.*, 1981; IARC, 1982; Rafii *et al.*, 1997).

Jung *et al.*, (1992) ont comparé la toxicité des molécules de type naphтол avec celle de leurs analogues dépourvues des groupes sulfonates et ont souligné le rôle de ces groupements dans la diminution de la mutagénicité. Selon la DEPA (2000), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.4.2 Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Mansour *et al.*, 2011).

I.4.3 Eutrophisation

Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement (Yusuff et Sonibare, 2004) ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants (Kaushi *et al.*, 2010). Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

I.4.4 Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Willmott *et al.*, (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 0.005 mg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.4.5 Normes de rejet des colorants

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation (JORA, 26, 2006) sur les rejets d'effluents liquides industriels. Les valeurs limites de rejets d'effluents de l'industrie textile sont présentées dans le tableau I.2 ci-dessous:

Tableau I.2: Normes algériennes des rejets de l'industrie textile (JORA,26, 2006)

| Paramètres | Unité | Valeurs limites | Tolérances aux valeurs limites anciennes installations |
|----------------------|-------|-----------------|--|
| Température | °C | 30 | 35 |
| pH | - | 6.5 - 8.5 | 6 - 9 |
| DBO ₅ | mg/L | 150 | 200 |
| DCO | " | 250 | 300 |
| Matière décantable | " | 0.4 | 0.5 |
| Matière non dissoute | " | 30 | 40 |
| Oxydabilité | " | 100 | 120 |
| Permanganate | " | 20 | 25 |

Ainsi, toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets fixés et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

I.5. PROCÉDES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I.3 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.3 Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile (Easton, 1995).

| Classe de colorant | Fixation (%) | Fibres utilisées |
|--------------------|--------------|------------------|
| Acide | 80 - 93 | Laine, nylon |
| Azoïque | 90 - 95 | Cellulose |
| Basique | 97 - 98 | Acrylique |
| De cuve | 80 - 95 | Cellulose |
| Direct | 70 - 95 | Cellulose |
| Dispersé | 80 - 92 | Synthétique |
| Réactif | 50 - 80 | Cellulose |
| Soufré | 60 - 70 | Cellulose |

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley, (2000) et Kurbus *et al*, (2002) se divisent en trois catégories :

I.5.1 Procédés physiques

I.5.1.1 Procédés membranaires

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert (une différence de pression de part et d'autre de la membrane, une différence de potentiel électrique ou une différence de concentration), va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

On distingue quatre types de membranes utilisées pour le traitement des eaux usées: la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Leurs actions se différencient par la taille des pores de la membrane qui est de l'ordre de 0.1 à 10 µm pour la microfiltration, 10 nm à 1 µm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense (Bouchard *et al.*, 2000).

Ces techniques de filtration sont utilisées pour récupérer et réutiliser une eau. Pour le choix du type de la membrane, il est nécessaire de connaître le contenu et la température des eaux usées textiles. Dans l'industrie textile, l'application des membranes offre un potentiel intéressant pour le recyclage des colorants réactifs hydrolysés et des adjuvants utilisés lors de la teinture qui diminuent simultanément la demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur des effluents textiles (Chollom *et al.*, 2015). Mais les membranes présentent aussi des inconvénients importants tels que le coût de l'investissement initial, le colmatage de la membrane et la production d'autres déchets contenant des colorants insolubles dans l'eau, par exemple, le colorant indigo et l'amidon qui nécessitent un traitement supplémentaire (Koyuncu et Güney, 2013).

1.5.1.2 Procédé de coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace (Desjardins, 1990). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ces procédés ont donné des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Hao *et al.*, 2000; Robinson *et al.*, 2001; Vendevivere *et al.*, 1998). Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boues sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer (Liang *et al.*, 2014 ; Yeap *et al.*, 2014).

1.5.1.3 Procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules (adsorbat) présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (adsorbant) (Montgomery, 1985). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico chimiques de l'adsorbat (Weber, 1991). Ce procédé de séparation est très

utilisé pour la décoloration des eaux usées contenant différentes variétés de colorants. La grande affinité, la capacité d'adsorption des composés et la capacité de régénération de l'adsorbant sont les principales caractéristiques qui doivent être prises en compte lors de la sélection d'un adsorbant pour l'élimination des colorants (Jadhav et Srivastava, 2013). Le charbon actif est un adsorbant efficace pour une large gamme de colorants (Kannan et Sundaram, 2001; Wang, 2012). Mais son prix élevé et la difficulté de sa régénération limitent son utilisation dans le traitement des colorants (Galan et *al.*, 2013). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge. Des bioadsorbants comme les déchets agricoles (Sadaf et *al.*, 2014; Munagapati et *al.*, 2018; Singh et *al.*, 2017), forestiers (Khodabandehloo et *al.*, 2017; Deniz et Kepekci, 2017; Bouguettoucha et *al.*, 2015), algues (Fazal et *al.*, 2018; Mahalakshmi et *al.*, 2015; Nautiyal et *al.*, 2016) ont montré une rentabilité prometteuse pour l'élimination des colorants.

I.5.2 Procédés chimiques

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

I.5.2.1 Procédés d'oxydation classiques

Ces procédés sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2 : il représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la

nécessité de production sur le site. Il s'est avéré que ces procédés sont parfois insuffisants pour éliminer certains colorants persistants.

1.5.2.2 Procédés d'oxydation avancée

Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la formation d'un radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui est un oxydant très fort et très réactif. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1.77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2.07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plupart des colorants avec des constantes de réaction à vitesse élevée (Asghar et *al.*, 2015). Ces radicaux hydroxyles sont également capables d'oxyder la majorité des produits chimiques organiques et inorganiques complexes présents dans l'eau des effluents textiles. Ci-dessous les principaux procédés de production du radical hydroxyle :

1°/ Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

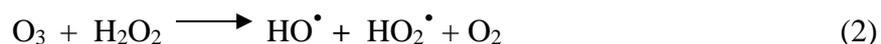
Ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle :



L'étude de la dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton a été révélée très efficace et plusieurs études ont montré que le taux de minéralisation des colorants synthétiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction (Kuo, 1992; Lin et Peng, 1995). L'un des principaux inconvénients de la méthode Fenton est la production de boues de fer par floculation combinée du réactif et des molécules de colorant (Babuponnusami et Muthukumar, 2014).

2°/ Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

La décomposition de l'ozone en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle :



Ces radicaux peuvent briser efficacement les doubles liaisons conjuguées des chromophores des colorants ainsi que d'autres groupes fonctionnels tels que les cycles aromatiques complexes des colorants. La formation de plus petites molécules non chromophoriques fait diminuer la couleur des effluents (Téhérani-Bagha et *al.*, 2010). Ces agents oxydants ont un

faible taux de dégradation par rapport aux procédés AOP en raison de la faible production de radicaux hydroxyles (Asghar *et al.*, 2015). En revanche, elle présente l'avantage de pouvoir fonctionner même dans une eau à forte turbidité.

3°/ Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂)

Ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle:



Ces radicaux hydroxyles provoquent l'oxydation chimique des colorants ou des matières organiques, les minéralisant en CO₂ et H₂O. Les paramètres tels que l'intensité du rayonnement UV, le pH, la structure de la molécule de colorant et la composition du bain de teinture doivent être optimisés pour obtenir un meilleur taux d'élimination du colorant (Soares *et al.*, 2013; Yen, 2015). Selon Shu *et al.*, (1994), les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce type de procédé mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques.

4°/ Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants (Bessekhouad *et al.*, 2003). L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficients en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde. La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. (Zhang *et al.*, 2007) ont appliqué ce procédé pour l'élimination du bleu de méthylène avec un pourcentage de décoloration de 98% après seulement 10 s de traitement.

I.5.3 Procédés biologiques

L'épuration biologique des eaux consiste à la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. L'efficacité de la décomposition de ces polluants est influencée par le rapport de la charge organique, de la charge des microorganismes, sa

température et la concentration d'oxygène dans le système. Sur la base des besoins en oxygène, les méthodes biologiques peuvent être classées en méthodes : aérobie (en présence d'oxygène), anaérobie (sans oxygène) ou combiné aérobie-anaérobie. La qualité et l'adaptabilité des micro-organismes, et le type de traitement sont les paramètres déterminants dans l'efficacité d'élimination des colorants en milieux aqueux (Börnack et Schmidt, 2006).

1.5.3.1 Traitement aérobie

Les bactéries et les champignons sont les deux espèces de micro-organismes les plus étudiés pour le traitement des rejets textiles. Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, en conditions aérobies, les enzymes sécrétées par les bactéries et autres micro-organismes présentes dans les eaux usées décomposent les polluants organiques en une boue qui sédimente. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après centrifugation. Cette technique n'est pas suffisamment efficace pour les rejets textiles car de nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont résistants à la biodégradation (Hitz et al, 1978; Pagga et Taeger, 1994), et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants (Sani et Banerjee, 1999).

1.5.3.2 Traitement anaérobie

la dégradation des polluants organiques par des microorganismes s'effectue en absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux (Weber et Lee, 1987).

1.5.3.3 Traitement aérobie-anaérobie combiné

Afin d'obtenir une meilleure élimination des composés colorés des effluents textiles, une combinaison de traitement aérobie et anaérobie est suggérée pour donner de meilleurs rendements d'éliminations (Gupta, 2009). Un avantage de ce système est la minéralisation complète qui est souvent obtenue grâce à l'action synergique de différents organismes (Stolz, 2001). De plus, la réduction de la liaison azoïque peut être obtenue dans les conditions

anaérobies (Brown et Laboureur, 1983b) et les amines aromatiques incolores obtenues peuvent être minéralisées dans des conditions aérobies (Brown et Laboureur, 1983a), ce qui rend le système combiné anaérobie-aérobie pour le traitement des colorants azoïques intéressant. Ainsi, une décoloration anaérobie suivie d'un traitement aérobie est généralement recommandée pour le traitement des eaux usées chargées en colorants (Brown et Hamburger, 1987).

II.1 PRINCIPE DE L'ADSORPTION

II.1.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité (Vannice, 2005).

L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption.

II.1.2 Types d'adsorption

Le processus d'adsorption peut donner lieu à diverses formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce qui permet d'établir la différence entre les deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

II.1.2.1 L'adsorption physique (*physisorption*)

Ce type d'adsorption, met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La chaleur d'adsorption mis en jeu est assez faible (5-40 kJ/mol) (Boparai et *al.*, 2011). La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

L'adsorption physique est réversible, rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles: la désorption peut donc être totale.

II.1.2.2 L'adsorption chimique (*chimisorption*)

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques de type covalente entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule de l'adsorbat et une position particulière de l'adsorbant, appelée site actif. L'adsorption chimique se fait uniquement en monocouche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la

possibilité de couches multimoléculaires. Ce processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. La chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol (Boparai et *al.*, 2011).

II.2 TYPES D'ADSORBANTS

La majorité des solides sont des adsorbants, mais seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Le choix d'un adsorbant dépend de quelques critères, à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption. Le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant (Ponec et *al.*, 1974).

Ainsi, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, on opte pour des adsorbants à grande surface et porosité et montrant une cinétique d'adsorption rapide.

II.2.1 Adsorbants industriels

II.2.1.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ce sont des matériaux uniques et généralement assez coûteux qui possèdent, de part leur porosité accessible développée, et leur fonctionnalité de surface, une grande capacité d'adsorption en phases gazeuse et liquide (Dias et *al.*, 2007). Leurs caractéristiques dépendent de la matière première sélectionnée (bois, charbon, résidus pétroliers, noix de coco, rejets issus de la biomasse...), des conditions utilisées pendant la carbonisation (température et vitesse d'élévation de la température, durée) et du mode d'activation mis en œuvre. Les traitements d'activation ont pour rôle de développer la texture poreuse et d'accéder à des surfaces spécifiques élevées. L'activation peut être réalisée selon un procédé chimique ou physique.

II.2.1.2 Gels de silice

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Commercialement, les gels de silice sont préparés en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un acide. La réaction produit une dispersion concentrée de particules finement divisées de SiO_2 hydratée. Il existe principalement deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles et les macroporeux.

Le gel de silice est considéré comme un bon adsorbant, il est utilisé dans de nombreux industries, dans les opérations de séchage de gaz et de liquides et dans la de purification d'hydrocarbures, etc. (Allingham et *al.*,1958; Backhaus et *al.*,2001).

II.2.1.3 Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins microporeux de formule globale (AlO_2M , $n\text{SiO}_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Ces matériaux existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui diffèrent par la valeur de n et de la structure cristallographique. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions (Kesraoui-Ouki et *al.*, 1994) mais également comme adsorbants (Ćurković et *al.*, 1997; Caputo et Pepe, 2007), comme catalyseurs ou comme tamis moléculaire où seules les molécules de certaines tailles et formes peuvent passer à travers la structure zéolitique.

II.2.1.4 Alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium obtenues par déshydratation thermique de l'hydroxyde l'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, appelé hydragillite et qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse. Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques polaires. Grace aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides

Les caractéristiques des ces adsorbants industriels sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

| Adsorbant | Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Taille des pores (nm) | Porosité interne |
|-------------------|--|--------------------------|------------------|
| Charbons actifs | 400 à 2500 | 1.0 à 4.0 | 0.4 à 0.8 |
| Zéolithes | 500 à 800 | 0.3 à 0.8 | 0.3 à 0.4 |
| Gels de silice | 600 à 800 | 2.0 à 5.0 | 0.4 à 0.5 |
| Alumines activées | 200 à 400 | 1.0 à 6.0 | 0.3 à 0.6 |

II.2.2 Bioadsorbants à base de feuilles d'arbres

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux et facilement disponibles pour éliminer les colorants des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. A ce titre, on peut citer : déchets agricoles, les sous-produits industriels, les coquilles, les bactéries, les algues, les champignons, etc. Ces bioadsorbants ont été proposés dans la littérature pour l'élimination des colorants ioniques et non ioniques des solutions aqueuses (Munagapati et *al.*, 2018; Pavan et *al.*, 2014). Parmi les bioadsorbants testés, les matériaux à base de feuilles (formes brutes ou activées) d'arbres ont fait l'objet d'une attention accrue, principalement parce qu'ils sont bon marché et disponibles en grande quantité dans presque toutes les régions du monde. Ces bioadsorbants sont composés essentiellement de cellulose, d'hémicellulose, de pectines, de lignine, etc. Ils contiennent différents types de groupements fonctionnels tels que : carboxyle, hydroxyle, carbonyle, amino, nitro (Ngo, 2015), qui représentent les sites de liaison du processus d'adsorption. La présence de tels groupes fonctionnels rend ces bioadsorbants efficaces pour l'élimination de divers colorants (ioniques ou non ioniques) des milieux aqueux. Les adsorbants dérivés des feuilles d'arbres sont classés en trois groupes: feuilles brutes (non traitées), feuilles carbonées (charbon actif) et les feuilles traitées (Bulgariu et *al.*, 2018).

II.2.2.1 Feuilles brutes (non traitées)

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les colorants. Ces matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif et aux bioadsorbants traités en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques. La capacité d'adsorption élevée de certains bioadsorbants a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives (Bulgariu et *al.*, 2018).

II.2.2.2 Feuilles carbonées (charbon actif)

Le charbon actif peut être obtenu à partir de différentes parties de matières végétales telles que les racines, tiges, feuilles, fruits, etc. C'est une substance très polyvalente qui a plusieurs utilisations et applications. Les propriétés du charbon actif peuvent être physiques ou chimiques en fonction des précurseurs et méthode d'activation utilisées. Ils sont préparés soit directement à partir du produit de départ uniquement (par exemple, charbon actif de feuilles) ou par combinaison du produit de départ avec des agents d'activation tels que HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , NaOH , ZnCl_2 , etc. (Das et *al.*, 2015; Gupta et *al.*, 2016).

II.2.2.3 Feuilles traitées

Le traitement simple des adsorbants à base de feuilles brutes avec divers réactifs chimiques, tels que les acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄), les bases (NaOH et NaHCO₃), oxydants (KMnO₄, H₂O₂), sels inorganiques (NaCl, CaCl₂ et MgCl₂) et les réactifs organiques (formaldéhyde, glutamate monosodique et surfactant anionique) peut améliorer considérablement leur capacité d'adsorption, ainsi que leur efficacité dans les processus d'élimination des colorants (Abdolali et *al.*, 2014). Cependant, les coûts liés au processus de modification doivent être soigneusement étudiés afin de minimiser les dépenses (Kyzas et Kostoglou, 2014).

II.3 DIFFERENTES ISOTHERMES D'ADSORPTION

II.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. En 1940, Brunauer, Emmett et Teller ont proposé six types d'isothermes, représentées sur la figure II.1. L'allure de chaque courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches et interactions entre molécules adsorbées ou non.

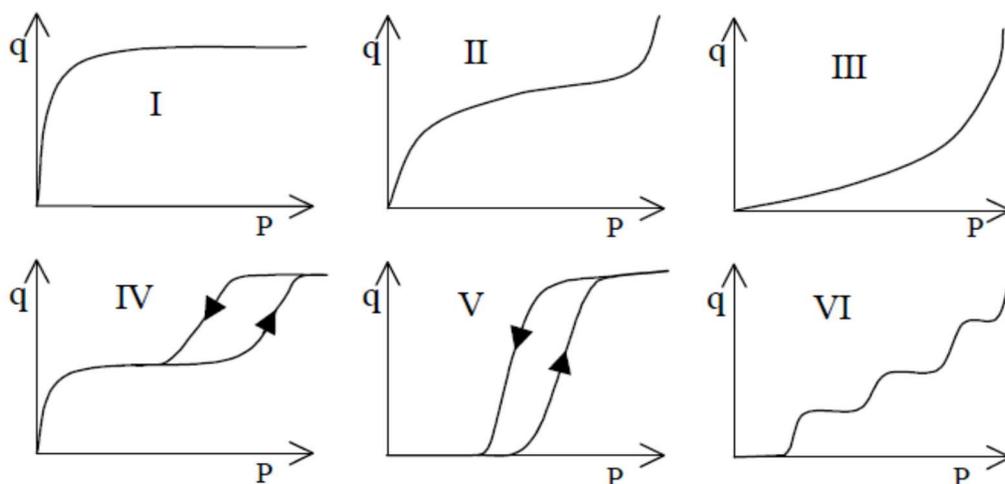


Figure II.1 : Classification des isothermes selon Brunauer et *al.* (1940)

L'isotherme de type I est principalement rencontré dans le cas d'adsorbants essentiellement microporeux. L'adsorption a lieu en couche monomoléculaire et se traduit par un phénomène de saturation (aplatissement du haut de l'isotherme). On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

L'isotherme de type II est souvent rencontré dans le cas d'une adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire.

L'isotherme de type III s'apparente au type II, il est aussi obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Ce type d'isotherme correspond à un cas où l'adsorption est très peu énergétique, l'adsorption se fait par couche jusqu'à la condensation capillaire.

L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants mésoporeux avec la présence d'un phénomène d'hystérésis dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée. 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 entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

L'isotherme de type V est aussi caractéristique des adsorbants mésoporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Pour ce type d'isotherme, les interactions sont plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre molécules et adsorbant.

L'isotherme de type VI est obtenue sur des surfaces non poreuses uniformes. Elle traduit la formation successive des couches.

II.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat peut être déterminée par l'étude des isothermes d'adsorption. De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter ces isothermes ont été développés. Les modèles d'adsorption les plus sollicités sont: les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). Dans la plupart des cas, ces modèles permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse.

II.3.2.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire l'adsorption d'un soluté en solution aqueuse sur un matériau solide. Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et que chaque site ne

peut adsorber qu'une seule molécule. L'adsorption se fait en monocouche et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante (Langmuir, 1918) :

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

avec:

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g).

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

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : constante cinétique de Langmuir (L/mg).

II.3.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique. Il suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. L'adsorption se fait en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante (Freundlich, 1926) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

avec

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

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L),

K_F : capacité d'adsorption (L/mg),

$1/n$: une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

II.3.2.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement Θ , en raison des interactions entre les molécules adsorbées sur une surface uniforme. Alors que sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

Le modèle de Temkin est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Temkin, 1940) :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{II. 3})$$

avec

q_e : quantité du colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration du colorant à l'équilibre (mg/L),

R : est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹),

T : température absolue (K),

B_T : chaleur d'adsorption (kJ/mol),

K_T : constante de Temkin (L/mg).

II.3.2.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin Radushkevich (D-R) est un modèle empirique, qui donne un aperçu sur l'énergie d'adsorption et les caractéristiques du processus d'adsorption. La valeur de l'énergie d'adsorption fournit en outre l'information sur la nature physique ou chimique du processus d'adsorption.

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation (Dubinin et Radushkevich, 1947)

:

$$q_e = q_{mDR} \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.4})$$

Avec

q_e : quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_{mDR} : quantité du colorant adsorbée maximale dans les micropores (mg/g),

β : constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich,

ε : potentiel de polanyi,

II.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude cinétique des processus d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet aussi d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Dans la littérature, différents modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intra-particulaire) ont été utilisés pour évaluer le processus cinétique d'adsorption.

II.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Ce modèle cinétique suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t . La loi de vitesse s'écrit (Lagergren, 1898) :

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

avec:

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

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

k_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

II.4.2 Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. La loi de vitesse est donnée par la relation (Ho et McKay, 1999) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 6})$$

Avec:

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

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

k_2 : constante de vitesse de premier ordre (g/mg.mn).

II.4.3 Modèle d'Elovich

Ce modèle décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour l'adsorbat - adsorbant (Low, 1960). Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (\text{II. 7})$$

avec:

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g);

α : taux d'adsorption initiale (mg/g.min);

β : constante de désorption (g/mg), liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

II.4.4 Modèle de diffusion intraparticulaire

II.4.4.1 Modèle de Weber Morris

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitante, et donc c'est l'étape la plus lente qui contrôle l'adsorption (Weber et Morris, 1963). Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{II.8})$$

avec

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g);

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/(g.mn^{1/2}));

t : temps (min);

C : constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

II.4.4.2 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption des molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux comprend cinétiquement quatre étapes importantes (Figure II.2) (Knappe et Snoeyink, 1995):

- transport de l'adsorbat de la solution jusqu'à la couche limite ou film qui entoure la particule adsorbante ;
- Transport du soluté à travers la couche limite jusqu'à la surface externe de la particule adsorbante, appelée diffusion externe;
- Transport à l'intérieur de la particule adsorbante, appelée diffusion intraparticulaire ou diffusion interne;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide. Mc Kay (1983) et Cook et *al.* (2001) considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

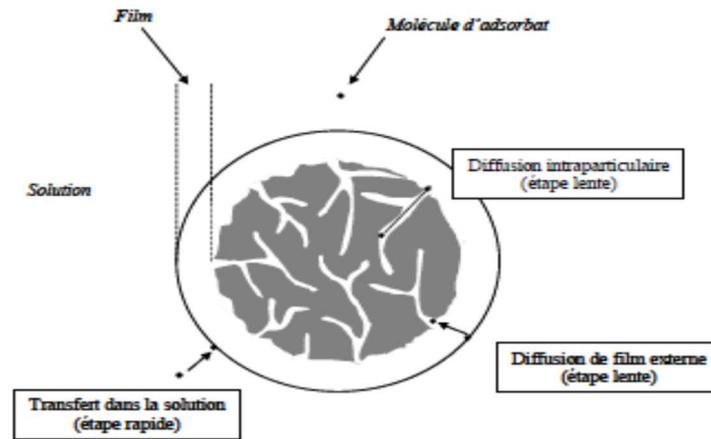


Figure II.2 : Différentes étapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide

II.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE

II.5.1 Caractérisation thermique de l'adsorption

En général, une transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), qui dépend de l'état initial et final. Dans le cas d'une réaction de molécules à la surface d'un solide, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas et pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que ΔG soit négatif.

La variation de l'énergie libre de Gibbs peut s'écrire selon les équations suivantes:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (\text{II.10})$$

avec :

$$K_c = \frac{C_s}{C_e}$$

avec :

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température (K),

K_c : constante de distribution de sorption à l'équilibre,

C_s : concentration à l'équilibre de l'espèce adsorbée (mg/L),

C_e : concentration à l'équilibre de l'espèce dans la solution (mg/L).

II.5.2 Energie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation du processus d'adsorption est un autre critère pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique.

À partir des valeurs des constantes de vitesse déterminées du modèle de pseudo seconde ordre (k_2), l'énergie d'activation (E_a) est calculée en utilisant l'équation d'Arrhenius (Chowdhury et Saha, 2010) :

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II. 11})$$

avec

k_2 : constante de vitesse du modèle pseudo second ordre à différentes températures (g/mg.mn),

A : constante d'Arrhenius (g/mg.mn),

E_a : énergie d'activation (kJ/mol).

Ce chapitre débute par une présentation générale de la démarche des plans d'expériences et donc du vocabulaire de base (facteurs, réponse, domaine expérimental, etc.), suivi ensuite de la méthodologie des plans d'expériences de Taguchi.

III.1 PLANS D'EXPERIENCES

III.1.1 Introduction

La méthodologie des plans d'expériences (MPE) est une stratégie de planification d'expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondant à l'objectif que l'on s'est préalablement fixé. L'analyse de l'information recueillie fait appel aux méthodes statistiques (Chagnon, 2010; Goupy, 2010).

Les plans d'expériences ne sont pas une découverte récente. La chronologie ci-après (Figure III.1) le rappelle en indiquant quelques points de repères généraux. La MPE a été initiée dans les années 20 par Ronald Aylmer Fisher (statisticien anglais - 1925). Les premiers utilisateurs de cette méthode furent les agronomes qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences. Vers les années soixante, grâce aux travaux de Taguchi, les plans d'expériences sont utilisés au Japon dans l'industrie pour améliorer la variabilité des procédés. Après le Japon, les plans d'expériences sont utilisés aux Etats Unis dans les années 80 et en Europe dans les années 90 (Lepadatu, 2006).

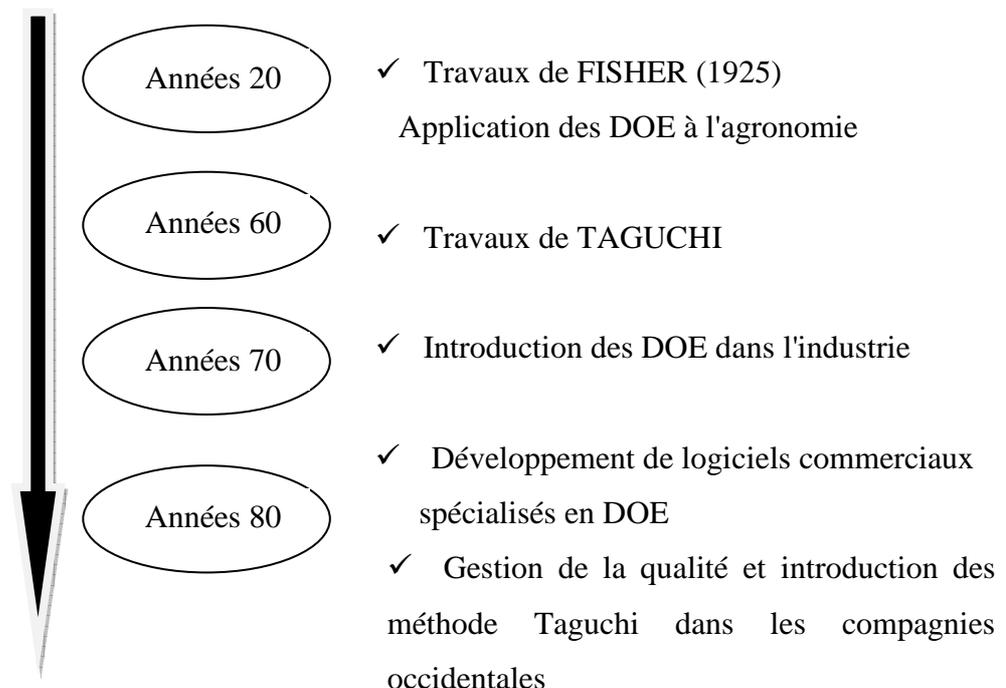


Figure III.1 : Aperçu historique des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y , que nous appellerons également réponse par la suite et des variables, x_i (variables que nous appellerons aussi facteurs ou paramètres par la suite) (Figure III.2). Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type : $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$.

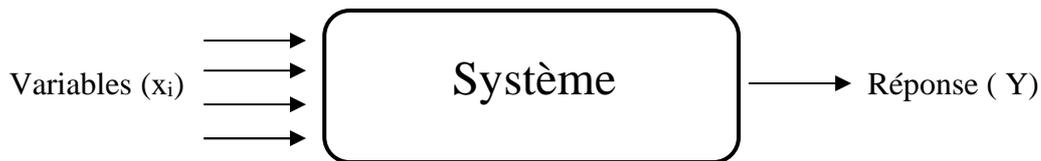


Figure III.2: Description du système étudié

L'étude du phénomène se ramène à déterminer la fonction f qui lie la réponse Y aux différents facteurs (x_1, x_2, \dots, x_k) . Pour approfondir cette approche, il faut introduire quelques notions particulières et une terminologie spécifique aux plans d'expériences.

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse.

Le choix du plan d'expériences à mettre en œuvre dépend du problème posé, de la manière de traiter les facteurs étudiés, les niveaux associés à ces facteurs et les interactions qui peuvent exister. On peut distinguer quatre types : plans factoriels complets, plans factoriels fractionnaires, plans pour surfaces de réponse et plans de mélange.

III.1.2 Terminologie

Avant d'aborder le principe des plans d'expériences, il est important de préciser le vocabulaire utilisé.

III.1.2.1 Facteur

Un facteur est un état du système étudié dont la variation est susceptible d'en modifier le fonctionnement. La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu (discret), contrôlable ou non contrôlable.

II.1.2.2 Domaine et niveaux d'un facteur

La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas du facteur, noté (-1) . La borne supérieure est le niveau haut du facteur, noté $(+1)$. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur (figure III.3).

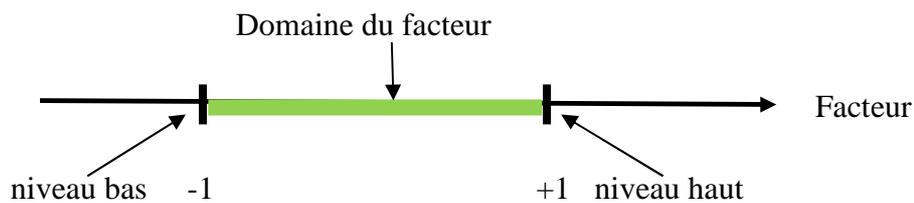


Figure III.3: Niveaux et domaine d'un facteur

III.1.2.3 Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée, afin de connaître l'effet des facteurs étudiés sur le système (ex : rendement d'une réaction,...).

III.1.2.4 Espace expérimental et domaine d'étude

Le domaine expérimental est l'espace défini par la variation des facteurs. Un domaine d'étude est défini comme l'ensemble de tous les points de la surface de réponse délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur. La Figure III.4 illustre le domaine d'étude de 2 facteurs (Goupy, 2010).

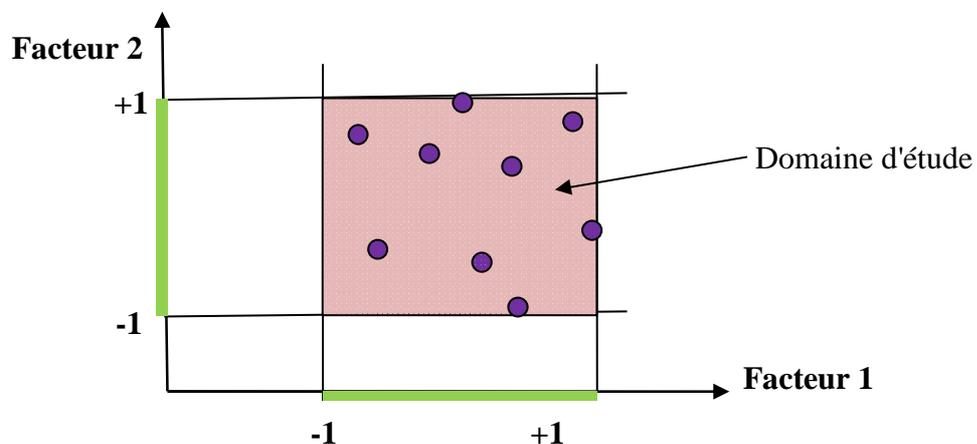


Figure III.4: Domaine d'étude

III.1.2.5 Effet et interaction entre facteurs

L'effet d'un facteur correspond à la variation de la réponse, induite par un changement de niveau du facteur.

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre m une interaction entre m facteurs (Figure III.5).

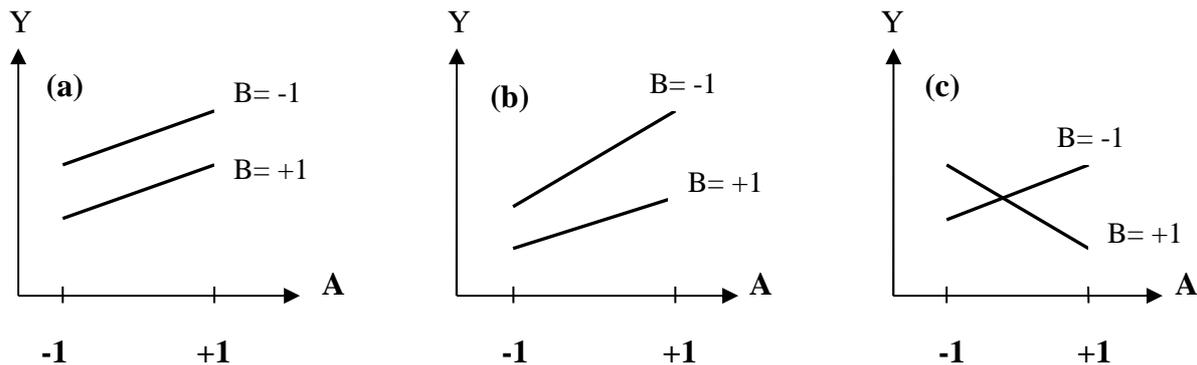


Figure III.5 : courbes d'interactions : (a) Pas d'interaction; (b) Faible interaction; (c) Forte interaction

III.1.2.6 Matrice d'expériences

Une matrice d'expériences est l'organisation de l'ensemble des expériences à réaliser exprimées avec les variables codées. Elle est sous forme de tableau dans lequel est représenté une succession d'essais (lignes) au sein desquels on fait varier différents facteurs (colonnes). Le tableau III.1. présente un plan (ou matrice) d'expérience complet comportant 3 facteurs (3 colonnes) à 2 niveaux (noté 2^3). Le nombre d'expériences à réaliser est égal à 2^3 , c'est-à-dire 8 essais (8 lignes). Les résultats expérimentaux obtenus (ou réponses) sont reportés dans la colonne placée à droite du tableau.

Tableau III.1: Matrice d'expériences complète 2^3

| Expérience | Facteurs | | | Y |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | |
| 1 | - | - | - | Y ₁ |
| 2 | + | - | - | Y ₂ |
| 3 | - | + | - | Y ₃ |
| 4 | + | + | - | Y ₄ |
| 5 | - | - | + | Y ₅ |
| 6 | + | - | + | Y ₆ |
| 7 | - | + | + | Y ₇ |
| 8 | + | + | + | Y ₈ |

III.1.2.7 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions entre facteurs ;
- Modélisation des réponses étudiées ;
- Précision optimale des résultats ;
- Permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

III.2 METHODOLOGIE DE TAGUCHI

III.2.1 Introduction

Les plans de Taguchi sont des plans factoriels fractionnaires, c'est-à-dire des plans qui n'utilisent que les fractions utiles des plans factoriels complets. Ces plans permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets.

Chaque niveau de chaque facteur est confronté à tous les niveaux des autres facteurs et dans des proportions égales. On traduit cette particularité en disant que le plan est orthogonal et ceci est fondamental pour étudier correctement les interactions entre les différents facteurs.

III.2.2 L'objectif

Classiquement, quand on constate une dispersion ou une instabilité des caractéristiques d'un produit lors de sa fabrication ou de son utilisation, on en recherche les causes afin de les réduire, voire les éliminer. Or ces causes peuvent être multiples : variabilité des conditions d'environnement (température, pression, ...), variabilité des caractéristiques des matières premières et des composants utilisés, des différences de façons de faire entre les différents opérateurs, etc. Les moyens pour les combattre coûtent en général fort cher : resserrement des tolérances des matières utilisées, surdimensionnement des composants, dispositifs plus ou moins sophistiqués de climatisation des ateliers de fabrication, règles d'utilisation ou de fonctionnement des produits très strictes... La stratégie adoptée par le Docteur Taguchi est diamétralement opposée : au lieu de chercher à éliminer ces facteurs parasites (appelés facteurs bruits), la démarche consiste à minimiser leur impact (figure III.6).

Concrètement, la méthode Taguchi consiste à identifier les combinaisons de paramètres qui réduisent les effets des causes, sans s'attaquer directement à celles-ci.

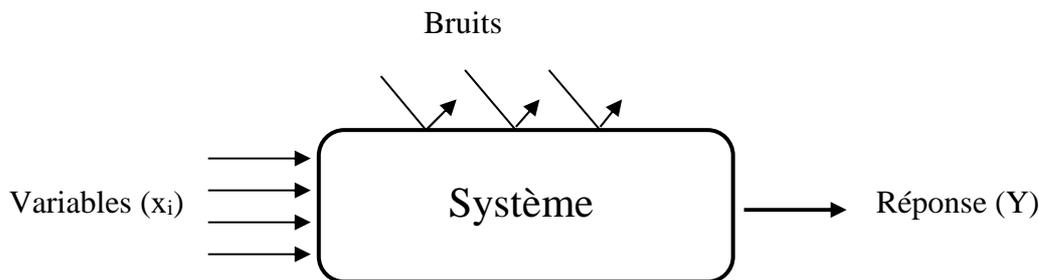


Figure III.6: Description du système étudié: plan d'expérience de Taguchi

III.2.3 Les étapes de la méthode Taguchi

Les principales étapes pour la mise en œuvre de la conception expérimentale de Taguchi sont présentées dans l'organigramme suivant (Barrado et al, 1996):

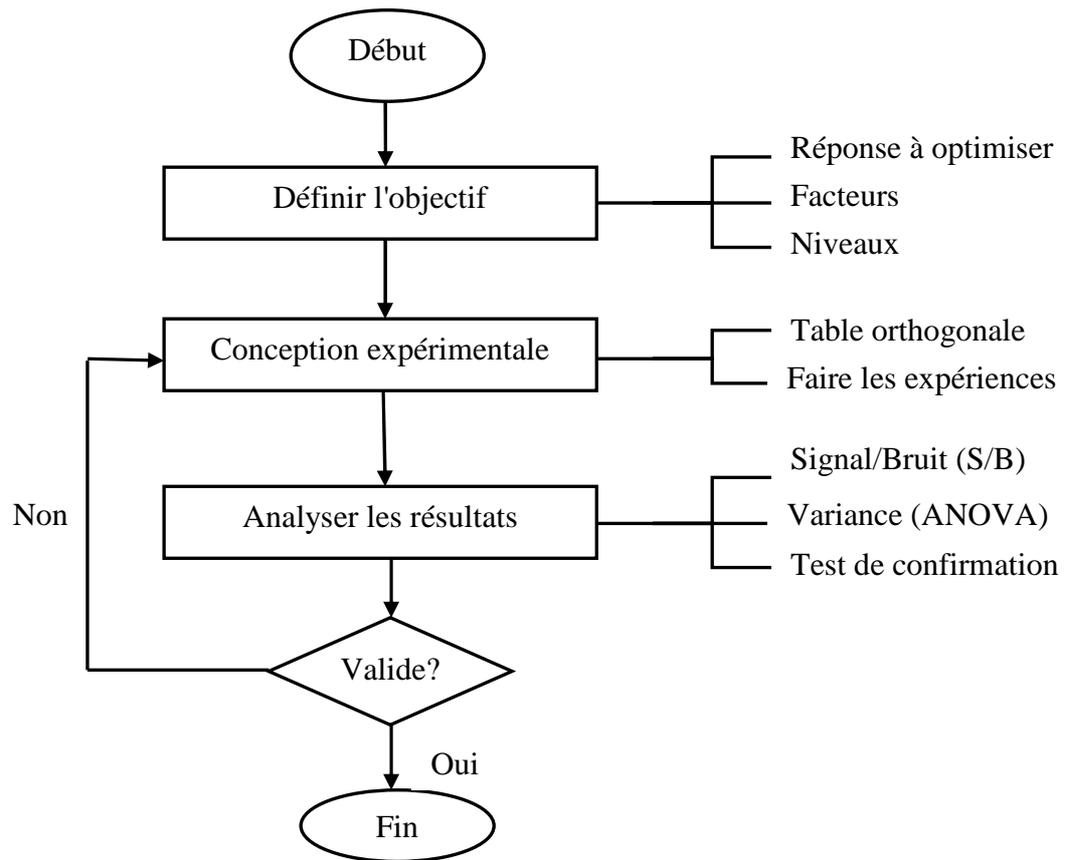


Figure III.7: Organigramme du plan Taguchi

III.2.4 Tables orthogonales de Taguchi

La table orthogonale de Taguchi représente le plan d'expériences à réaliser. Chaque table est désignée par un symbole noté $L_g(p^k)$:

où g est le nombre de lignes (expériences à réaliser), p est le nombre de niveaux pour chaque facteur dans la matrice et k est le nombre de colonnes (nombre de facteurs et interactions). La table de Taguchi se compose de colonnes et de lignes. Les colonnes représentent les paramètres expérimentaux à optimiser et les lignes représentent les essais expérimentaux. Les cellules de la table contiennent les niveaux des facteurs.

Le choix de la table orthogonale est fait en fonction du nombre de facteurs, de niveaux et d'interactions, s'il y a lieu. Le Tableau III.2 présente, par exemple, la table orthogonale de Taguchi $L_8(2^7)$. Cette table comprend 8 essais à réaliser avec 7 facteurs ayant chacun 2 niveaux. Les codes des niveaux sont 1 et 2, respectivement, pour les niveaux bas et haut du facteur.

Tableau III.2 : Table orthogonale de Taguchi L₈ (2⁷)

| Essai | Facteurs | | | | | | |
|-------|----------|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | D | E | F | G |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 4 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 5 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 6 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 7 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| 8 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 |

III.2.5 Rapport Signal/Bruit (S/B)

La méthode classique fait intervenir pour chaque essai la valeur moyenne des différentes mesures faites et ne tient pas directement compte de la dispersion des mesures.

La supériorité de la méthode Taguchi, par rapport à la méthode classique des plans d'expériences, résulte de l'utilisation d'un indicateur de performance : le ratio Signal / Bruit (S/B). Il prend simultanément en compte d'une part l'objectif recherché (le signal) et d'autre part, la dispersion de cette valeur (le bruit). C'est une fonction logarithmique utilisée pour optimiser la conception du procédé ou du produit, minimisant ainsi la variabilité. La maximisation du rapport signal/bruit permet de réduire la variabilité du processus contre les changements indésirables dans l'environnement voisin (également appelé facteur incontrôlable ou facteur de bruit). Pour minimiser la variabilité, nous devons choisir le niveau du facteur qui produit la valeur maximale du rapport signal/bruit.

Le rapport signal/ bruit se détermine différemment suivant l'objectif de l'étude. Il existe trois types, qui sont les suivants (Roy, 1990) :

- un nominal, qui se calcule comme suit:

$$S/B = -10 \times \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{y_i^2}{s^2} \right) \quad (\text{III.1})$$

- un minimum, qui se calcule comme suit:

$$S/B = -10 \times \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r y_i^2 \right) \quad (\text{III.2})$$

- un maximum, qui se calcule comme suit:

$$S/B = -10 \times \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (\text{III.3})$$

avec:

y_i : la valeur de la réponse;

r : le nombre de répétitions;

S : l'estimation de la variance résiduelle pour chaque essai.

Dans tous les cas, on retiendra que la performance est d'autant plus grande que le ratio signal/bruit est élevé.

III.2.6 Analyse de variance (ANOVA)

L'analyse de variance ANOVA (Analysis Of Variance) est utilisée pour déterminer les effets principaux et les effets d'interaction des différents facteurs. Elle est utilisée pour identifier et quantifier les sources des différents résultats d'essais. L'analyse de variance permet aussi de déterminer la contribution en pourcentage des paramètres à un niveau de confiance donné. En général on adopte l'intervalle de confiance de 95 %. Les paramètres utilisés dans l'ANOVA sont calculés à l'aide des équations suivantes (Ross, 1996) :

$$SC_T = \sum_{i=1}^n (\eta_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n (\eta_i))^2 \quad (\text{III.4})$$

$$SC_P = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k (S(\eta_j))^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n (\eta_i))^2 \quad (\text{III.5})$$

$$\rho_P(\%) = \frac{SC_P}{SC_T} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

où

SC_T : somme totale des carrés de la variance,

η_j : rapport (S/B),

SC_P : somme des carrés du paramètre p,

$S(\eta_j)$: somme du rapport (S/B) impliquant le paramètre au niveau j,

k : répétition de chaque niveau du paramètre p,

ρ_P : contribution en pourcentage relative à chaque paramètre individuel.

Le tableau de l'analyse de variance est représenté par le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Analyse de variance

| Source | Degré de liberté (ddl) | Somme des carrés SC_p | Variance (V_a) | F-ratio | Contribution (ρ_p) (%) |
|--------|------------------------|-------------------------|--------------------|-----------|-------------------------------|
| A | $(ddl)_A$ | $(SC_p)_A$ | $(SC_p)_A/(ddl)_A$ | V_A/V_E | $(SC_p)_A/(SC)_T$ |
| B | $(ddl)_B$ | $(SC_p)_B$ | $(SC_p)_B/(ddl)_B$ | V_B/V_E | $(SC_p)_B/(SC)_T$ |
| C | $(ddl)_C$ | $(SC_p)_C$ | $(SC_p)_C/(ddl)_C$ | V_C/V_E | $(SC_p)_C/(SC)_T$ |
| | | | | | |
| Erreur | $(ddl)_E$ | $(SC_p)_E$ | $(SC_p)_E/(ddl)_E$ | | $(SC_p)_E/(SC)_T$ |
| Total | $(ddl)_T$ | $(SC)_T$ | | | |

Degré de liberté : nombre de variables indépendantes, qui se calcule comme suit :

$$(ddl)_E = (ddl)_T - \sum (ddl)_P \quad (III.7)$$

avec :

$$(ddl)_T = N-1 ; (ddl)_P = k-1.$$

où

N : nombre total d'expériences,

$(ddl)_T$: nombre total de degré de liberté,

$(ddl)_P$: degré de liberté de chaque paramètre,

$(ddl)_E$: degré de liberté de l'erreur.

III.2.7 Test de confirmation

Une fois que les niveaux optimaux des paramètres du processus ont été déterminés, l'étape finale de la méthode de Taguchi est la vérification et la validation des résultats d'expérience obtenus. En outre, ce test contribue à accroître l'efficacité de la méthode utilisée.

Le rapport (S/B) prédit, noté n_{opt} peut être calculé comme suit (Ross, 1996) :

$$\eta_{opt} = \eta_m + \sum_{i=1}^k (\bar{\eta}_i - \eta_m) \quad (III.8)$$

où

η_m : valeur moyenne du rapport S/B

$\bar{\eta}_i$: valeur moyenne du rapport S/B au niveau optimal du paramètre;

k : nombre de paramètres.

III.2.8 Intervalle de confiance des expériences de confirmation

Un intervalle de confiance est défini par une valeur maximale et une valeur minimale entre lesquelles la vraie moyenne devrait se situer à un pourcentage de confiance donné. L'intervalle de confiance à 95 % des expériences de confirmation peut être calculé comme suit (Ross, 1996) :

$$IC_{S/B} = \left[F_{\alpha(1,fe)} \times V_e \times \left(\frac{1}{n_{\text{eff}}} + \frac{1}{r} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

où

$F_{\alpha(1,fe)}$: valeur critique donnée par la table de Fisher au niveau du risque α ,

fe : degré de liberté pour l'erreur,

V_e : variance de l'erreur,

n_{eff} : nombre effectif de répétitions,

r : nombre de répétitions d'expériences de confirmation.

n_{eff} a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$n_{\text{eff}} = \frac{N}{1 + T_{\text{dof}}} \quad (\text{III.10})$$

Où

N : nombre total d'expériences;

T_{dof} : degré total de liberté des paramètres utilisés pour la prédiction.

A

Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource technology*, 160, 57-66.

Allingham, M. M., Cullen, J. M., Giles, C. H., Jain, S. K., & Woods, J. S. (1958). Adsorption at inorganic surfaces. II. Adsorption of dyes and related compounds by silica. *Journal of Applied Chemistry*, 8(2), 108-116.

Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*, 87, 826-838.

B

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.

Backhaus, W. K., Klumpp, E., Narres, H. D., & Schwuger, M. J. (2001). Adsorption of 2, 4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: influence of nonionic surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 242(1), 6-13.

Barclay, S., & Buckley, C. (2000). Waste minimisation guide for the textile industry: a step towards cleaner production. *The Pollution Research Group University of Natal Durban South Africa for the Water Research Commission*, 1.

Barrado, E., Vega, M., Pardo, R., Grande, P., & Del Valle, J. L. (1996). Optimisation of a purification method for metal-containing wastewater by use of a Taguchi experimental design. *Water Research*, 30(10), 2309-2314.

Bessekhouad, Y., Robert, D., & Weber, J. V. (2003). Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 47-53.

Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-465.

Börnack, H., & Schmidt, T. C. (2006). Amines. *Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds*, 181-209.

Bouchard, C., Kouadio, P., Ellis, D., Rahni, M., & Lebrun, R. E. (2000). Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable. *Vecteur environnement*, 33(4), 28-38.

Bouguettoucha, A., Chebli, D., Mekhalef, T., Noui, A., & Amrane, A. (2015). The use of a forest waste biomass, cone of *Pinus brutia* for the removal of an anionic azo dye Congo red from aqueous medium. *Desalination and Water Treatment*, 55(7), 1956-1965.

Brown, D., & Hamburger, B. (1987). The degradation of dyestuffs: Part III-Investigations of their ultimate degradability. *Chemosphere*, 16(7), 1539-1553.

Brown, D., & Laboureur, P. (1983a). The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere*, 12(3), 405-414.

Brown, D., & Laboureur, P. (1983b). The degradation of dyestuffs: part I primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere*, 12(3), 397-404.

Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 23(3), 249-324.

Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 23(3), 249-324.

Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., ... & Anastopoulos, I. (2018). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*.

C

Caputo, D., & Pepe, F. (2007). Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 222-231.

Chagnon, P. Les plans d'expériences (partie 1) Principes généraux. Contrôles-essais-mesures, avril 2005: 69-72. http://www.mesures-and-co.com/pdf/avis_expert/55_AE_Chagnon.pdf, consulté le 30 mars 2010.

Chollom, M. N., Rathilal, S., Pillay, V. L., & Alfa, D. (2015). The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*, 41(3), 398-405.

Chowdhury, S., & Saha, P. (2010). Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 168-177.

Chung, K. T., & Cerniglia, C. E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 277(3), 201-220.

Chung, K. T., Fulk, G. E., & Andrews, A. W. (1981). Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42(4), 641-648.

Combes, R. D., & Haveland-Smith, R. B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2), 101-243.

Cook, D., Newcombe, G., & Sztajn bok, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5), 1325-1333.

Cooper, P. (1995). *Colour in dyehouse effluent*. Society of dyers and colourists.

Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., & Filipan, T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water research*, 31(6), 1379-1382.

D

Das, D., Samal, D. P., & Meikap, B. C. (2015). Preparation of activated carbon from green coconut shell and its characterization. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 6(5), 1-7.

Deniz, F., & Kepekci, R. A. (2017). Bioremoval of Malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent. *Microchemical Journal*, 132, 172-178.

DEPA (Danish Environmental Protection Agency) (2000). *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*.

Desjardins, R. (1990). *Le Traitement des Eaux. 2e Edition Revue*. Ecole Polytechnique.

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., & Sánchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of environmental management*, 85(4), 833-846.

Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. (Vol. 55, pp. 327-329).

E

Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.

F

Fazal, T., Mushtaq, A., Rehman, F., Khan, A. U., Rashid, N., Farooq, W., ... & Xu, J. (2018). Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3107-3126.

Freundlich, H. (1926). *Colloid & capillary chemistry*. Methuen & co. ltd.

G

Galán, J., Rodríguez, A., Gómez, J. M., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2013). Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical engineering journal*, 219, 62-68.

Goupy, J. Les plans d'expériences. *Modulade* 34, 2006: 74-116. <http://www-rocq.inria.fr/axis/modulad/archives/numero-34/Goupy-34/goupy-34.pdf>, consulté le 31 mars 2010.

Guivarch, E. (2004). *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques* (Doctoral dissertation, Université de Marne-la-Vallée).

Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.

Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Singh, R., Chaudhary, M., & Kushwaha, S. (2016). Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource technology*, 216, 1066-1076.

H

Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.

Heiss, G. S., Gowan, B., & Dabbs, E. R. (1992). Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS microbiology letters*, 99(2-3), 221-226.

Hitz, H. R., Huber, W., & Reed, R. H. (1978). Publication Sponsored by ETAD The Adsorption of Dyes on Activated Sludge. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 94(2), 71-76.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.

I

IARC (1982). World Health Organization, International Agency for research on Cancer. Dans : *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs"*, Lyon, France, 29 p.

J

Jadhav, A. J., & Srivastava, V. C. (2013). Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. *Chemical engineering journal*, 229, 450-459.

JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26 : Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels: (JORA,26, 2006).

Jung, R., Steinle, D., & Anliker, R. (1992). A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical toxicology*, 30(7), 635-660.

K

Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 51(1), 25-40.

Kaushik, G., Gopal, M., & Thakur, I. S. (2010). Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor. *Bioresource technology*, 101(12), 4296-4305.

Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 59(2), 121-126.

Khodabandehloo, A., Rahbar-Kelishami, A., & Shayesteh, H. (2017). Methylene blue removal using *Salix babylonica* (Weeping willow) leaves powder as a low-cost biosorbent in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 540-548.

Koyuncu, I., & Güney, K. (2013). Membrane-Based Treatment of Textile Industry Wastewaters. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 1-12.

Kuo, W. G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881-886.

Kurbus, T., Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (2002). The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54(1), 67-78.

Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green adsorbents for wastewaters: a critical review. *Materials*, 7(1), 333-364.

L

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.

Lepadatu, D. (2006). Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences, éléments finis et surfaces de réponse. Thèse de doctorat en Sciences de l'Ingénieur, Institut des Sciences et Techniques de l'Ingénieur d'Angers, Université d'Angers, 2006.

Liang, C. Z., Sun, S. P., Li, F. Y., Ong, Y. K., & Chung, T. S. (2014). Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 469, 306-315.

Lin, S. H., & Peng, C. F. (1995). Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 30(1), 89-98.

Low, M. J. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), 267-312.

M

Mahalakshmi, S., Lakshmi, D., & Menaga, U. (2015). Biodegradation of Different Concentration of dye (Congo red dye) by using Green and Blue Green Algae. *Int J Environ Res*, 9(2), 735-744.

Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.

McKAY G. (1983). Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with activated Carbon IV: External Mass Transfer Processes, *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*, 33, 205.

Montgomery, J. M. (1985). *Water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons.

Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., & Kim, D. S. (2018). Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.

Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., & Kim, D. S. (2018). Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.

N

Nautiyal, P., Subramanian, K. A., & Dastidar, M. G. (2016). Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: alternate use of waste of biodiesel industry. *Journal of environmental management*, 182, 187-197.

Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource technology*, 182, 353-363.

P

Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.

Pagga, U., & Taeger, K. (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, 28(5), 1051-1057.

Pavan, F. A., Camacho, E. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Branco, V. T., & Dias, S. L. (2014).

Formosa papaya seed powder (FPSP): preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230-238.

Perrin, R., & Scharff, J. P. (1993). Chimie industrielle 1 MASSON.

Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S. (1974). Adsorption on solids, ButterworthsGroup, London.

R

Rafii, F., Hall, J. D., & Cerniglia, C. E. (1997). Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by Clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology*, 35(9), 897-901.

Rafii, F., Hall, J. D., & Cerniglia, C. E. (1997). Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by Clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology*, 35(9), 897-901.

Rehn, L. (1895). Biasengeschwulste bei Fuchsin-Arbeitern. *Arch Klin Chir*, 50, 588-600.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.

Ross, P.J. (1996). Taguchi Techniques for Quality Engineering, 5th ed.; McGraw-Hill: New York.

Roy, R. K. (1990). A primer on the Taguchi method. New York: Von Nostrand Reinhold.

S

Sadaf, S., Bhatti, H. N., Ali, S., & Rehman, K. U. (2014). Removal of Indosol Turquoise FBL dye from aqueous solution by bagasse, a low cost agricultural waste: batch and column study. *Desalination and Water treatment*, 52(1-3), 184-198.

Sani, R. K., & Banerjee, U. C. (1999). Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(7), 433-437.

Shayesteh, H., Rahbar-Kelishami, A., & Norouzbeigi, R. (2016). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1-11.

Shore, J. (2002). Colorants and Auxiliaries, Volume 1-Colorants. *Society of Dyers and Colourists*.

Shu, H. Y., Huang, C. R., & Chang, M. C. (1994). Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23. *Chemosphere*, 29(12), 2597-2607.

Singh, H., Chauhan, G., Jain, A. K., & Sharma, S. K. (2017). Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(1), 122-135.

Soares, P. A., Silva, T. F., Manenti, D. R., Souza, S. M., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J. (2014). Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(2), 932-945.

Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied microbiology and biotechnology*, 56(1-2), 69-80.

Sun, L.M et Meunier, F. Adsorption. (2007). aspects théoriques Techniques de l'ingénieur. J 2 730.

T

Tehrani-Bagha, A. R., Mahmoodi, N. M., & Menger, F. M. (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260(1-3), 34-38.

Temkin, M. I. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 12, 327-356.

V

Vandevivere, P. C., Bianchi, R., & Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of*

Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 72(4), 289-302.

Vannice A. (2005). Kinetic of catalytic reaction. Edition Springer, New York.

W

Wang, L. (2012). Application of activated carbon derived from ‘waste’bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*, 102, 79-87.

Weber Jr, W. J., McGinley, P. M., & Katz, L. E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*, 25(5), 499-528.

Weber, E. J., & Lee Wolfe, N. (1987). Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 6(12), 911-919.

Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.

Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.

Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.

Y

Yeap, K. L., Teng, T. T., Poh, B. T., Morad, N., & Lee, K. E. (2014). Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic–organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal. *Chemical Engineering Journal*, 243, 305-314.

Yen, H. Y. (2016). Energy consumption of treating textile wastewater for in-factory reuse by H₂O₂/UV process. *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10537-10545.

Yusuff, R. O., & Sonibare, J. A. (2004). Characterization of textile industries’ effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest: the Int. J.*, 6(3), 212-221.

Z

Zhang, Q., Li, C., & Li, T. (2013). Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Chemical engineering journal*, 217, 407-413.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Zollinger, H. (1987). Azo dyes and pigments. *Colour Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 92-100.

Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.

Deuxième partie

MATERIEL ET METHODES

IV.1 ORIGINE ET PRÉPARATION DES BIOSORBANTS

IV.1.1 Origine des biosorbants

Les feuilles de figuier (FF), de palmier (FPa), de pin d'Alep (FPi) et d'olivier (FO) sont utilisées comme adsorbants pour l'élimination par adsorption de deux colorants anioniques (rouge Congo et noir Eriochrome T) des solutions aqueuses. Les feuilles ont été récoltées toutes de la région de Tizi-Ouzou.

IV.1.2 Préparation des biosorbants

La préparation de chaque biosorbant comporte les étapes suivantes : lavage et séchage des feuilles, broyage des feuilles puis lavage de la poudre, séchage et stockage de la poudre.

a) Lavage et séchage des feuilles: les feuilles sont d'abord lavées à l'eau de robinet pour éliminer la poussière et les impuretés. Elles sont ensuite séchées dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures.

b) Broyage et lavage de la poudre des feuilles : les feuilles sont ensuite broyées à l'aide d'un mortier à pilon pour réduire la taille des feuilles puis avec un broyeur électrique. La poudre obtenue est abondamment lavée à l'eau courante chaude afin de la débarrasser de toutes les substances solubles telles que les pigments et les polyphénols. Cette opération est menée jusqu'à obtention d'une eau de lavage incolore. Les échantillons sont ensuite rincés avec l'eau distillée.

c) Séchage de la poudre et stockage : Après égouttage, la poudre est séchée dans une étuve portée à 80°C pendant 24 h. Elle est ensuite stockée dans un récipient en plastique hermétique pour une utilisation ultérieure. Les Figures (IV.1), (IV.2), (IV.3) et (IV.4) présentent les échantillons (avant et après broyage) des feuilles, respectivement, de figuier, de palmier, de pin d'Alep et d'olivier avant et après broyage.



Figure IV.1 : Feuilles de figuier: a) avant broyage ; b) après broyage



Figure IV.2 : Feuilles de palmier : a) avant broyage ; b) après broyage



Figure IV.3 : Feuilles de pin d'Alep : a) avant broyage ; b) après broyage



Figure IV.4 : Feuilles d'olivier : a) avant broyage ; b) après broyage

IV.2 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES BIOSORBANTS

IV.2.1 Teneur en humidité

La teneur en humidité nous renseigne sur la masse réelle du matériau. Elle est déterminée par séchage dans une étuve portée à 105°C d'une prise d'essai de 10 g de poudre jusqu'à l'obtention d'un poids constant, conformément à la norme AFNOR NF V 03-921 (Norme

française homologuée NF, 1967). La teneur en eau, notée H (% massique), est calculée suivant la relation :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{IV. 1})$$

où

m_0 : masse de l'adsorbant avant séchage (g),

m_1 : masse de l'adsorbant après séchage (g).

IV.2.2 Matières volatiles et teneur en cendres

La teneur en cendres et en matières volatiles, nous renseignent sur la quantité de matières inorganiques qui se trouve dans le matériel végétal. Pour déterminer les valeurs de ces caractéristiques, une prise d'essai de 2 g du matériau est placée dans un four à 550°C pendant 2 heures.

La teneur en cendres est calculée comme suit :

$$\text{Cendres (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

et la teneur en matières volatiles :

$$\text{Matières volatiles (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV. 3})$$

Où

m_1 : masse de l'adsorbant (g),

m_2 : masse de l'adsorbant après calcination (g).

IV.2.3 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été déterminée par le passage d'une masse de 10 g à travers une série de tamis dont les diamètres de maille sont : 0.045; 0.063; 0.125; 0.25 et 0.5 mm. Le tamisage a été réalisé dans l'ordre décroissant et la fraction recueillie, après chaque tamisage, a été pesée avec une balance de précision ($\pm 0,0001$ g) de marque OHAUS New Jersey (USA). Le diamètre moyen des particules est défini à l'aide de la relation suivante :

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \phi_i \quad (\text{IV. 4})$$

où

m_i : masse du produit recueilli (g),

ϕ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm),

n : nombre de fractions.

IV.2.4 pH de point de charge nulle

Le pH du point de charge nulle, notée pH_{pzc} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du biomatériau est nulle. Sa valeur a été déterminée par la méthode décrite par Foroughi-Dahr (2015). Dans une série de 6 flacons fermés sont introduits 50 ml d'une solution de KNO_3 0.1M. Le pH initial (pH_i) de chaque solution a été ajusté à une valeur comprise entre 2 et 12. Ensuite, 0.2 g d'adsorbant ont été ajoutés dans chaque flacon. Après 48 h d'agitation du mélange à la température ambiante, le pH final (pH_f) de chaque solution a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA HI 221 (Japan). Le pH_{pzc} est le point d'intersection de la courbe ($pH_f - pH_i$) en fonction de pH_i .

IV.2.5 Indice d'iode

L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un matériau. L'indice d'iode de nos échantillons a été déterminé par la méthode décrite par Ekpete et Horsfall (2011). Une solution mère d'iode contenant 2.7 g de cristaux d'iode et 4.1 g d'iodure de potassium par litre a été préparée. Cette solution a été normalisée en utilisant une solution de thiosulfate de sodium 0.1N. Dans un ballon de 100 ml sont introduits 0.5 g de poudre de biosorbant et 10 ml d'acide chlorhydrique à 5%. Pour permettre une bonne mouillabilité de l'adsorbant, le mélange est chauffé sous agitation jusqu'à ébullition. Après refroidissement, 100 ml de la solution mère d'iode ont été ajoutés et l'ensemble a été agité magnétiquement pendant 60 min. Le mélange a été, ensuite, filtré et 20 ml du filtrat ont été dosés par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de trois gouttes d'empois d'amidon.

L'indice d'iode, exprimé en mg/g, est calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$I \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{V_2 - V_1}{V_2} \times \frac{V \times C}{m} \times 253.8 \quad (\text{IV.5})$$

où

V_2 : volume de thiosulfate titré à blanc (ml),

V_1 : volume de thiosulfate titré pour la solution d'iode contenant la poudre du biomatériau (ml),

V : volume de la solution d'iode utilisé pour effectuer le dosage (ml),

C : la concentration de la solution d'iode (0.01064 mol/L),

m : masse de la poudre (g),

253.8 : masse atomique de l'iode (g/mol).

IV.2.6 Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre des différents échantillons a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de la poudre du matériau. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Quantachrome Nova 2000e (Allemagne). Les mesures sont déterminées à la température de l'azote liquide (-196°C).

IV.2.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation de la poudre des biosorbants par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée avec un appareil de marque PHILIPS ESEM XL30 (Allemagne). Cette analyse permet d'étudier l'état de surface des biomatériaux par observation directe des images. Elle nous fournit des informations sur l'aspect morphologique et textural de la poudre des biomatériaux.

IV.2.8 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface de la poudre des biomatériaux. L'analyse de la poudre des biosorbants utilisés a été réalisée dans le domaine spectral qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil de marque SHIMADZU IRAFFINITY-1S (Japan).

IV.2.9 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) est une technique d'analyse qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil, modèle TG 209 F3 Tarsus (Netzsch, Allemagne). Les analyses ont été effectuées dans la plage de température allant de 30 à 980 °C sous un courant continu d'azote avec une vitesse de chauffage de 10 °C / min.

IV.3 DESCRIPTION DES COLORANTS ETUDIES

Les deux colorants anioniques testés dans cette étude appartiennent à la grande famille des colorants azoïques. Ces colorants sont : le rouge Congo (RC), un diazoïque très utilisé dans l'industrie du textile, de la teinture, du papier, du caoutchouc et du plastique (Mane et Babu, 2013) et le noir Eriochrome T (NET), un mono-azoïque utilisé pour la teinture de plusieurs fibres de soie, de laine et de nylon après un traitement préalable avec des sels de chrome. Il est aussi utilisé comme réactif complexométrique pour l'estimation de divers cations métalliques (Moeinpour et *al.*, 2014). Les structures chimiques des deux colorants sont présentées par la figure IV.5. Les propriétés de ces deux colorants sont données dans le tableau IV.1

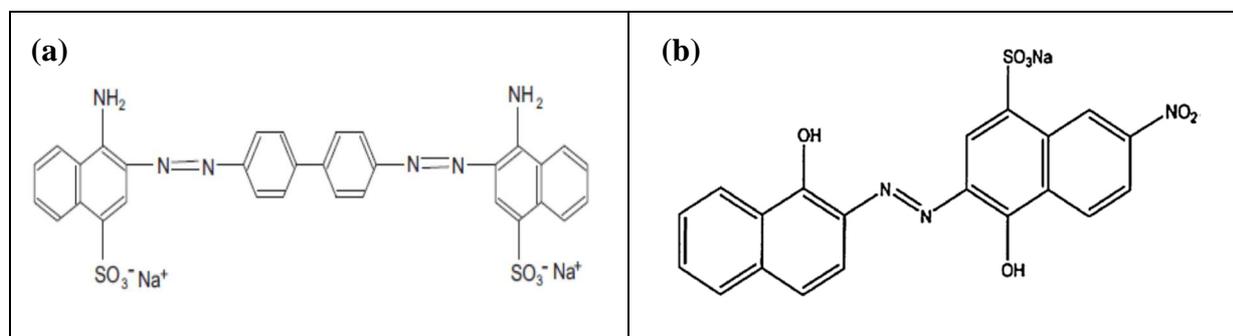


Figure IV.5 : Structure chimique des colorants (a): rouge Congo, (b): noir Eriochrome T

Tableau IV.1: Propriétés du RC (Yaneva et Georgieva, 2012) et du NET (Şahin et al., 2013)

| Colorants | rouge Congo | noir Eriochrome T |
|--|--|--|
| Nom chimique | 3,3'((1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl)bis(4-aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium. | 4-[2-(1 hydroxynaphtalène-2-yl) hydrazin-1-ylidène]-7-nitro-3-oxo-3,4-dihydronaphtalène-1-sulfonate de sodium. |
| Index de couleur: C.I. | 22120 | 14645 |
| Synonyme | Rouge direct 28 | Mordant noir 11 |
| Formule chimique | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ | $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$ |
| Poids moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$) | 696.663 | 461.381 |
| Longueur d'onde: λ_{max} (nm) | 498 | 527 |

IV.4 EXPERIENCES D'ADSORPTION ET ANALYSES

IV.4.1 Protocole des expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption des colorants sur les biosorbants: feuilles de figuier (FF), de palmier (FPa), de pin d'Alep (FPi) et d'olivier (FO) sont réalisées en mode batch dans un réacteur fermé à double enveloppe de 100 ml (diamètre intérieur $\Phi = 4$ cm, hauteur $h = 8$ cm) (Figure IV.6).

Une masse donnée de biosorbant est mise en contact avec 50 ml de colorant de concentration connue, à température et vitesse d'agitation constantes. Le mélange est agité magnétiquement. Le pH initial désiré de la solution est ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) ou de soude NaOH (0.1N). Après un temps de contact déterminé, le contenu du réacteur est filtré avec du papier filtre (No.41) et la solution recueillie est dosée par spectrophotométrie UV-Visible à 498 nm pour le RC et à 527 nm pour le NET. Le spectrophotomètre utilisé est de marque SHIMADZU UV-1601PC (Japan).

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée soit par détermination du rendement d'adsorption, noté R(%), où par le calcul de la capacité d'adsorption, notée par q, exprimée en mg de colorant par gramme d'adsorbant.

La quantité de colorant adsorbé est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$q \text{ (mg/g)} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{IV.6})$$

Le rendement d'adsorption est calculé à l'aide de la relation :

$$R \text{ (%) } = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.7})$$

où

C_0 : concentration initiale du colorant (mg/L),

C_e : concentration à l'équilibre du colorant (mg/L),

m : masse du biosorbant (g),

V : volume de la solution du colorant (L).

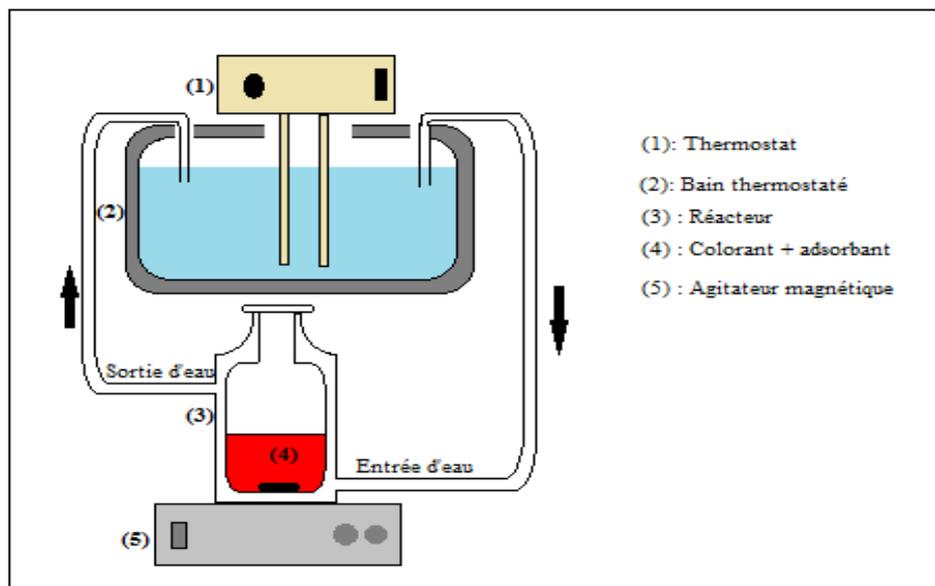


Figure IV.6: Schéma du dispositif des expériences d'adsorption

IV.4.2 Analyse des solutions colorées

IV.4.2.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) des deux colorants

La longueur d'onde maximale d'absorbance des colorants étudiés a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de concentration de 30 mg/L pour le RC et 25 mg/L pour le NET. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure IV.7.

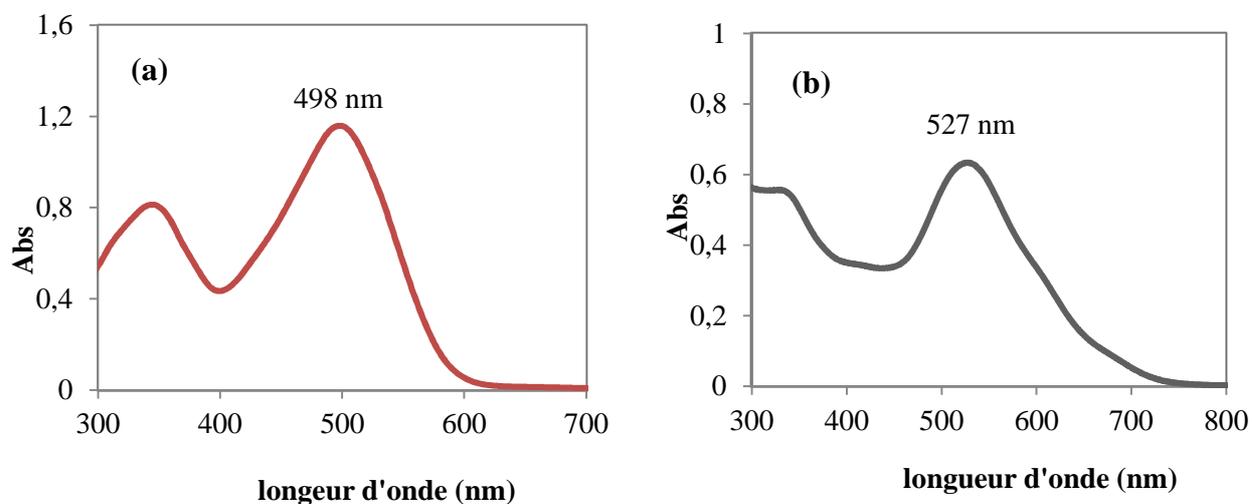


Figure IV.7 : Absorbance en fonction de la longueur d'onde: (a) RC et (b) NET

IV.4.2.2 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été déterminée dans le domaine des concentrations du colorant allant de 0 à 25 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions colorées sont effectuées à une longueur d'onde (λ_{\max}) de 498 nm pour RC et 527 nm pour le colorant NET. Les résultats obtenus sont représentés par la figure IV.8.

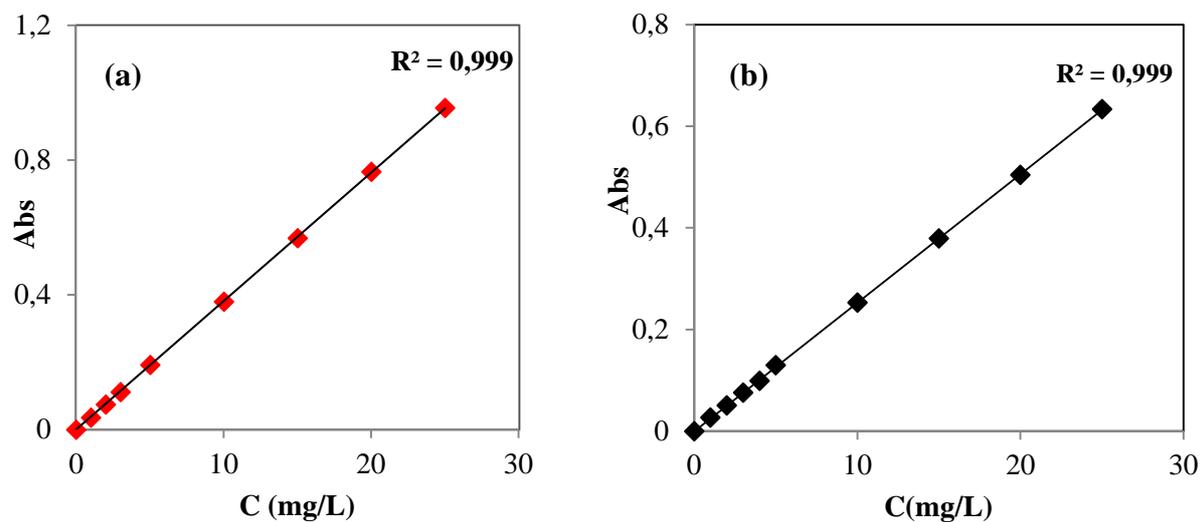


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage du colorant RC (a) et NET (b).

Troisième partie

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES BIOSORBANTS

Les résultats de l'analyse de l'humidité, des matières sèches, de la teneur en cendres, des matières volatiles, de l'indice d'iode, de la surface spécifique et de la granulométrie des biosorbants étudiés sont regroupés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Caractéristiques des adsorbants

| Adsorbants | Caractéristiques | | | | | | |
|------------|------------------|---------------------|-------------|------------------------|----------------------|--|---------------------|
| | Humidité (%) | Matières sèches (%) | cendres (%) | Matières volatiles (%) | Indice d'iode (mg/g) | Surface spécifique (m ² /g) | Diamètre moyen (µm) |
| FF | 2.71 | 97.29 | 14.36 | 85.64 | 47.35 | 5.71 | 293 |
| FPA | 1.29 | 98.71 | 3.22 | 96.78 | 35.51 | 4.70 | 177 |
| FPI | 1.45 | 98.55 | 4.78 | 95.22 | 34.03 | 4.77 | 269 |
| FO | 1.43 | 98.57 | 7.98 | 92.02 | 45.87 | 5.56 | 294 |

les biosorbants présentent globalement la même teneur en eau (en moyenne 1.72%), en matières sèches (en moyenne 98.29%) et en matières volatiles (pour les FPA, FPI et FO qui est en moyenne de (94.67%). La poudre des FF a la plus grande teneur en cendre (14.36%). Cette teneur est environ le double de celle de la poudre des FO et le triple de celle des poudres des FPA et FPI. Ainsi, la poudre des FF est la plus riche en carbone. La poudres des FF présente l'indice d'iode le plus élevé (47.35 mg/g) suivie de celle des FO (45.87 mg/g). Les indices d'iode des poudres des FPA et FPI sont comparables (en moyenne 34.77 mg/g). Ces indices, qui nous renseignent sur la surface spécifique, concordent avec les valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants déterminées par la méthode BET. Les valeurs du diamètre moyen des particules des poudres des FF, FPI et FO sont pratiquement identiques (en moyenne 285 µm). Les particules de la poudre des FPA sont les plus fines avec un diamètre moyen égal à 177 µm. Des résultats similaires concernant l'humidité, les matières sèches, cendres et matières volatiles ont été rapportés pour la biosorption de polluants organiques à partir de solutions aqueuses en utilisant différents types de biosorbants (Abbas et Trari, 2015; Achak *et al.*, 2009; Dod *et al.*, 2012).

V.2 pH DE POINT DE CHARGE NULLE (pH_{pzc}) DES BIOSORBANTS

La figure V.1 présente les courbes de ΔpH en fonction du pH_i des quatre biosorbants étudiés. Les valeurs du pH_{pzc} des FF, FPa, FPi et FO sont, respectivement, 6.65, 6.2, 6.7 et 6.7. Ces valeurs indiquent que la surface de ces biosorbants est légèrement acide. En conséquence, à un pH supérieur au pH_{pzc} , la surface des biosorbants est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption des cations, tandis qu'à un pH inférieur au pH_{pzc} , la surface des biosorbants est chargée positivement, ce qui améliore l'adsorption des anions sur ces biosorbants.

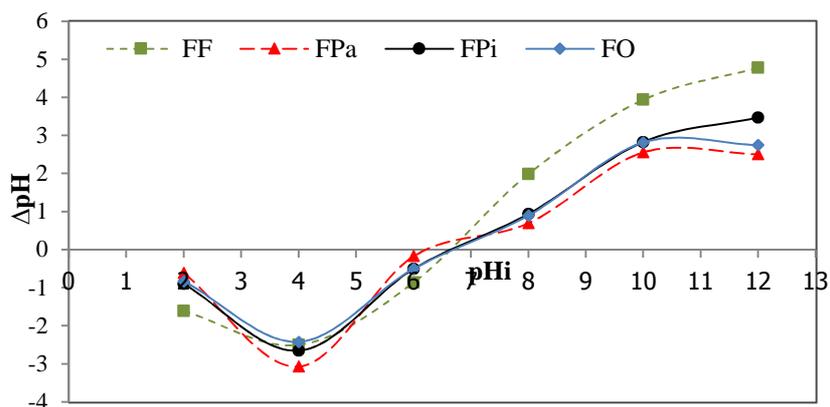


Figure V.1 : pH de point de charge nulle des biosorbants

V.3 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

Les figures V.2, V.3, V.4 et V.5 montrent, respectivement, les spectres FTIR des poudres des FF, FPa, FPi et FO avant et après adsorption du colorant RC. Les groupements fonctionnels identifiés et les fréquences d'absorption correspondantes sont rapportés dans le tableau V.2.

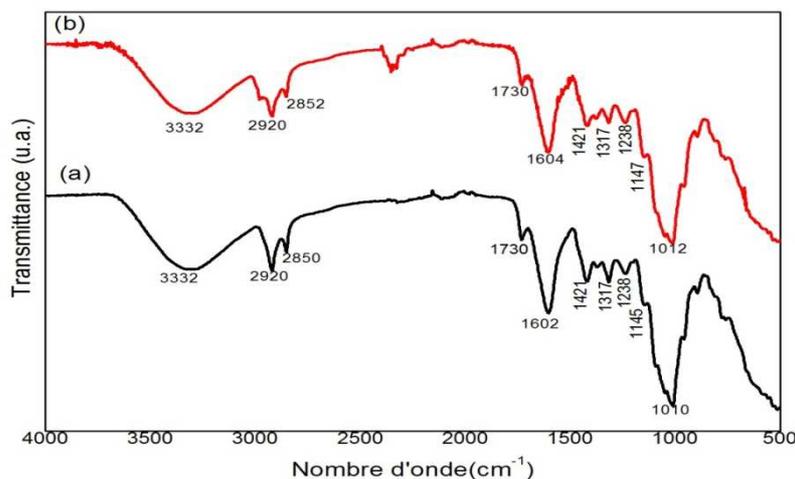


Figure V.2 : Spectres FTIR des FF : a) avant adsorption, b) après adsorption du RC

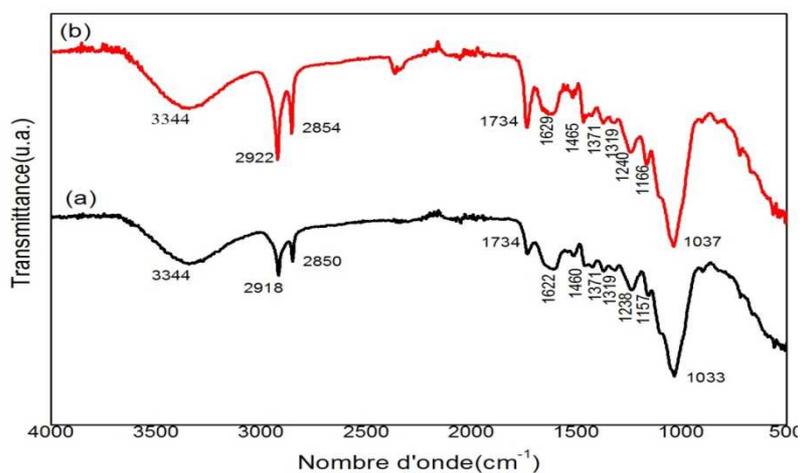


Figure V.3 : Spectres FTIR des FPa : a) avant adsorption, b) après adsorption du RC

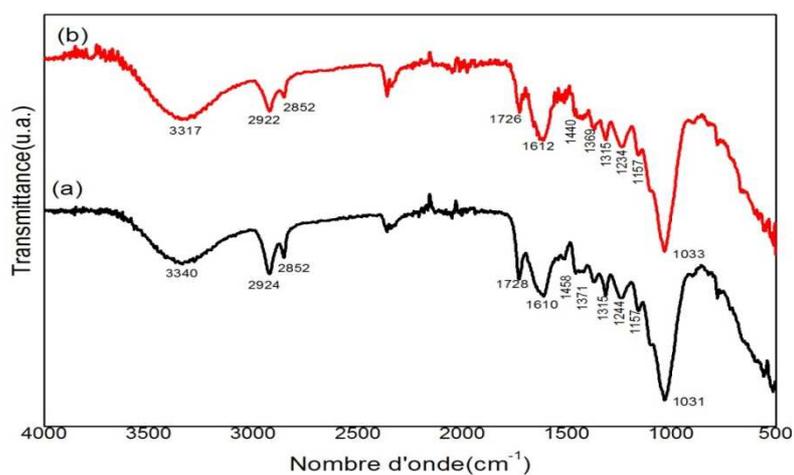


Figure V.4 : Spectres FTIR des FPi : a) avant adsorption, b) après adsorption du RC

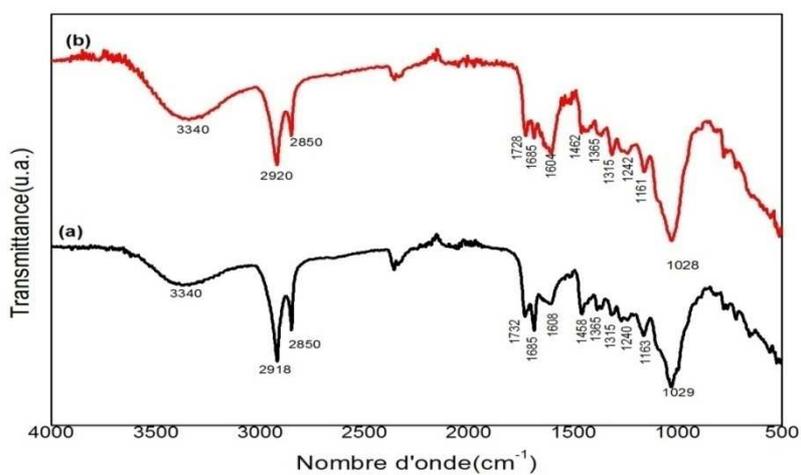


Figure V.5 : Spectres FTIR des FO : a) avant adsorption, b) après adsorption du RC

Ces résultats montrent le déplacement après adsorption de certains pics, indiquant l'implication des groupements fonctionnels correspondants à ces pics dans le processus d'adsorption du colorant RC sur ces biosorbants. Les principaux déplacements observés sont : de 1602 à 1604 cm^{-1} , de 1145 à 1147 cm^{-1} et de 1010 à 1012 cm^{-1} pour les FF, de 3340 à 3314 cm^{-1} , de 1458 à 1440 cm^{-1} et de 1371 à 1369 cm^{-1} pour les FPa, de 1732 à 1728 cm^{-1} , de 1608 à 1604 cm^{-1} , de 1458 à 1462 cm^{-1} , et de 1163 à 1161 cm^{-1} pour les FPi et de 1622 à 1629 cm^{-1} , de 1440 à 1465 cm^{-1} et de 1157 à 1166 cm^{-1} pour les FO.

Tableau V.2 : Analyse FTIR des poudres des biosorbants avant et après adsorption du RC

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | | | | | | | | Attribution |
|------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|---|
| FF avant | FF après | FPa avant | FPa après | FPi avant | FPi après | FO avant | FO après | |
| 3332 | 3332 | 3340 | 3314 | 3340 | 3340 | 3344 | 3344 | Vibration d'élongation des groupements O-H et N-H (Deniz et Kepekci, 2016). |
| 2920 | 2920 | 2924 | 2922 | 2918 | 2920 | 2918 | 2922 | Vibration d'élongation des C-H dans les groupements -CH ₃ et -CH ₂ (Barka et al., 2013). |
| 2850 | 2852 | 2852 | 2852 | 2850 | 2850 | 2850 | 2854 | |
| 1730 | 1730 | 1728 | 1726 | 1732 | 1728 | 1734 | 1734 | Vibration d'élongation de C=O dans le groupement de l'acide carboxylique (Nascimento et al., 2014; Pavan et al., 2008). |
| 1602 | 1604 | 1610 | 1612 | 1608 | 1604 | 1622 | 1629 | Vibration d'élongation de C=O dans le groupement de l'acide carboxylique et la liaison hydrogène intermoléculaire (Pavan et al., 2008). |
| 1421 | 1421 | 1458 | 1440 | 1458 | 1462 | 1460 | 1465 | Vibration d'élongation du groupement -C-O (Pavan et al., 2014). |
| - | - | 1371 | 1369 | 1365 | 1365 | 1371 | 1371 | Vibration d'élongation symétrique et antisymétrique de l'ion carboxylique du groupement (-COOH) de la pectine (Barka et al., 2013). |
| 1317 | 1317 | 1315 | 1315 | 1315 | 1315 | 1319 | 1319 | Vibration d'élongation du groupement -C-O (Pavan et al., 2014). |
| 1238 | 1238 | 1244 | 1243 | 1240 | 1242 | 1238 | 1240 | Groupements: ether, ester ou phenol (Pavan et al., 2014). |
| 1145 | 1147 | 1157 | 1157 | 1163 | 1161 | 1157 | 1166 | |
| 1010 | 1012 | 1031 | 1033 | 1029 | 1028 | 1033 | 1037 | Vibration d'élongation de -C-O-C- et OH des polysaccharides (Barka et al., 2013). |

V.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Cette technique permet de visualiser la surface et la forme des particules d'un échantillon. Les figures V.6, V.7, V.8 et V.9 présentent les images MEB des poudres des poudres des FF, FPa, FPi et FO respectivement, avant et après adsorption du colorant RC, avec un agrandissement de 500x. Avant adsorption, les images montrent que la surface des biosorbants est plus ou moins irrégulière, de structure hétérogène, comportant quelques cavités et une distribution de pores différentes. Ces conditions pourraient favoriser l'adsorption du RC sur ces biosorbants. Après adsorption, les images montrent clairement une surface lisse. Ceci est dû à l'accumulation du colorant sur la surface des biosorbants indiquant que le phénomène d'adsorption s'est produit.

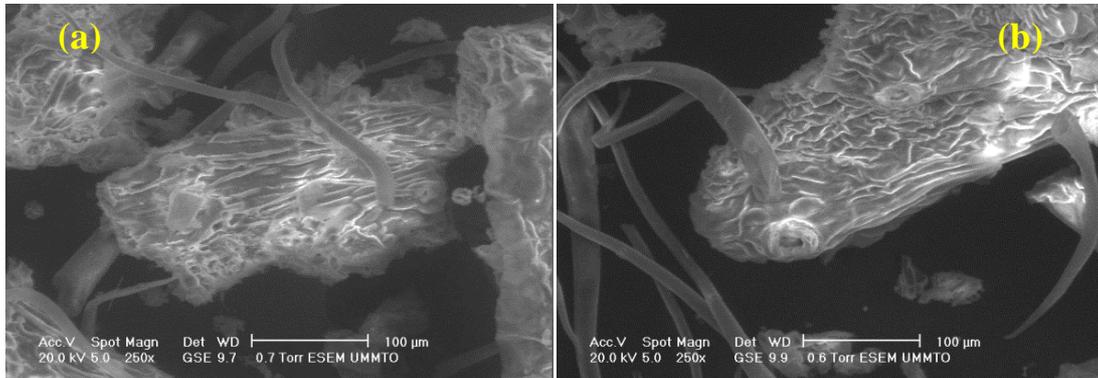


Figure V.6 : Analyse par MEB des FF : a) avant adsorption b) après adsorption du RC

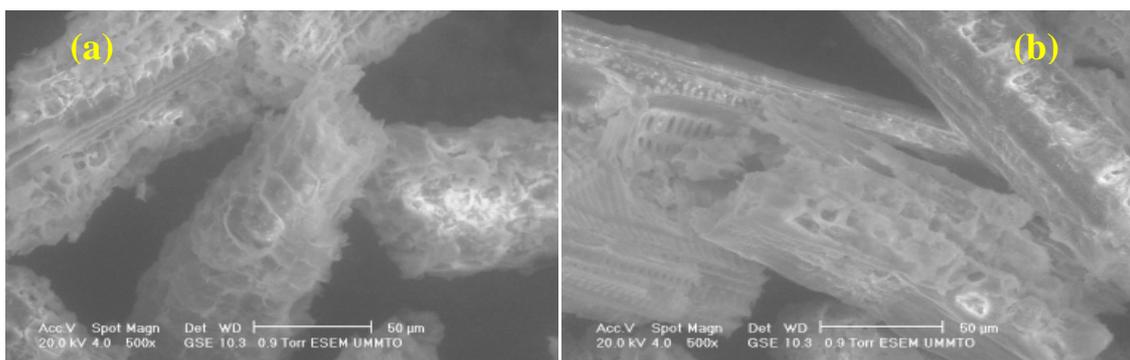


Figure V.7: Analyse par MEB des FPa: a) avant adsorption b) après adsorption du RC

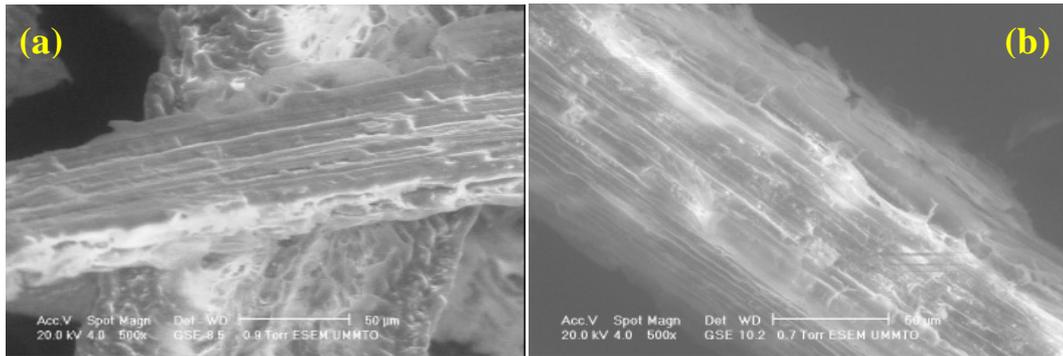


Figure V.8 : Analyse par MEB des FPI: a) avant adsorption b) après adsorption du RC

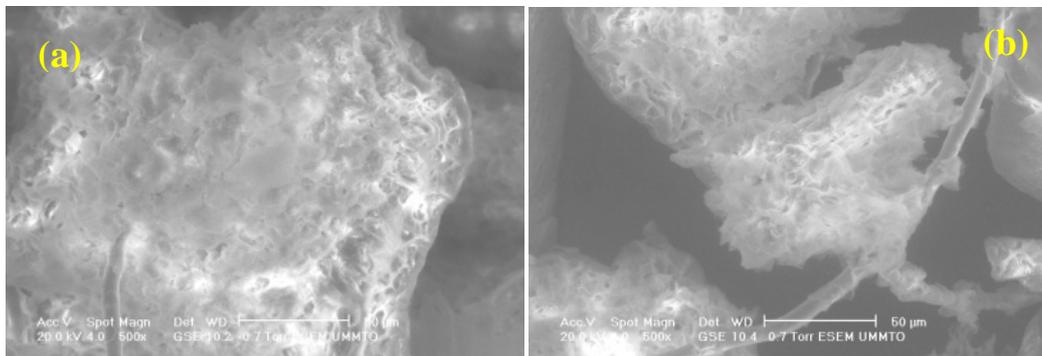


Figure V.9 : Analyse par MEB des FO: a) avant adsorption b) après adsorption du RC

V.5 ANALYSE THEROGRAMMETRIQUE ET DIFFERENTIELLE (ATG/ATD)

La stabilité thermique des biosorbants a été suivie en continue par analyse thermogravimétrique ATG dans l'intervalle de température allant de 30 à 980°C. Cette analyse permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Les dérivées sont aussi tracées, afin de visualiser précisément, sous forme de pics, les différentes pertes de masse.

Les résultats d'analyse thermique de la poudre des FF, FPa, FPI et FO sont représentés, respectivement, par les figures (V.10), (V.11), (V.12) et (V.13). Ces résultats indiquent que la dégradation des biosorbants se produit en quatre étapes. La première perte de masse s'est produite à environ 150 °C pour les poudres des FF, FPa et FPI, et à 130°C pour la poudre des FO, due probablement à la perte de l'eau adsorbée physiquement. Elle est estimée à environ 6.79, 7.56, 6.56 et 5.60 %, respectivement, pour les poudres des FF, FPa, FPI et FO. La deuxième perte de masse s'étend de 150 à 325°C pour les poudres des FF et FPa, de 150 à

320°C pour la poudre des FPi et de 130 à 310°C pour FO. Les pertes estimées, respectivement, 26.75, 20.12, 18.49 et 19.2, sont attribuées à la libération de composés gazeux (CO₂, CH₄, CO et H₂) et à la dégradation de l'hémicellulose. La troisième perte de masse est observée à environ 325–390°C pour la poudre des FF, 325–400°C pour la poudre des FPa, 320–395°C pour la poudre des FPi et 318–390°C pour la poudre des FO. Les pertes enregistrées associées principalement à la dégradation de la cellulose sont, respectivement, d'environ 24.29, 35.62, 32.85 et 28.1%. La quatrième perte de masse qui est de 9.02 % (FF), 11.37% (FPa), 13.54% (FPi) et 22.03% (FO) se manifeste dans le domaine de température, respectivement, de (390-525°C), (400-515°C), (395-535°C) et (390-548°C). Notons que ces domaines de température correspondent à la dégradation de la lignine, qui a une stabilité thermique plus élevée que les autres composantes (hémicellulose et cellulose) des poudres (Vieira et al., 2012).

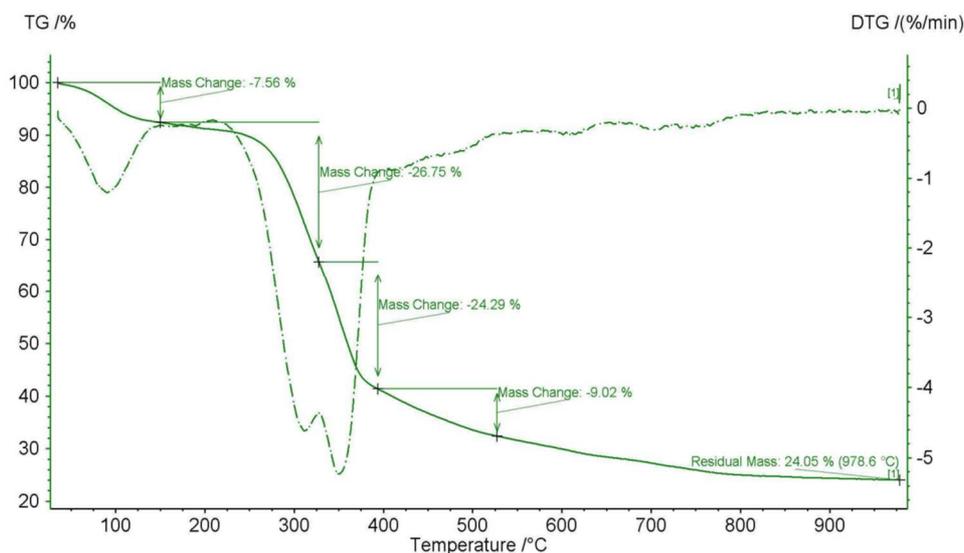


Figure V.10 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FF

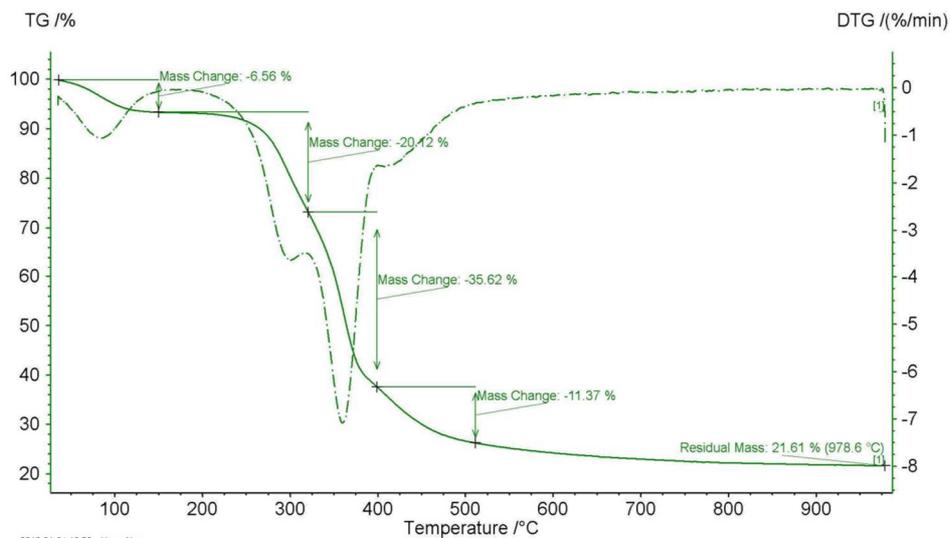


Figure V.11 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FPa

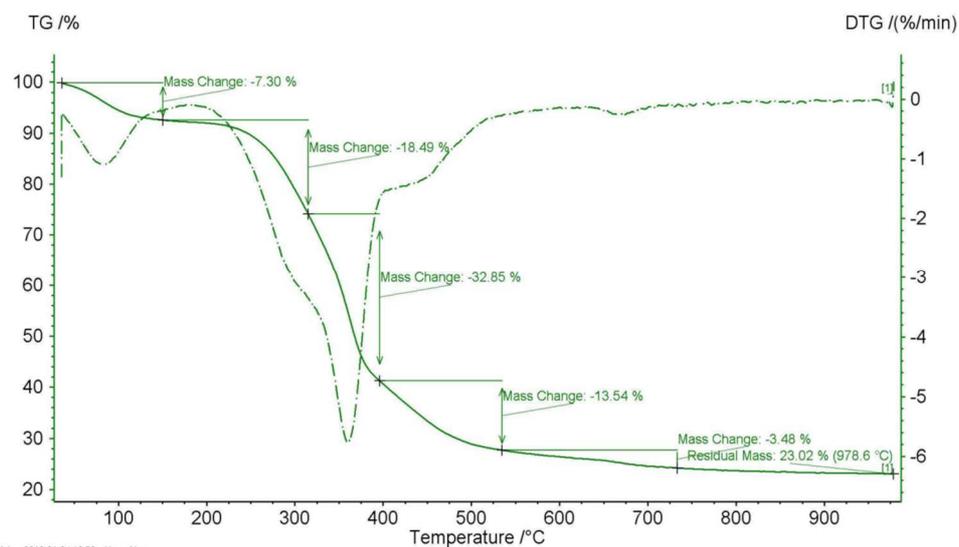


Figure V.12 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FPi

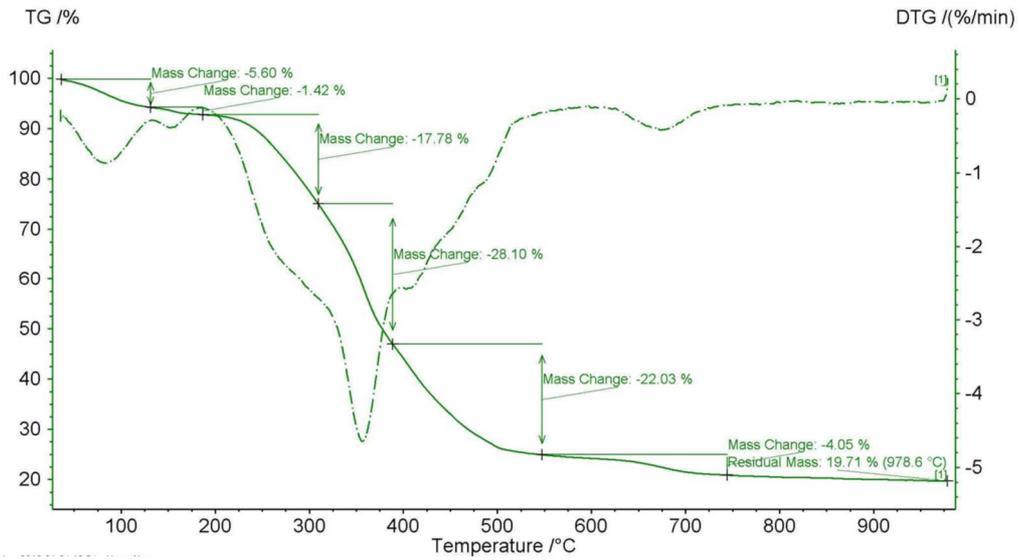


Figure V.13 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) des FO

VI.1 INTRODUCTION

Les paramètres qui affectent le phénomène d'adsorption en batch des colorants sur des biosorbants sont très nombreux. Dans cette étude, nous avons examiné l'influence des paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial de la solution, temps de contact, dose de l'adsorbant, température et concentration initiale en colorant sur l'adsorption du rouge Congo (RC) sur les quatre biosorbants: feuilles de figuier (FF), feuilles de palmier (FPa), feuilles de pin d'Alep (FPi) et feuilles d'olivier (FO).

VI.2 EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO SUR LES BIOSORBANTS

VI.2.1 Effet du pH initial

Le pH initial d'une solution joue un rôle important dans le processus de la biosorption des colorants, où il affecte à la fois les propriétés chimiques du colorant et les sites actifs qui se trouvent à la surface du biosorbant (Annadurai, 2002; Yang, 2011). Les figures VI.1, VI.2, VI.3 et VI.4 montrent l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du colorant, respectivement, par la poudre des feuilles de figuier, de palmier, de pin d'Alep et d'olivier. L'étude de ce paramètre a été réalisée en faisant varier le pH de 4 à 10.

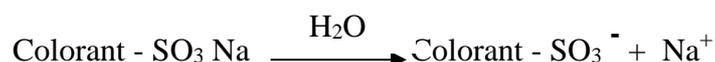
Les figures VI.1, VI.2 et VI.3 présentent l'élimination du colorant respectivement par les poudres des FF, FPa et FPi. Globalement, l'allure des graphes est quasiment similaire pour les 3 biosorbants, où l'élimination maximale du colorant est obtenue à pH 4.0. Les valeurs maximales obtenues du taux d'élimination sont de 92.11, 83.15 et 89.75%, respectivement, pour les poudres FF, FPa, et FPi. Ce taux diminue lorsque le pH initial de la solution augmente de 4.0 à 10.0. A pH 10.0, Ils sont de l'ordre de 86.10, 59.51 et 80.18%. Des résultats similaires ont été rapportés pour la biosorption du colorant à partir de solutions aqueuses en utilisant différents types de biosorbants (Sarkar et Bandyopadhyay, 2011; Patil et Shrivastava, 2010; Zhang et al., 2011; Reddy, 2006).

La figure VI.4 donne l'évolution du rendement d'élimination du RC par la poudre des FO en fonction du pH initial de la solution. L'allure du graphe indique que l'effet de ce paramètre sur l'adsorption du colorant par ce biosorbant n'est pas très significatif. En effet, à pH 4.0, le pourcentage d'élimination du colorant est de 86.55 %. Il augmente légèrement, d'abord, quand le pH passe de 4.0 à 6.0, où l'élimination maximale est atteinte avec une valeur de 90.22%.

Ce taux d'adsorption, pratiquement constant entre pH 6.0 et 7.0, diminue légèrement, ensuite, pour atteindre la valeur de 87.37% à pH 10.0. Un comportement similaire a été observée avec l'élimination du colorant RC par la poudre de bâtonnet de jute où le taux d'adsorption le plus élevé a été observé à pH initial de la solution de 7.0 (Panda, 2009). Notons également que le maximum de biosorption du colorant a été observé à pH 6 et à pH 7 respectivement avec du charbon actif préparé à partir de *Myrtus communis* et de grenadier (Ghaedi et al., 2012).

Pour un pH inférieur au pH_{pzc} (6.65, 6.2, 6.7 et 6.7 respectivement pour FF, FPa, FPi et FO), la surface des biosorbants est chargée positivement et les interactions avec les espèces anioniques seront privilégiées. Tandis que pour des pH supérieurs au pH_{pzc} , la surface des biosorbants est chargée négativement favorisant l'adsorption des cations.

Le colorant RC est un colorant anionique qui existe en solution aqueuse sous forme dissociée et de charge négative:



Par conséquent, le taux d'adsorption relativement élevé, observé à $pH < pH_{pzc}$ peut être attribué à l'interaction électrostatique entre les bioadsorbants chargés positivement et les molécules du colorant chargées négativement (Absalan et al., 2011 ; Lawal et Moodley, 2016a ; Lawal et Moodley, 2016b ; Lawal et Moodley, 2015).

La diminution du rendement d'élimination avec l'augmentation du pH, pourrait être principalement attribuée à l'augmentation du nombre de charges négatives à la surface des bioadsorbants, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre l'adsorbant et les molécules du colorant (Aksu et Donmez, 2003). De plus, les ions OH^- entrent en compétition avec le colorant anionique pour être adsorbés sur les sites actifs disponibles de l'adsorbant (Shayesteh et al., 2016) . Comme l'adsorption maximale du colorant a été atteinte à un pH d'environ 4.0 pour les trois adsorbants (FF, FPa et FPi) et 6.0 pour FO, l'étude des autres paramètres sur le processus d'adsorption a été effectuée à ces pH.

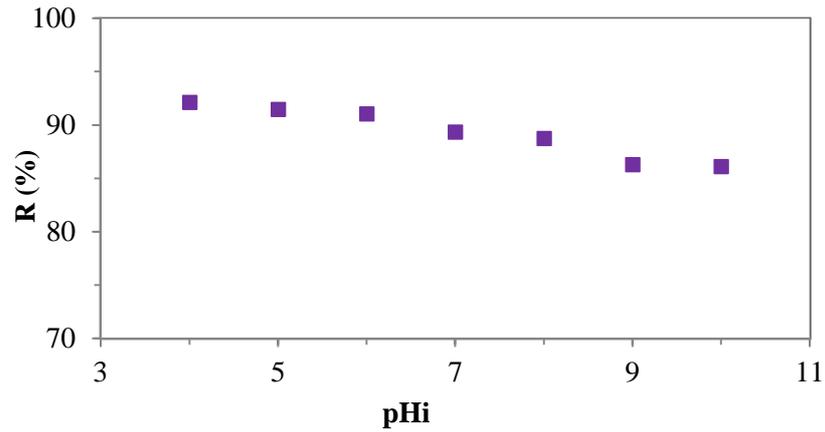


Figure VI.1 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FF
($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

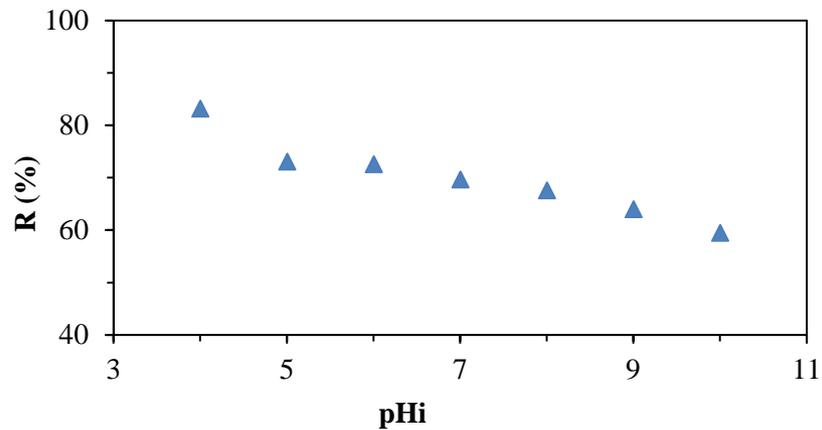


Figure VI.2 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa
($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $t_c=120$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

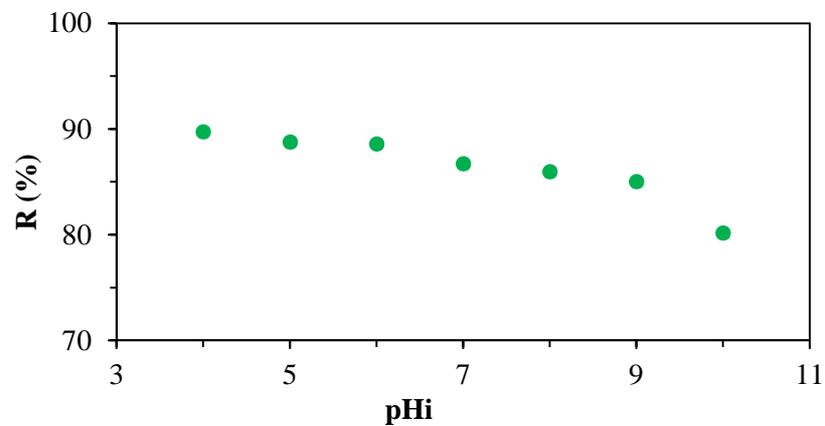


Figure VI.3 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi
($C_0=50$ mg/L, $D=10$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

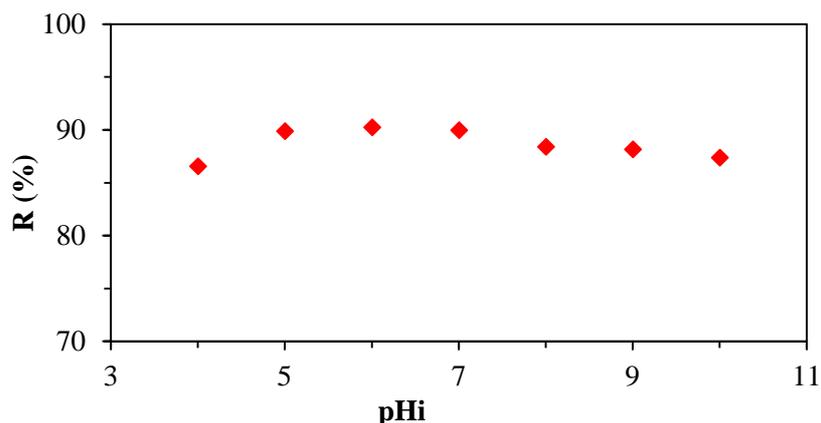


Figure VI.4 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du RC par les FO
($C_0=50$ mg/L, $D=6$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

VI.2.2 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du RC par les différents biosorbants a été étudié dans un intervalle de temps allant de 0 à 180 min pour différentes concentrations initiales en colorant (50, 100 et 150 mg/L). Les résultats obtenus et présentés par les figures VI.5, VI.6, VI.7 et VI.8 indiquent que le rendement d'adsorption du RC augmente avec le temps de contact et diminue avec la concentration initiale en colorant. Le profil des graphes montrent que le processus d'adsorption du colorant par les biosorbants étudiés se réalise en deux étapes quelque soit la concentration initiale du colorant en solution. Dans la première étape qui dure environ 30 mn, le rendement d'adsorption augmente très rapidement avec le temps de contact. Dans la deuxième étape, l'évolution de l'élimination du RC par les adsorbants est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre qui est, pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, de 91.02 % pour les FO, 83.04 % pour les FPa, 89.74 % pour les FPi et 88.56 % pour les FO. Les temps d'équilibre sont atteints après un temps de contact d'environ 90 min.

L'étape rapide est due probablement à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbantes, et au fur et à mesure de l'occupation de ces sites par l'adsorbat, le processus d'adsorption devient moins efficace et plus lent (Iqbal et Saeed, 2007). Ce type d'adsorption diphasique est également observé dans d'autres études (Zhou et al., 2018; Chan et al., 2016; Li et al., 2016). A l'équilibre, les rendements d'élimination pour des concentrations en colorant de 50, 100 et 150 mg/L sont respectivement 91.02, 82.45 et 80.65% pour les feuilles de figuier, 83.04, 67.68 et 56.47% pour les feuilles de palmier, 89.75, 79.44 et 68.2% pour les feuilles de pin d'Alep et 88.56, 77.92 et 64.51% pour les

feuilles d'olivier. Pour les expériences suivantes, nous opterons pour une durée de contact de 90 min pour les quatre adsorbants étudiés.

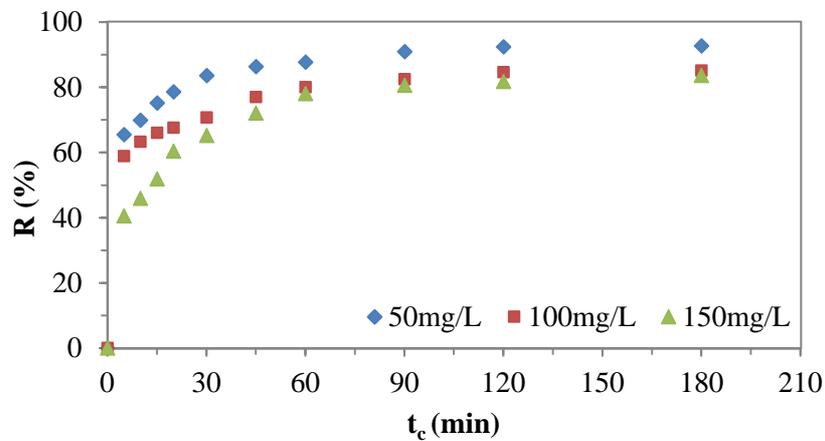


Figure VI.5: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FF ($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $pH_i=6$, $T=25^\circ\text{C}$).

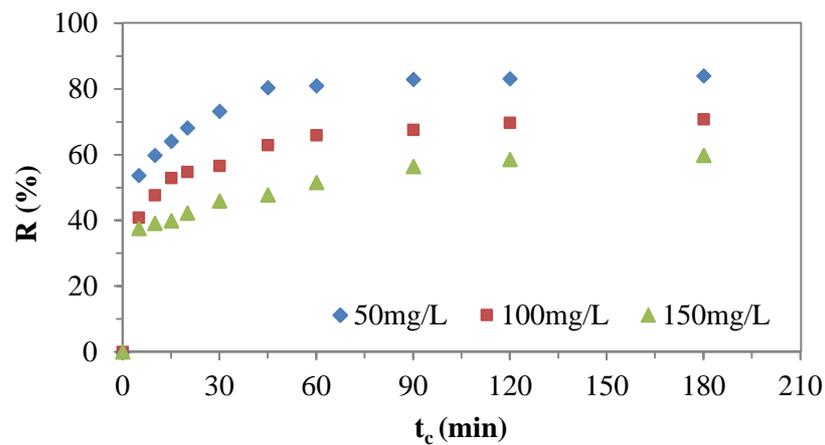


Figure VI.6 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa ($C_0=50$ mg/L, $D=8$ g/L, $pH_i=4$, $T=25^\circ\text{C}$).

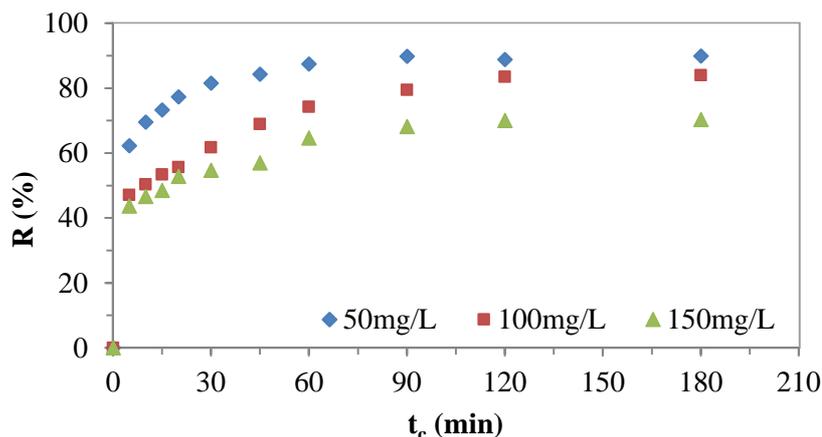


Figure VI.7: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FPI ($C_0=50$ mg/L, $D=10$ g/L, $pH_i=4$, $T=25^\circ\text{C}$).

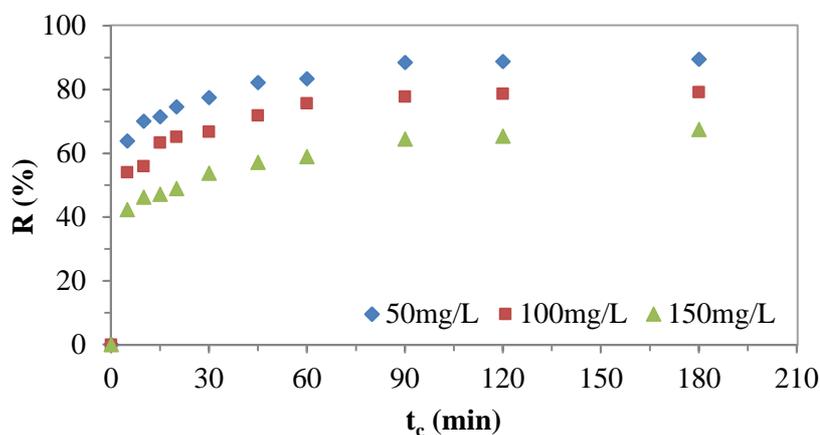


Figure VI.8: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du RC par les FO ($C_0=50$ mg/L, $D=6$ g/L, $pH_i=6$, $T=25^\circ\text{C}$).

VI.2.3 Effet de la dose de l'adsorbant

Pour que l'élimination d'un colorant par adsorption soit efficace, il est très important d'optimiser la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer un maximum de colorant d'une solution de concentration connue (Salleh et *al.*, 2011). Les expériences d'adsorption ont été menées en faisant varier la dose de l'adsorbant de 2.0 à 14.0 g/L.

Les figures VI.9, VI.10, VI.11 et VI.12 montrent l'effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption, respectivement, par les FF, FPa, FPi et FO. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la dose de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination du colorant par les adsorbants étudiés. Le rendement augmente progressivement

avec la dose de l'adsorbant jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre obtenue à partir de 8 g/L pour les FF et FPa, 10 et 6 g/L respectivement pour les FPi et FO. Ceci est attribué principalement à l'augmentation de la surface adsorbante disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains des poudres (Akar et al., 2009; Saha et al., 2010). Les valeurs du rendement à l'équilibre sont 93.42, 88.05, 90.60 et 91.05% obtenues, respectivement, par la poudre des feuilles de figuier, de palmier, de pin d'Alep et d'olivier.

Notons que pour l'effet de la température et de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant, la dose de l'adsorbant est fixée à 8, 8, 10 et 6 g/L, respectivement, pour les FF, FPa, FPi et FO.

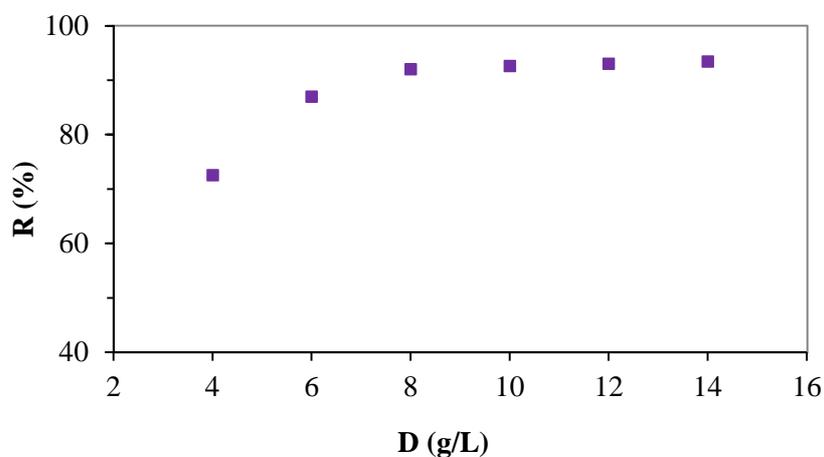


Figure VI.9 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FF ($C_0=50$ mg/L, $pH_i=6$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

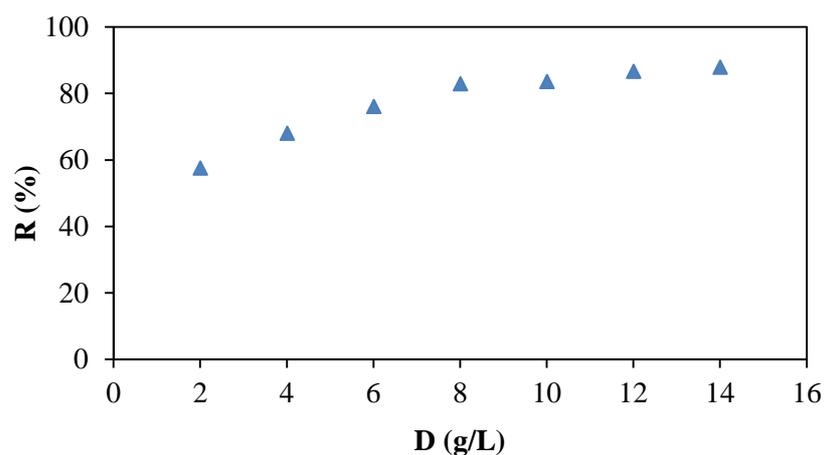


Figure VI.10: Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa ($C_0=50$ mg/L, $pH_i=4$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

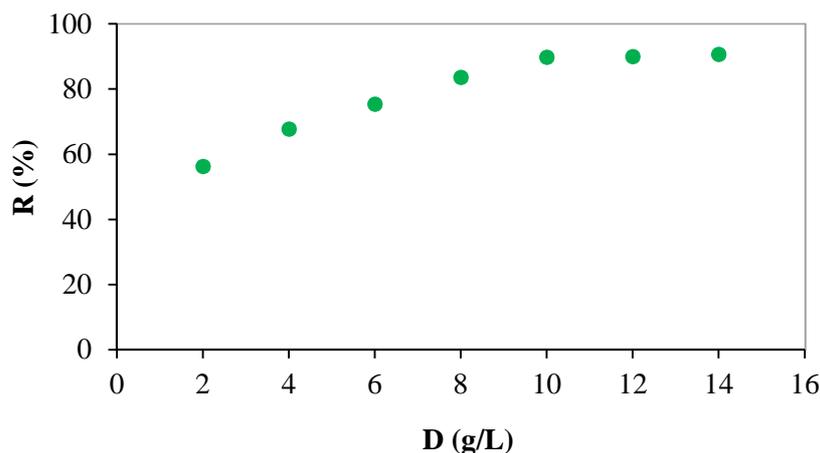


Figure VI.11 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi ($C_0=50$ mg/L, $pH_i=4$, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

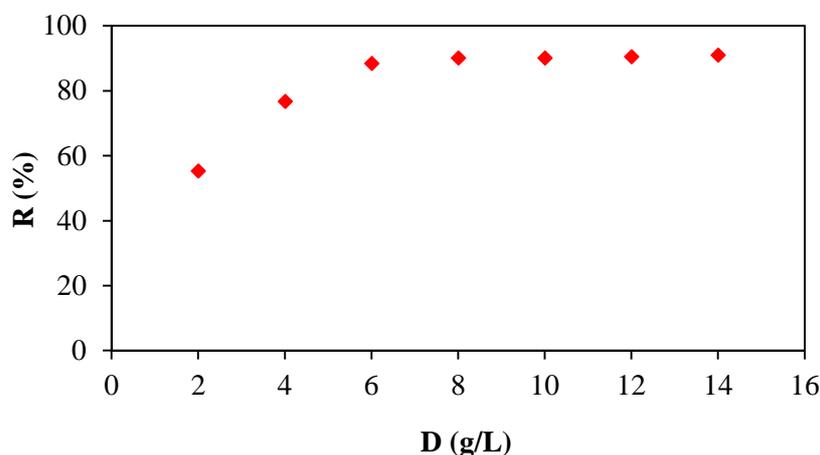


Figure VI.12 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du RC par les FO ($C_0=50$ mg/L, $pH_i=6$ g/L, $t_c=90$ min, $T=25^\circ\text{C}$).

VI.2.4 Effet de la température

L'effet de la température est un indicateur de la nature du processus d'adsorption (endothermique ou exothermique). L'augmentation de ce paramètre a principalement deux effets importants sur le processus d'adsorption (Karaoğlu et *al.*, 2010) : (i) une augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution ; (ii) une augmentation de la solubilité de l'adsorbat. L'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption a été évalué en faisant varier la température de 25 à 55 °C dans les conditions

suivantes: $C_0 = 50$ mg/L, $t_c = 90$ min, ($pH_i = 6$, $D = 8$ g/L) pour les FF, ($pH_i = 4$, $D = 8$ g/L) pour les FPa, ($pH_i = 4$, $D = 10$ g/L) pour les FPi et ($pH_i = 6$, $D = 6$ g/L) pour les FO.

Les résultats obtenus, présentés par les figure VI.13, montrent que le rendement d'élimination du RC augmente légèrement avec l'augmentation de la température suggérant la nature endothermique du processus d'adsorption (Nandi et al., 2009; Salleh et al., 2011). Le taux d'adsorption du colorant augmente de 91.02 à 91.93% pour les FF, 83.04 à 87.07% pour les FPa, 89.75 à 91.01% pour les FPi et 88.56 à 91.06% pour les FO, dans les conditions expérimentales examinées. Ceci peut être dû à l'augmentation de la mobilité du colorant, à la diminution des forces de résistance agissant sur la diffusion du colorant et à l'amélioration de l'activité des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants (Dawood et Sen, 2012; Hameed et Ahmad, 2009).

Comme l'effet de la température sur le processus d'adsorption n'est pas très significatif, pour l'effet de la concentration initiale sur le procédé d'adsorption, la température est fixée à 25°C.

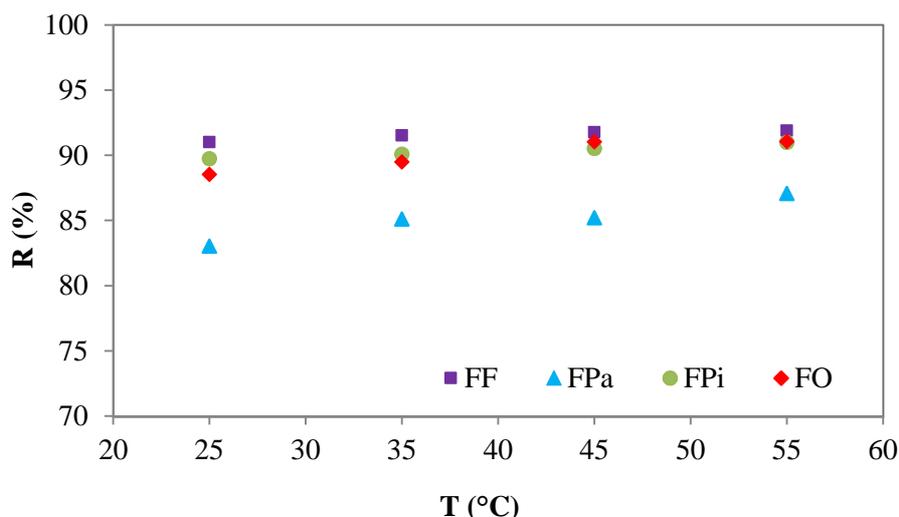


Figure VI.13: Effet de la température sur le rendement d'adsorption du RC par la poudre des biosorbants (FF, FPa, FPi et FO).

VI.2.5 Effet de la concentration initiale en colorant

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbant (Saha et al., 2012). Le rendement d'élimination d'un colorant par un adsorbant est lié à la concentration initiale du colorant, qui dépend également des sites actifs disponibles sur une surface adsorbante (Daneshvar et al., 2014). L'effet de la concentration initiale en colorant (30-300 mg/L) sur le processus d'adsorption est illustré par les figures VI.14, VI.15, VI.16 et

VI.17. Comme le montre ces figures, le rendement d'élimination du RC en solution par les quatre adsorbants diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, au fur et mesure de l'occupation des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbantes (Salleh et *al.*, 2011). Quand la concentration augmente de 30 à 300 mg/L, le rendement d'élimination du RC diminue de 92.93 à 62.07, 83.32 à 43.68%, 88.92 à 48.28% et 88.01 à 42.87%, respectivement, pour les FF, FPa, FPi et FO. Des rendements d'éliminations élevés sont obtenus pour de faibles concentrations initiales en colorant, dus à la grande disponibilité des sites actifs sur les surfaces adsorbantes. Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale (Deniz et Saygideger, 2011).

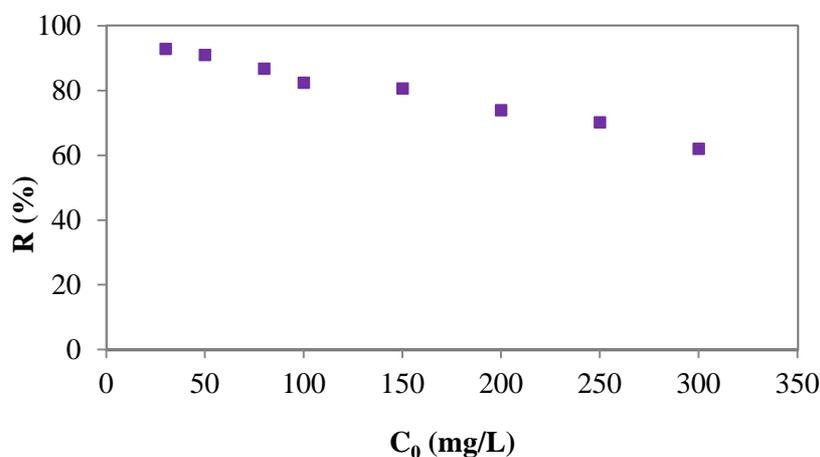


Figure VI.14: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FF (pHi=6, D=8 g/L, t_c =90 min, T=25°C).

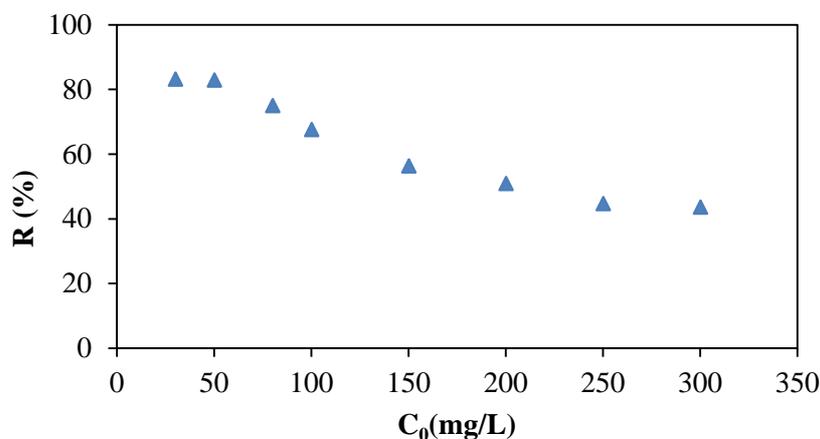


Figure VI.15: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FPa (pHi=4, D=8 g/L, t_c =90 min, T=25°C).

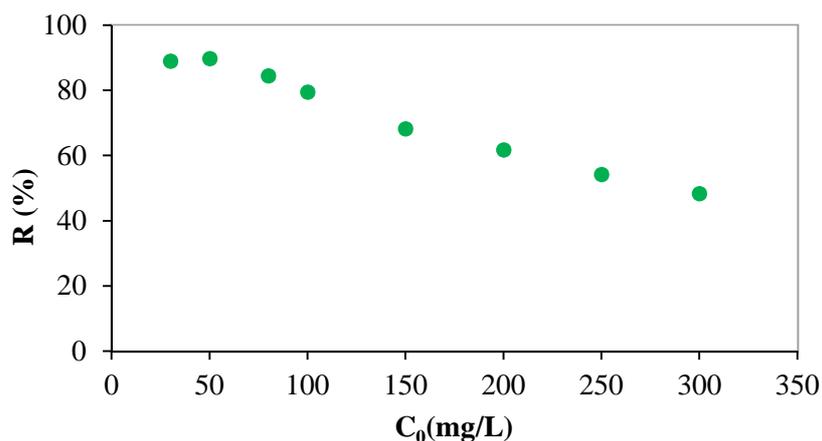


Figure VI.16: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FPi (pHi=4, D=10 g/L, t_c =90 min, T=25°C).

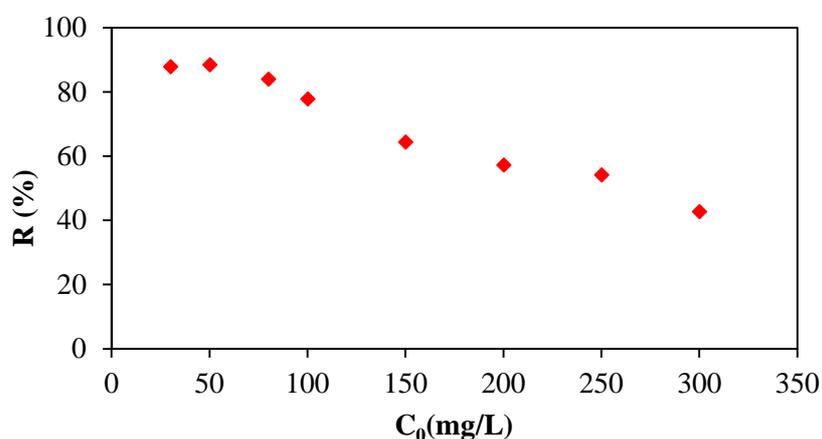


Figure VI.17: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du RC par les FO (pHi=6, D=6 g/L, t_c =90 min, T=25°C).

VI.3 MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion intra-particulaire ont été testés pour analyser les données expérimentales d'adsorption du rouge Congo obtenues dans cette étude. Ces modèles permettent de comprendre les phénomènes à l'interface de l'adsorbant – adsorbat en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'efficacité de ces modèles est testée par les formes linéaires pour chacun d'eux. Pour chaque adsorbant, la concentration initiale en RC a varié de 50 à 100 mg/L.

VI.3.1 Formes linéaires des modèles cinétiques utilisées

VI.3.1.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

La linéarisation de l'équation (II.5) s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{VI. 1})$$

Les valeurs de q_e et k_1 , évaluées pour chaque adsorbant, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, donnés par la figure VI.18.

VI.3.1.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

La linéarisation de l'équation (II.6) est donnée par l'Eq. (VI. 2):

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

Les valeurs des paramètres du modèle, q_e et k_2 , pour chaque adsorbant, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des courbes linéaires $t/q_t = f(t)$, illustrées par la figure VI.19.

VI.3.1.3 Modèle d'Elovich

D'après l'Eq. (II.7), la forme linéaire du modèle s'écrit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{VI. 3})$$

Les valeurs des constantes du modèle, α et β , pour les différents adsorbants étudiés, sont déterminées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $q_t = f(t)$ présentés par la figure VI.20.

VI.3.1.4 Modèle de diffusion intra-particulaire

L'équation de diffusion intra-particulaire Eq. (II.8) permet de déterminer les constantes k_{id} et C du modèle, pour les différents adsorbants étudiés. Les valeurs de ces constantes sont déduites à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $q_t = f(t^{1/2})$ données par la figure VI.21.

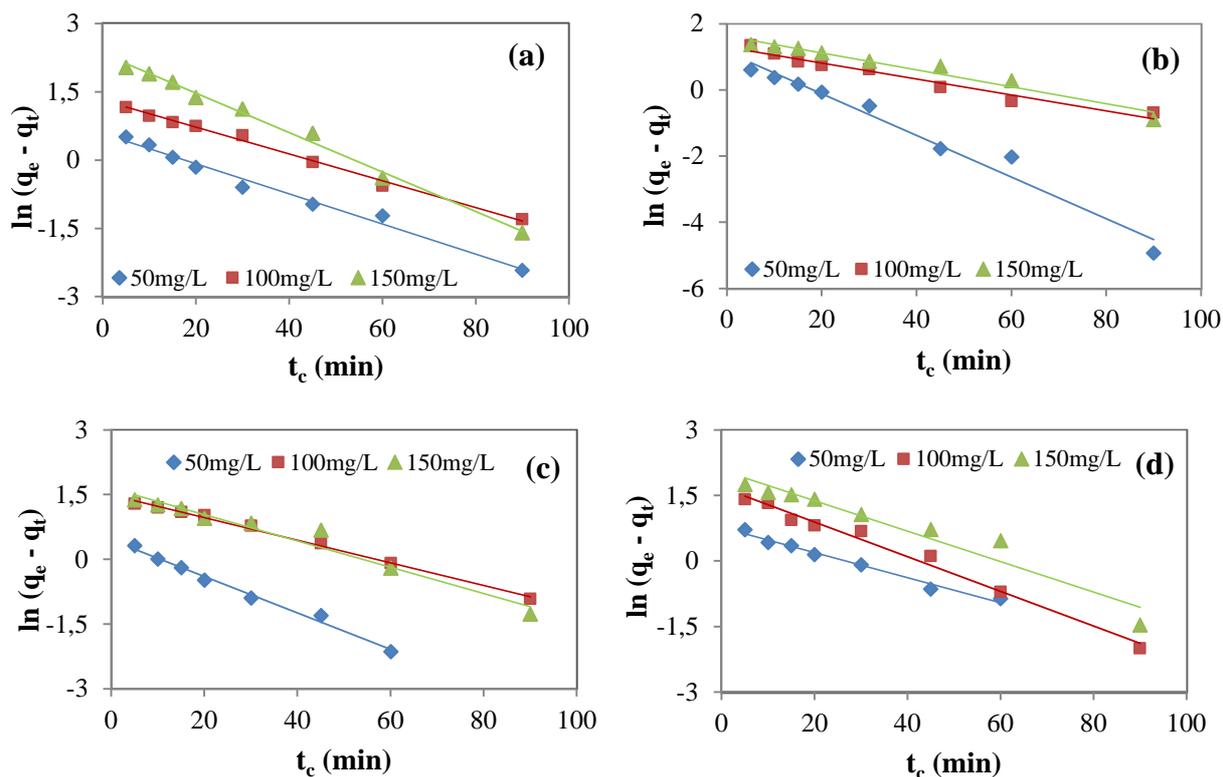


Figure VI.18: Graphes $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO.

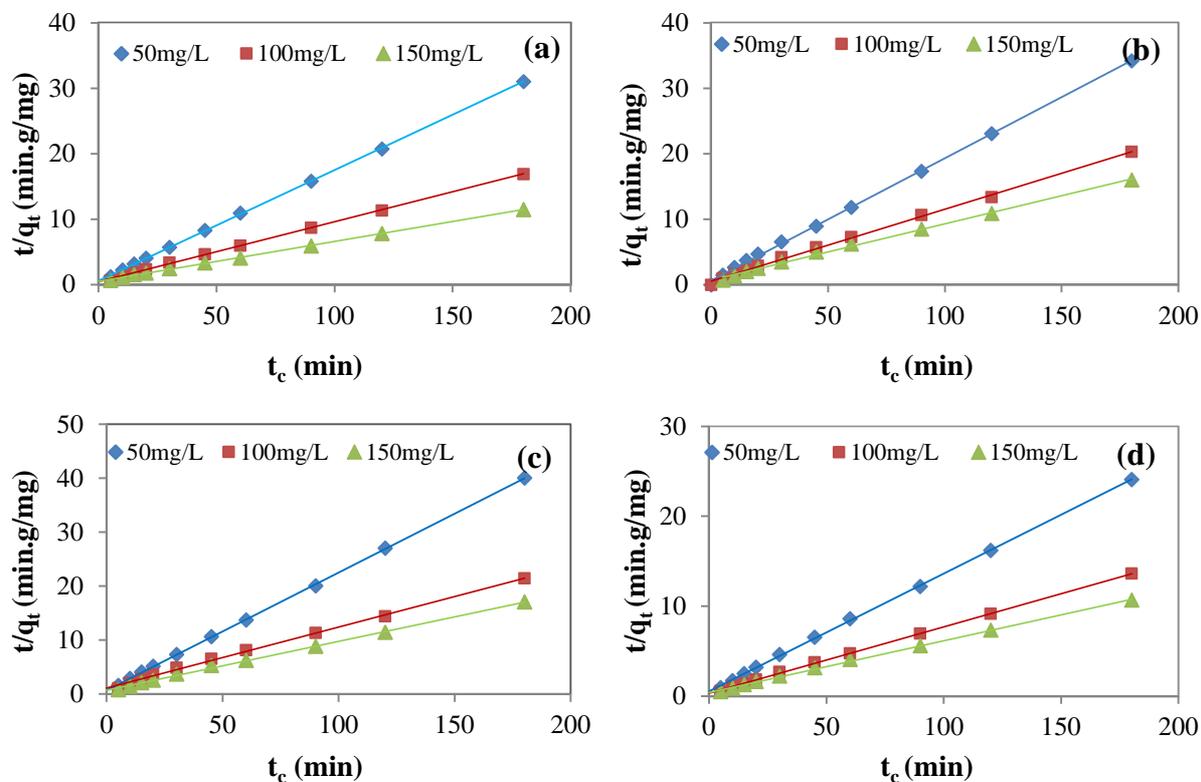


Figure VI.19: Graphes t/q_t en fonction du temps de contact : (a): FF, (b): FPa, (c): FPi et (d): FO.

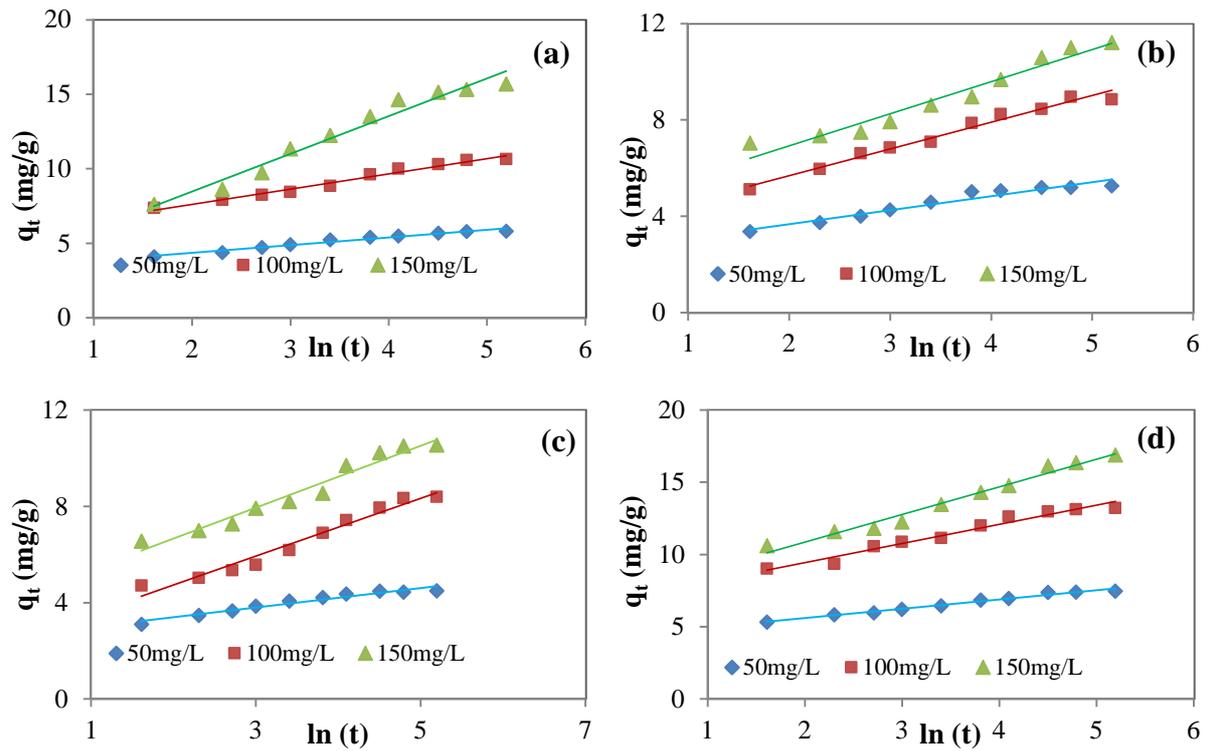


Figure VI.20: Graphes q_t en fonction de $\ln(t)$: (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO.

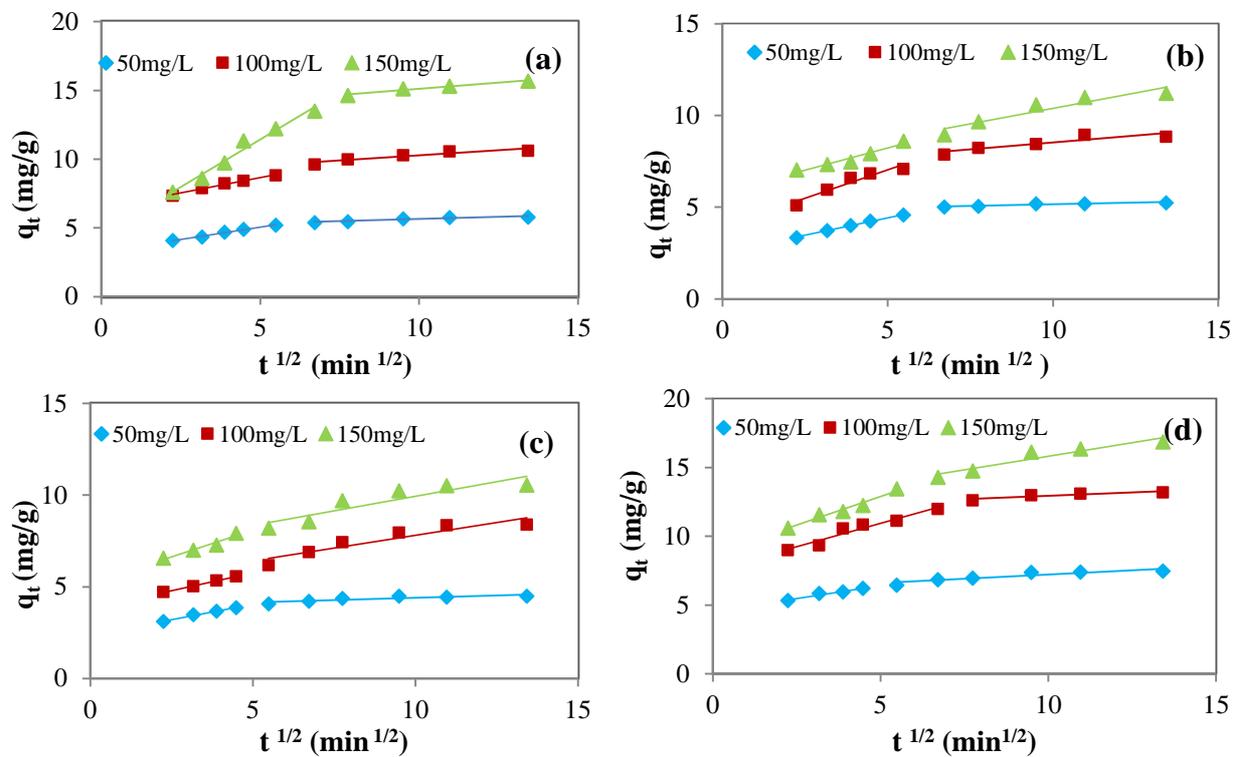


Figure VI.21: Graphes q_t en fonction de $t^{1/2}$: (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO.

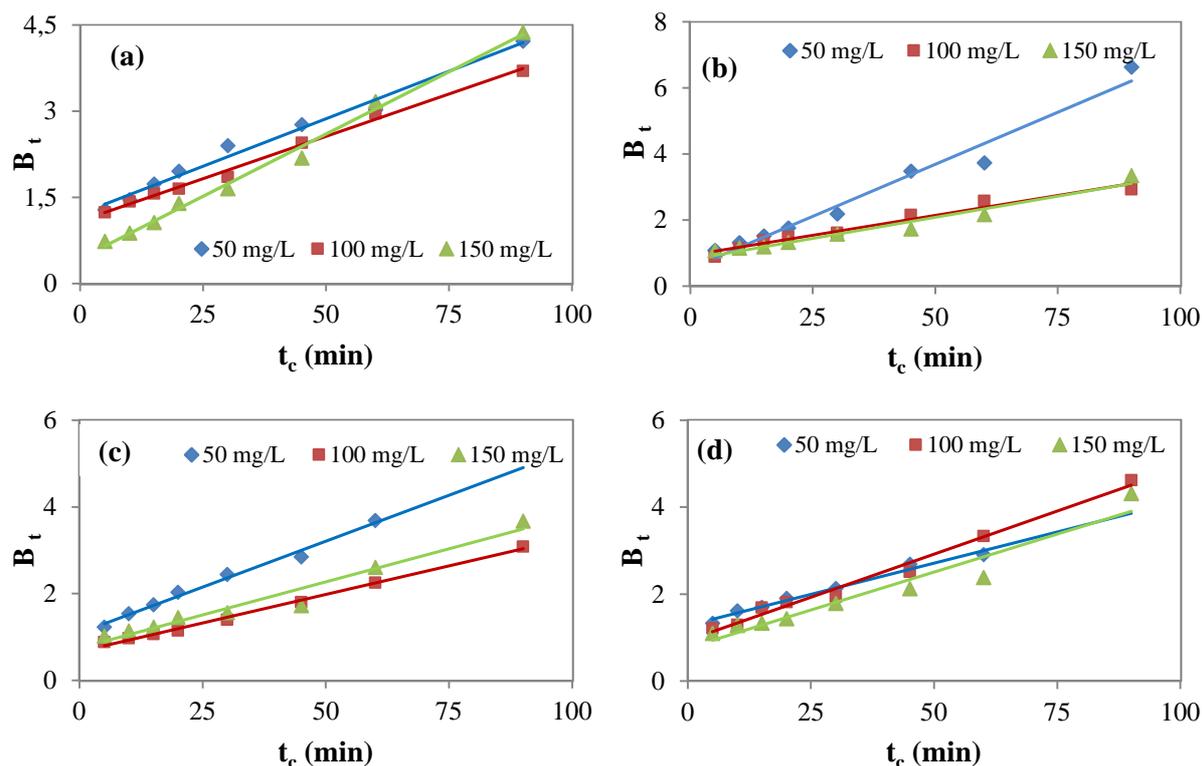


Figure VI.22 : Graphes du modèle de Boyd: B_t en fonction du t_c : (a) FF, (b) FPa, (c) FPi et (d) FO.

VI.3.2 Analyse des résultats

Les paramètres de chaque modèle cinétique de l'adsorption du rouge Congo sur la poudre des biosorbants, pour différentes concentrations initiales en colorant, et les valeurs du coefficient de détermination R^2 sont regroupés dans les tableaux VI.1 et VI.2. Le modèle le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption est celui qui présente le coefficient de détermination, R^2 , le plus élevé. Comme le montre les tableaux VI.1 et VI.2, le coefficient de détermination le plus élevé a été obtenu pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre ($R^2 \geq 0.997$) pour les quatre biosorbants et pour les différentes concentrations en colorant. De plus, les capacités d'adsorption déterminées expérimentalement, $(q_e)_{exp}$, sont comparables et proches des valeurs des capacités d'adsorption calculées, $(q_e)_{cal}$, par ce modèle. Par conséquent, ces résultats suggèrent que l'élimination du RC de la solution aqueuse par la poudre des FF, FPa, FPi et FO est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Ces résultats corroborent plusieurs études (Reddy et al., 2012; Patil et Shrivastava, 2010; Munagapati et al., 2018), qui ont trouvé que la cinétique d'adsorption du rouge Congo sur des les graines de jujube, la plante d'*Alternanthera bettzichiana* et la peau de banane obéit au modèle du pseudo-second ordre.

La diffusion intra-particulaire, proposée par Weber Morris, suggère que si le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ est linéaire et passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitante. Dans le cas contraire, d'autres mécanismes sont impliqués dans le processus d'adsorption (Bouras et al., 2017; Lawal et al., 2017). Aucun des graphes, présentés par la figure VI.21, ne passe par l'origine, ce qui signifie que l'adsorption du rouge Congo sur la poudre des quatre biosorbants n'est pas contrôlée que par la diffusion intra-particulaire, et par conséquent, d'autres mécanismes interviennent dans le processus d'adsorption (Babalola et al., 2016a; Liao et al., 2013). Les graphes présentent des allures identiques pour tous les adsorbants étudiés, suggérant un processus d'adsorption en deux étapes toutes deux linéaires. La première étape est attribuée à l'adsorption du colorant sur la surface externe, tandis que la seconde est due à la diffusion intra-particulaire (Noorimotlagh et al., 2014). Des résultats similaires ont également été obtenus par Dawood et Sen (2012) pour l'adsorption du RC sur la poudre de pins de pomme traitée. Les valeurs de la constante C du modèle donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite. Les résultats obtenus avec les différents biosorbants pour différentes concentrations initiales en colorant sont regroupés dans les tableaux VI.1 et VI.2. Ils indiquent que quand la concentration initiale en colorant augmente, la valeur de la constante C augmente indiquant que l'effet de la couche limite est important (Bouras et al., 2017).

Pour déterminer plus précisément l'étape déterminante impliquée dans le processus d'adsorption du RC sur les biosorbants, les données expérimentales ont été analysées en utilisant l'expression de Boyd et al. (1947) donnée par la relation :

$$B_t = -0.04977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (\text{VI. 4})$$

Comme le montre la figure VI.22, les graphes $B_t = f(t)$ affichent des profils linéaires, mais qui ne passent par l'origine. Ces résultats indiquent, par conséquent, que la diffusion externe est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du rouge Congo sur la poudres des biosorbants (Ofomaja., 2008; Toor et Jin., 2012). Les résultats obtenus par Ofomaja (2008) indiquent que la diffusion externe est l'étape déterminante pour l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthyle sur la sciure de bois, et devenait plus dominante, à mesure que la taille des particules de la sciure augmentait. Donc dans notre étude, la prédominance de la diffusion externe peut être attribuée à la grande granulométrie des particules des adsorbants étudiés (diamètre moyen des particules est compris entre 177 et 294 μm).

Tableau VI.1: Paramètres cinétiques de l'adsorption du rouge Congo sur la poudre des biosorbants FF et FPa.

| Modèles et paramètres | | Adsorbants | | | | | |
|---|---|------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | FF | | | FPa | | |
| C ₀ (mg/L) | | 50 | 100 | 150 | 50 | 100 | 150 |
| (q _e) _{exp} (mg/g) | | 5.77 | 10.58 | 15.32 | 5.19 | 8.96 | 10.99 |
| Pseudo premier ordre | (q _e) _{cal} (mg/g) | 1.79 | 3.72 | 10.38 | 3.14 | 3.64 | 5.10 |
| | k ₁ (min ⁻¹) | 0.033 | 0.029 | 0.043 | 0.062 | 0.024 | 0.025 |
| | R ² | 0.985 | 0.993 | 0.992 | 0.972 | 0.963 | 0.959 |
| Pseudo second ordre | (q _e) _{cal} (mg/g) | 5.91 | 10.98 | 16.66 | 5.37 | 9.17 | 11.76 |
| | k ₂ (g/mg.min) | 0.045 | 0.018 | 0.006 | 0.052 | 0.020 | 0.009 |
| | R ² | 0.999 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.998 | 0.997 |
| Elovich | α (mg/g.min) | 325.999 | 241.293 | 0.041 | 3.882 | 0.698 | 0.295 |
| | β (g/mg) | 1.941 | 0.979 | 0.394 | 1.718 | 0.901 | 0.751 |
| | R ² | 0.967 | 0.977 | 0.965 | 0.942 | 0.977 | 0.951 |
| Diffusion intraparticulaire | ki ₁ (mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}) | 0.357 | 1.381 | 0.448 | 0.380 | 0.617 | 0.479 |
| | C ₁ (mg/g) | 3.286 | 4.532 | 6.439 | 2.528 | 3.953 | 5.84 |
| | R ² | 0.993 | 0.976 | 0.984 | 0.997 | 0.919 | 0.942 |
| | ki ₂ (mg.g ⁻¹ mn ^{-1/2}) | 0.063 | 0.178 | 0.149 | 0.034 | 0.151 | 0.335 |
| | C ₂ (mg/g) | 5.017 | 13.34 | 8.790 | 4.814 | 7.014 | 7.042 |
| | R ² | 0.868 | 0.970 | 0.872 | 0.908 | 0.816 | 0.881 |

Tableau VI.2: Paramètres cinétiques de l'adsorption du rouge Congo sur la poudre des biosorbants FPi et FO.

| Modèles et paramètres | | Adsorbants | | | | | |
|---|---|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | FPi | | | FO | | |
| C ₀ (mg/L) | | 50 | 100 | 150 | 50 | 100 | 150 |
| (q _e) _{exp} (mg/g) | | 4.49 | 8.34 | 10.51 | 7.38 | 13.12 | 16.35 |
| Pseudo premier ordre | (q _e) _{cal} (mg/g) | 1.56 | 4.46 | 5.17 | 2.15 | 5.38 | 7.94 |
| | k ₁ (min ⁻¹) | 0.042 | 0.026 | 0.03 | 0.028 | 0.039 | 0.034 |
| | R ² | 0.989 | 0.995 | 0.959 | 0.981 | 0.986 | 0.935 |
| Pseudo second ordre | (q _e) _{cal} (mg/g) | 4.58 | 8.84 | 10.98 | 7.63 | 13.69 | 17.54 |
| | k ₂ (g/mg.min) | 0.067 | 0.011 | 0.012 | 0.032 | 0.015 | 0.007 |
| | R ² | 0.999 | 0.997 | 0.997 | 0.999 | 0.999 | 0.998 |
| Elovich | α (mg/g.min) | 10.430 | 0.654 | 0.357 | 6.875 | 0.149 | 0.011 |
| | β (g/mg) | 2.475 | 0.834 | 0.778 | 1.562 | 0.757 | 0.523 |
| | R ² | 0.946 | 0.964 | 0.957 | 0.982 | 0.963 | 0.978 |
| Diffusion intraparticulaire | ki ₁ (mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}) | 0.332 | 0.387 | 0.582 | 0.379 | 0.678 | 0.831 |
| | C ₁ (mg/g) | 2.387 | 3.835 | 5.183 | 4.535 | 7.562 | 8.746 |
| | R ² | 0.993 | 0.997 | 0.948 | 0.959 | 0.939 | 0.967 |
| | Ki ₂ (mg.g ⁻¹ min ^{-1/2}) | 0.049 | 0.279 | 0.315 | 0.125 | 0.098 | 0.394 |
| | C ₂ (mg/g) | 3.901 | 5.021 | 6.788 | 5.966 | 11.96 | 11.88 |
| | R ² | 0.750 | 0.874 | 0.819 | 0.841 | 0.851 | 0.908 |

VI.4 MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude des isothermes d'adsorption à l'équilibre est très importante pour la compréhension du mécanisme du processus de l'adsorption (Akar et Divriklioglu, 2010). L'analyse de l'isotherme d'adsorption est utilisée pour décrire l'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface adsorbante (Crini et *al.*, 2008; Daneshvar et *al.*, 2014). Elle permet aussi de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbant dans des conditions déterminées (Bharathi et Ramesh, 2013). Plusieurs modèles qui permettent de modéliser les isothermes sont présentés dans la littérature. Dans cette étude, les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich (D-R) ont été testés pour analyser les données expérimentales obtenues à l'équilibre pour l'adsorption du RC par la poudre des FF, FPa, FPi et FO.

VI.4.1 Formes linéaires des modèles d'adsorption utilisés

VI.4.1.1 Modèle de Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (\text{VI.5})$$

Les valeurs de q_{\max} et b sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $C_e/q_e = f(C_e)$.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par le paramètre d'équilibre R_L , qui est une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (Weber et Chakravorti 1974). Ce facteur est calculé suivant l'équation:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (\text{VI.6})$$

Selon les valeurs de R_L , le procédé d'adsorption est non favorable ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

VI.4.1.2 Modèle de Freundlich

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{VI.7})$$

Les constantes K_F et $1/n$ du modèle peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $\ln q_e = f(\ln C_e)$.

Une valeur de K_F élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important. Une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable (Li et al., 2016).

VI.4.1.3 Modèle de Temkin

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{VI.8})$$

avec: $B_T = \frac{RT}{b}$

Les valeurs de B_T et K_T sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $q_e = f(\ln C_e)$.

VI.4.1.4 Modèle de Dubinnin – Radushkevich (D-R)

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{VI.9})$$

Où

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{VI.10})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{VI.11})$$

E : énergie d'adsorption (kJ/mol).

L'énergie d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ses propriétés (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007) :

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme d'adsorption,
- $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: la chimisorption domine le mécanisme d'adsorption. (Rudzinski et Plazinski, 2007).

Les valeurs de q_{mDR} et E sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$.

Les isothermes d'adsorption, obtenues dans les conditions optimales d'adsorption en faisant varier la concentration du colorant de 30 à 300 mg/L, sont représentées sur la figure VI.23.

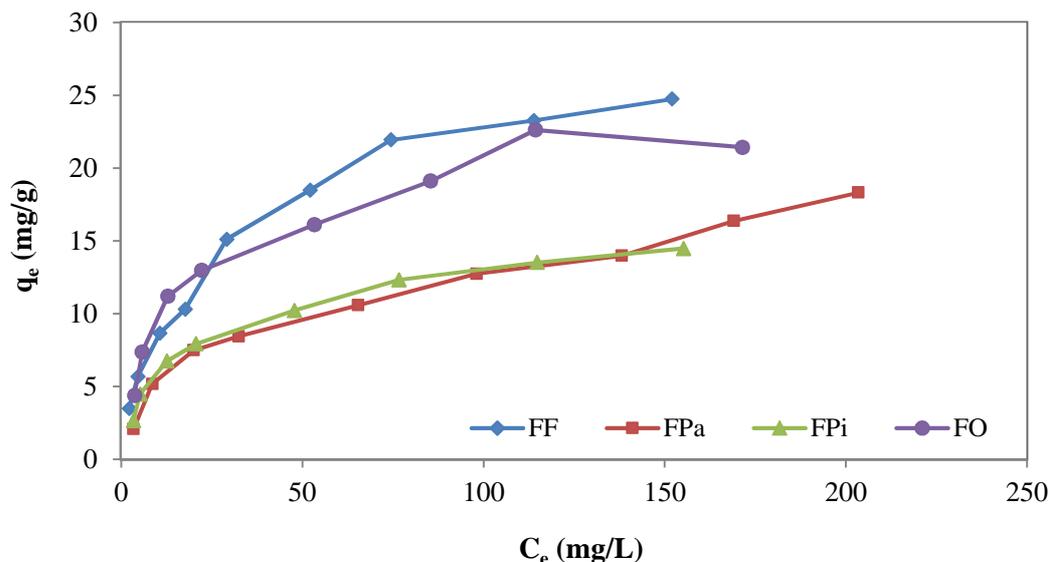


Figure VI.23 : Isothermes d'adsorption du RC sur les biosorbants (FF: pHi =6, D=8 g/L, FPa: pHi =4, D=8 g/L, FPi: pHi =4, D=10 g/L et FO: pHi =6, D=6 g/L) à 25°C et $t_c=90$ min.

Les résultats montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente progressivement avec la concentration initiale du colorant jusqu'à atteindre l'équilibre. Le profil de ces isothermes correspond à celui de l'isotherme de type I. Ce type d'isotherme est également observé dans d'autres études (Vieira et *al.*, 2012; Mane et Babu, 2013).

Les graphes des transformées linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinnin – Radushkevich (D-R) sont représentés, respectivement, par les figures VI.24, VI.25, VI.26 et VI.27.

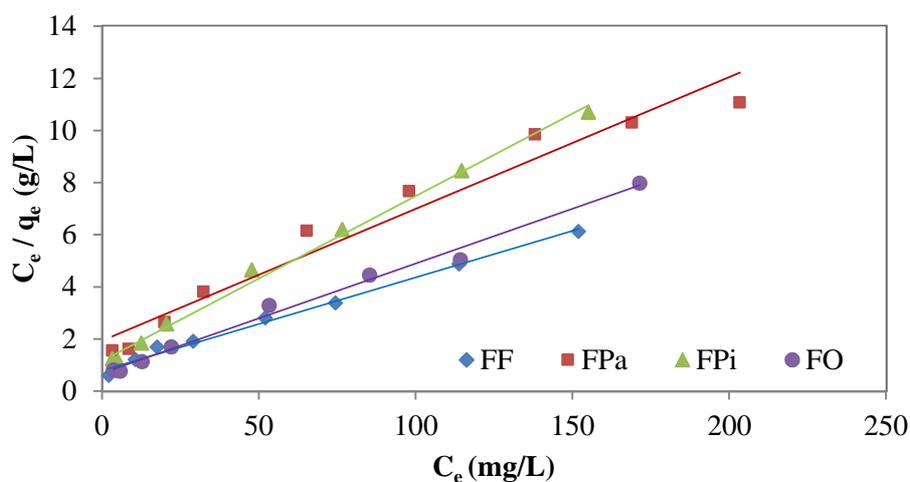


Figure VI.24: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Langmuir

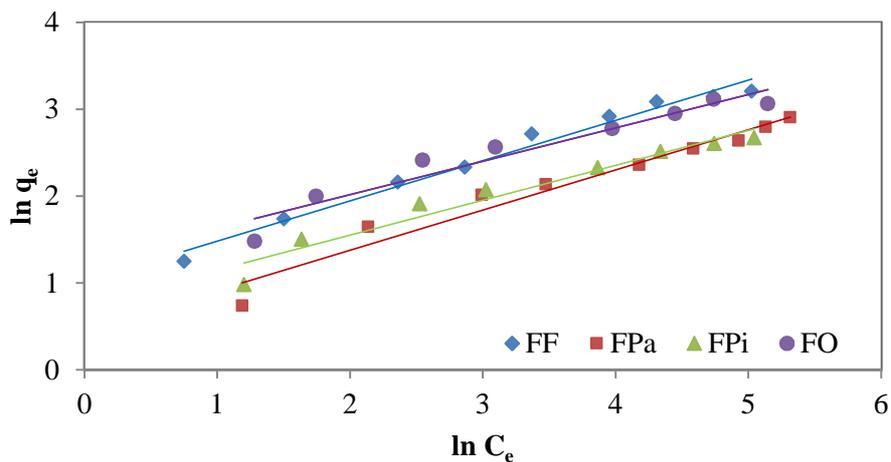


Figure VI.25: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Freundlich

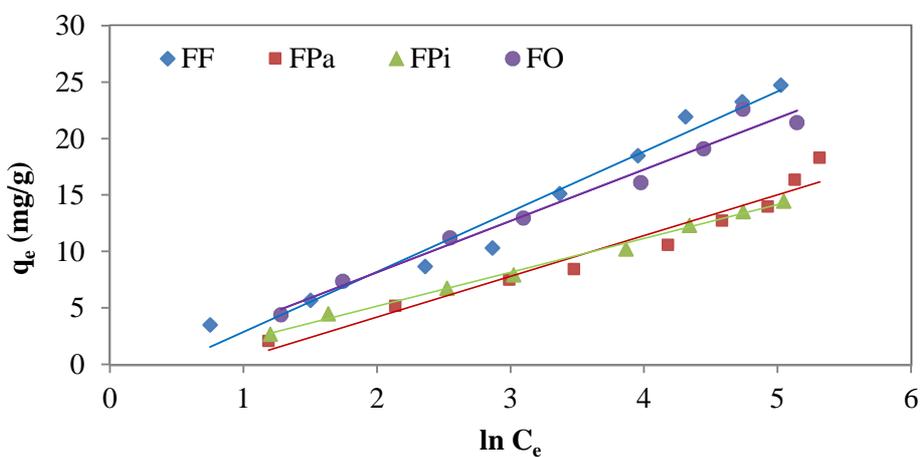


Figure VI.26: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Temkin

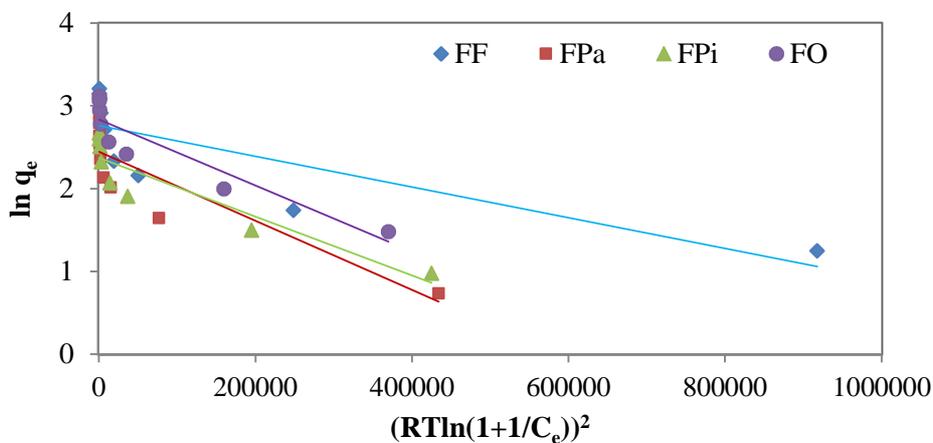


Figure VI.27: Isothermes d'adsorption du rouge Congo selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

VI.4.2 Analyse des isothermes d'adsorption

Les valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle pour les quatre biosorbants et des coefficients de détermination (R^2) sont consignées dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3: Paramètres des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les biosorbants

| Isothermes | Paramètres | Adsorbants | | | |
|-----------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | FF | FPa | FPI | FO |
| Langmuir | R_L | 0.418-0.067 | 0.505-0.092 | 0.380-0.057 | 0.357-0.052 |
| | b (L/mg) | 0.046 | 0.032 | 0.054 | 0.059 |
| | $q_{max(cal)}$ (mg/g) | 27.77 | 17.85 | 15.87 | 23.80 |
| | R^2 | 0.986 | 0.974 | 0.994 | 0.990 |
| Freundlich | k_F (L/mg) | 2.640 | 2.418 | 2.108 | 3.497 |
| | 1/n | 0.485 | 0.363 | 0.402 | 0.384 |
| | R^2 | 0.987 | 0.991 | 0.951 | 0.932 |
| Temkin | B_T (kJ/mol) | 5.269 | 3.348 | 2.998 | 4.555 |
| | K_T (L/mg) | 0.642 | 0.493 | 0.758 | 0.812 |
| | R^2 | 0.962 | 0.970 | 0.995 | 0.977 |
| Dubinin-Radushkevich | q_s | 14.761 | 10.761 | 10.718 | 17.047 |
| | β | 0.000002 | 0.000004 | 0.000004 | 0.000004 |
| | E (kJ/mol) | 0.50 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| | R^2 | 0.683 | 0.809 | 0.841 | 0.852 |

Les valeurs des coefficients de détermination obtenues sont relativement élevées pour l'ajustement des données expérimentales par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Le modèle de Freundlich semble mieux décrire le processus d'adsorption du colorant par la poudre des FF ($R^2 = 0.987$) et FPa ($R^2 = 0.991$), suggérant une adsorption sur une surface de sites d'adsorption énergétiquement différents (Annadurai et al., 2002; Ahmad et Kumar., 2010). L'ajustement des données expérimentales de l'adsorption par les FO et les FPI suit convenablement, respectivement, le modèle de Langmuir ($R^2 = 0.991$) et celui de Temkin ($R^2 = 0.995$). Toutefois, l'ajustement des données expérimentales par les modèles de Langmuir et

Freundlich présentent des valeurs élevées et très voisines de R^2 (0.986 et 0.987) pour l'adsorption du colorant par les FF. Ceci indique que le processus global de biosorption sur la surface des adsorbants est un processus complexe impliquant plusieurs mécanismes (Bhattacharyya et Sharma, 2004). Il en est de même pour la biosorption du colorant par les FPi, où l'ajustement des données par le modèle de Langmuir est comparable à celui de Temkin.

Les capacités d'adsorption (q_{max}) de chaque adsorbant, déterminées à partir de l'équation de Langmuir, sont données dans le tableau VI.3. Les résultats montrent que la poudre des FF présente la capacité d'adsorption la plus élevée (27.77 mg/g) suivie de celles des FO (23.81), des FPa (17.86 mg/g) et des FPi (15.85 mg/g). Ces capacités sont du même ordre de grandeur que les capacités d'adsorption du colorant par certains biosorbants données dans la littérature (Tableau VI.5).

Par ailleurs, les valeurs de R_L , données dans le tableau VI.4, sont comprises entre 0 et 1 pour l'adsorption des quatre biosorbants, indiquant que le processus d'adsorption est favorable pour l'élimination du colorant RC en solution aqueuse (Panda et al., 2009; Pathania et al., 2016). D'autre part, les valeurs du paramètre de Freundlich, $1/n$, présentées dans le Tableau VI.3 sont comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du RC sur les quatre adsorbants est favorable (Ahmad et Kumar, 2010; Munagapati et al., 2018).

Pour le modèle de Dubinin-Raduskevich, les énergies d'adsorptions (E) du RC sur les quatre biosorbants sont toutes inférieures à 8.00 kJ/ mol, suggérant ainsi que le processus d'adsorption de ce colorant sur la poudre des FF, FPa, FPi et FO est de nature physique.

Tableau VI.4: Valeurs de R_L pour les quatre biosorbants

| C_0 (mg/L) | R_L | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 30 | 50 | 80 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| FF | 0.418 | 0.301 | 0.212 | 0.177 | 0.125 | 0.097 | 0.079 | 0.067 |
| FPa | 0.505 | 0.379 | 0.276 | 0.234 | 0.169 | 0.132 | 0.109 | 0.092 |
| FPi | 0.380 | 0.269 | 0.187 | 0.155 | 0.109 | 0.084 | 0.068 | 0.057 |
| FO | 0.357 | 0.250 | 0.172 | 0.143 | 0.101 | 0.077 | 0.062 | 0.052 |

Tableau VI.5: Capacités d'adsorption du RC sur différents biosorbants

| Adsorbants | q _{max} (mg/g) | Références |
|--|-------------------------|------------------------------|
| Racines de la plante Eichhornia crassipes | 14.49 | (Roy et Mondal., 2017) |
| Feuilles de Glossogyne tenuifolia | 37.04 | (Yang et Hang., 2018) |
| Noyaux de dattes | 42.35 | (EL Messaoudi et al., 2017) |
| Tige d'ananas | 11.97 | (Chan et al., 2016) |
| Graines de jujube | 55.56 | (Reddy et al., 2012) |
| Noyaux d'abricot | 23.42 | (Abbas et Trari, 2015) |
| Déchets de thé | 32.25 | (Foroughi-dahr et al., 2015) |
| Coquilles de noix de cajou | 5.18 | (Kumar et al., 2010) |
| Son de blé | 22.73 | (Wang et Chen., 2009) |
| Son de riz | 14.63 | (Wang et Chen., 2009) |
| Poudre de bâton de jute | 35.70 | (Panda et al., 2009) |
| Feuilles de figuier | 27.77 | Cette étude |
| Feuilles de palmier | 17.85 | Cette étude |
| Feuilles de pin d'Alep | 15.85 | Cette étude |
| Feuilles d'olivier | 23.80 | Cette étude |

VI.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

VI.5.1 Caractérisation thermique de l'adsorption

En vue d'évaluer la faisabilité, la spontanéité et la nature du processus d'adsorption du colorant RC sur les quatre biosorbants, les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) ont été évalués.

En combinant les équations (II.9) et (II.10), on obtient :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{VI.12})$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminées, respectivement, à partir de la pente et de l'intersection du graphe $\ln K_c = f(1/T)$ donné par la Figure VI.28. Les valeurs de ΔG° sont

déduites ensuite en utilisant l'équation (VI.12). Les valeurs de K_C , ΔG° , ΔH° et ΔS° sont regroupés dans le tableau VI.6.

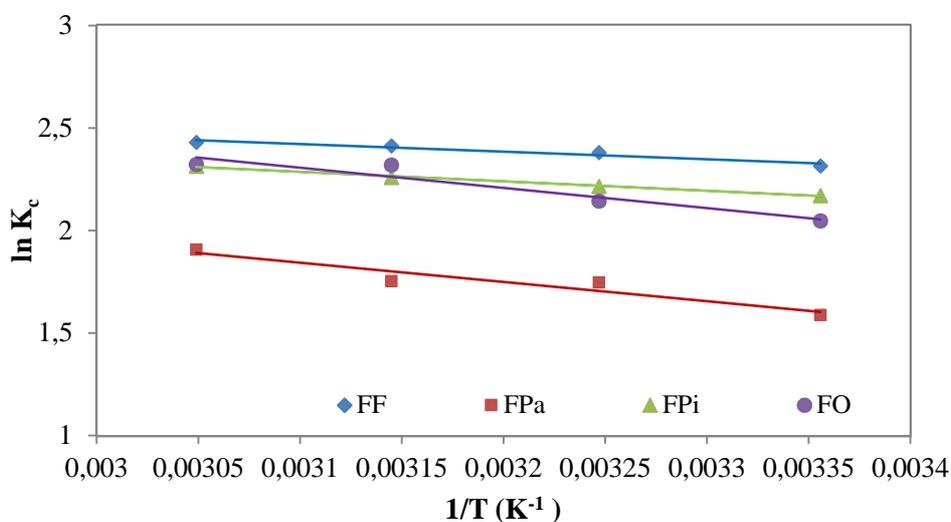


Figure VI.28: $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RC sur les biosorbants

Les valeurs positives de ΔH° pour chaque adsorbant indiquent que le processus d'adsorption du colorant est de nature endothermique (Ahmad et Kumar., 2010; Ofomaga et Ho., 2008). Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) pour les différentes températures indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption du RC sur la poudre des quatre biosorbants. Ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la température de la solution indiquant que l'adsorption du colorant est favorisée à des températures élevées (Su et *al.*, 2014; Germici et *al.*, 2019).

Les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) reflètent la bonne affinité des quatre biosorbants étudiés pour le colorant RC. Elles indiquent aussi que l'adsorption du RC sur ces biosorbants est accompagnée d'un désordre élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat (Sivarama et *al.*, 2015; Vieira et *al.*, 2012).

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'adsorption de CR sur les déchets de thé (Fouroughi-Dahre et *al.*, 2015), les graines de palmier (Pathania et *al.*, 2016) et les graines de jujube (Reddy et *al.*, 2012).

Tableau VI.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant RC sur les adsorbants (FF, FPa, FPi et FO)

| Adsorbants | ΔG° (kJ/mol) | | | | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (J/mol.K) | E_a (kJ/mol) |
|------------|---------------------------|-------|-------|-------|---------------------------|----------------------------|----------------|
| | 298 K | 308 K | 318 K | 328 K | | | |
| FF | - 5.73 | -6.09 | -6.38 | -6.62 | 3.07 | 29.66 | 16.06 |
| FPa | -3.93 | -4.47 | -4.63 | -5.20 | 7.82 | 39.56 | 4.77 |
| FPi | -5.38 | -5.67 | -5.97 | -6.31 | 3.82 | 30.86 | 23.37 |
| FO | -5.07 | -5.49 | -6.13 | -6.33 | 8.18 | 44.55 | 15.79 |

VI.5.2 Energie d'activation de l'adsorption

L'énergie d'activation (E_a) du processus d'adsorption du colorant RC sur les quatre biosorbants est déterminée à partir de la forme linéaire de l'équation d'Arrhenius (Equation: II.11).

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{VI.13}$$

Les valeurs de E_a sont calculées à partir de la pente, du graphe $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ illustré par la figure VI.29. La valeur de l'énergie d'activation, nous renseigne sur le type d'adsorption (chimique ou physique). Les faibles énergies d'activation (5-40 kJ/ mol) sont caractéristiques d'une adsorption de type physique, tandis que les énergies d'activation plus élevées (40-800 kJ/mol) suggèrent une adsorption chimique (Özcanet *al.*, 2006). Les résultats obtenus mentionnés dans le tableau VI.6, indiquent que le processus d'adsorption du RC sur les quatre biosorbants (FF, FPa, FPi et FO) est de nature physique. (Munagapati et Kim, 2016; Vieira et *al.*, 2012; Ahmed et Kumar, 2010).

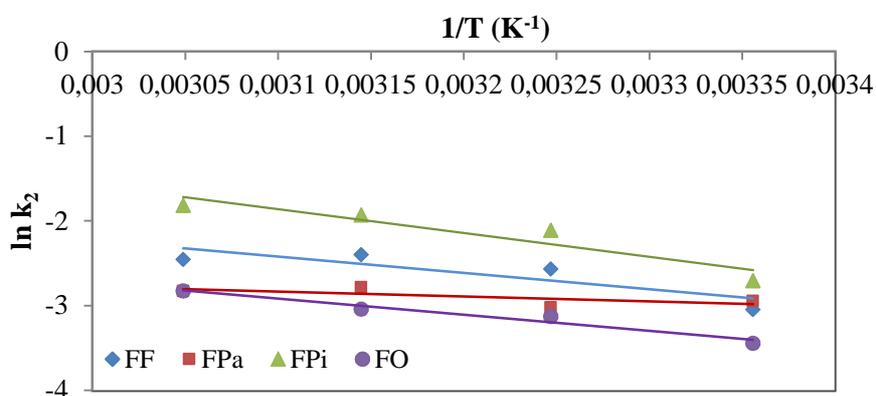


Figure.VI.29: $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RC sur les biosorbants

VII.1 CONCEPTION DE LA METHODE TAGUCHI

La méthode Taguchi a été utilisée pour évaluer l'effet de différents paramètres opératoires tels que le pH initial de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact et le type d'adsorbant sur le rendement d'élimination des deux colorants anioniques: rouge du Congo (RC) et noir Eriochrome T (NET).

Dans cette méthode, l'optimisation veut dire la détermination des meilleurs niveaux de facteurs contrôlables, c'est à dire, ceux qui maximisent les rapports Signal-bruit (S/B), et par conséquent, le rendement d'élimination. (Savari et *al.*, 2015).

VII.2 ANALYSE GLOBALE DES RESULTATS

Les paramètres et leurs niveaux pour la présente étude sont choisis, en se basant sur les résultats obtenus de l'étude paramétrique, et sont présentés sur tableau VII.1.

Tableau VII.1: Paramètres et leurs niveaux dans la conception expérimentale de l'adsorption du RC et du NET par les trois biosorbants

| Paramètres | Symboles | Niveaux | | |
|---|-----------------|---------|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 |
| pH initial | pH _i | 4 | 7 | 10 |
| Dose de l'adsorbant (g/L) | m | 2 | 6 | 10 |
| Concentration initiale en colorant (mg/L) | C _i | 50 | 150 | 250 |
| Temps de contact (min) | t _c | 5 | 45 | 85 |
| Adsorbant | A | FPa | FPi | FO |

La matrice orthogonale L₁₈ (3⁵) a été choisie pour étudier l'effet des cinq paramètres à trois niveaux chacun pour l'adsorption en phase aqueuse des deux colorants (tableaux VII.2 et VII.3). Le nombre d'expériences (lignes du tableau) à réaliser est égale 18. Chaque expérience est répétée trois fois dans les mêmes conditions, ce qui donne un totale de 54 expériences pour chaque colorant.

Les paramètres contrôlables en valeurs codées, les résultats obtenus du rendement d'élimination du RC et du NET sur la poudre des trois biosorbants (FPa, FPi et FO) et les valeurs calculées du rapport (S/B) selon l'équation (III.3) sont présentés dans les tableaux VII.2 et VII.3. Dans les conditions expérimentales examinées, de larges variations du rendement moyen d'adsorption (R_m) sont observées pour l'élimination en phase aqueuse des 2 colorants étudiés. La grande variation et la valeur maximale de R_m sont obtenues avec le

colorant RC. En effet, pour l'élimination du RC, R_m varie de 23.19 à 88.49%, ce qui correspond à une variation du rapport (S/B), respectivement, allant de 27.27 à 38.94. Les valeurs limites du rendement d'élimination du colorant NET dans les mêmes conditions sont 28.35 à 75.55%. Les valeurs correspondantes du rapport (S/B) sont, respectivement, 29.05 à 37.56.

Tableau VII.2: Résultats expérimentaux et valeurs du rapport S/B pour l'élimination du RC

| Essai | Paramètres | | | | | Rendement (%) | | | | S/B |
|-------|----------------------------|---|----------------|----------------|---|----------------|----------------|----------------|------------------|-------|
| | <i>(en valeurs codées)</i> | | | | | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R _{moy} | |
| | pH _i | m | C _i | t _e | A | | | | | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 43.01 | 43.34 | 42.93 | 43.09 | 32.69 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 44.91 | 46.30 | 46.02 | 45.74 | 33.20 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 42.17 | 40.91 | 39.24 | 40.77 | 32.20 |
| 4 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 46.86 | 45.68 | 45.04 | 45.86 | 33.23 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 56.77 | 57.25 | 57.01 | 57.01 | 35.12 |
| 6 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 35.60 | 33.22 | 35.60 | 34.81 | 30.82 |
| 7 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 32.68 | 30.37 | 30.96 | 31.34 | 29.91 |
| 8 | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 | 31.18 | 31.39 | 32.97 | 31.85 | 30.05 |
| 9 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 | 84.09 | 84.03 | 84.31 | 84.15 | 38.50 |
| 10 | 1 | 1 | 3 | 3 | 2 | 22.15 | 22.59 | 24.84 | 23.19 | 27.27 |
| 11 | 1 | 2 | 1 | 1 | 3 | 63.20 | 66.74 | 61.10 | 63.68 | 36.06 |
| 12 | 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | 46.88 | 47.25 | 48.61 | 47.58 | 33.55 |
| 13 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 30.79 | 31.11 | 30.96 | 30.95 | 29.81 |
| 14 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 30.21 | 29.71 | 28.19 | 29.37 | 29.35 |
| 15 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 88.06 | 88.73 | 88.67 | 88.49 | 38.94 |
| 16 | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 24.48 | 23.92 | 25.52 | 24.64 | 27.82 |
| 17 | 3 | 2 | 1 | 3 | 1 | 63.60 | 63.34 | 62.87 | 63.27 | 36.02 |
| 18 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 49.70 | 47.35 | 48.61 | 48.56 | 33.72 |

Tableau VII.3: Résultats expérimentaux et valeurs du rapport S/B pour l'élimination du NET

| Essai | Paramètres (en valeurs codées) | | | | | Rendement (%) | | | | S/B |
|-------|-----------------------------------|---|----|----|---|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | pHi | m | Ci | tc | A | R1 | R2 | R3 | Rmoy | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 51.48 | 49.56 | 48.74 | 49.93 | 33.96 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 58.98 | 60.13 | 59.62 | 59.58 | 35.50 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 36.10 | 62.52 | 61.53 | 62.38 | 35.90 |
| 4 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 42.46 | 42.38 | 41.43 | 42.09 | 32.48 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 55.89 | 54.16 | 55.46 | 54.62 | 34.83 |
| 6 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 38.75 | 39.45 | 39.93 | 39.38 | 31.90 |
| 7 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 29.28 | 30.37 | 29.01 | 29.55 | 29.40 |
| 8 | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 | 47.52 | 47.32 | 46.49 | 47.11 | 33.46 |
| 9 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 | 58.92 | 57.43 | 57.86 | 58.07 | 35.27 |
| 10 | 1 | 1 | 3 | 3 | 2 | 49.15 | 53.15 | 50.17 | 50.82 | 34.10 |
| 11 | 1 | 2 | 1 | 1 | 3 | 56.30 | 57.09 | 56.40 | 56.60 | 35.05 |
| 12 | 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | 62.64 | 63.09 | 62.77 | 62.83 | 35.96 |
| 13 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 36.29 | 36.93 | 36.26 | 36.49 | 31.24 |
| 14 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 39.58 | 38.97 | 39.42 | 39.32 | 31.89 |
| 15 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 75.02 | 75.60 | 76.02 | 75.55 | 37.56 |
| 16 | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 28.03 | 28.38 | 28.64 | 28.35 | 29.05 |
| 17 | 3 | 2 | 1 | 3 | 1 | 43.99 | 43.82 | 43.90 | 43.90 | 32.85 |
| 18 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 38.64 | 37.52 | 36.50 | 37.55 | 31.48 |

VII.3 ANALYSE DES RESULTATS DU RAPPORT S/B

Pour déterminer la combinaison optimale des paramètres de la matrice orthogonale, il faut optimiser pour chaque colorant étudié, la caractéristique de qualité, qui est le rapport signal/bruit. Le niveau optimal de chaque paramètre et celui pour lequel la valeur moyenne des rapports (S/B) , notée $(S/B)_m$, est la plus élevée. Pour un niveau donné, l'expression de la valeur moyenne du rapport S/B est donnée par la relation :

$$(S/B)_m = \frac{\sum_{i=1}^k (S/B)_i}{k} \quad (\text{VII. 1})$$

avec

k : nombre de valeurs du rapport (S/B) du niveau du paramètre. Pour une table orthogonale L_{18} , la valeur de k est égale à 6.

Les valeurs du rapport signal/bruit moyen pour chaque niveau des paramètres sont données dans les tableaux VII.4 et VII.5. Selon la caractéristique de qualité, Le niveau optimal de chaque paramètre et celui pour lequel la valeur moyenne des rapports (S/B), notée $(S/B)_m$, est la plus élevée. Ainsi, la combinaison optimale des paramètres qui maximisent l'élimination du RC et du NET en solution aqueuse est: solution de pH initial: au niveau 2 (7.0) pour le RC et au niveau 1 (4.0) pour le NET, dose d'adsorbant au niveau 3 (10 g/L), concentration initiale du colorant au niveau 1 (50 mg/L), temps de contact au niveau 3 (85 min) et poudre des feuilles d'olivier comme type d'adsorbant au niveau 3, pour les deux colorants. Les combinaisons optimales sont : pH_i2 m₃ C_i1 t_c3 A₃ pour le colorant RC et pH_i1 m₃ C_i1 t_c3 A₃ pour le colorant NET.

L'effet d'un paramètre, noté $\Delta(S/B)_m$, est défini comme étant la valeur absolue de la différence entre la moyenne des rapports (S/B) de deux niveaux i et j du paramètre. Il est donné par la relation suivante:

$$\Delta(S/B)_m = \left| \left[(S/B)_m \right]_j - \left[(S/B)_m \right]_i \right| \quad (\text{VII.2})$$

Le paramètre dont la valeur absolue de $\Delta(S/B)_m$ est la plus élevée présente l'effet le plus significatif sur l'élimination du colorant en solution aqueuse. Le classement par ordre décroissant de $\Delta(S/B)_m$, est : $C_i > m > A > t_c > pH_i$ et $pH_i > m > C_i > t_c > A$ pour l'adsorption, respectivement, du RC et du NET.

Notons qu'une valeur positive de la différence $[(S/B)_{\max} - (S/B)_{\min}]$ suggère un effet positif du paramètre sur l'adsorption du colorant dans les conditions expérimentales examinées. Une augmentation de ce paramètre favoriserait l'élimination du colorant en solution aqueuse. Par contre, une valeur négative de cette différence indique un effet négatif du paramètre sur l'adsorption du colorant. Ainsi, une augmentation de la dose et du temps de contact, favoriserait l'élimination des deux colorants en solution aqueuse par la poudre des FO.

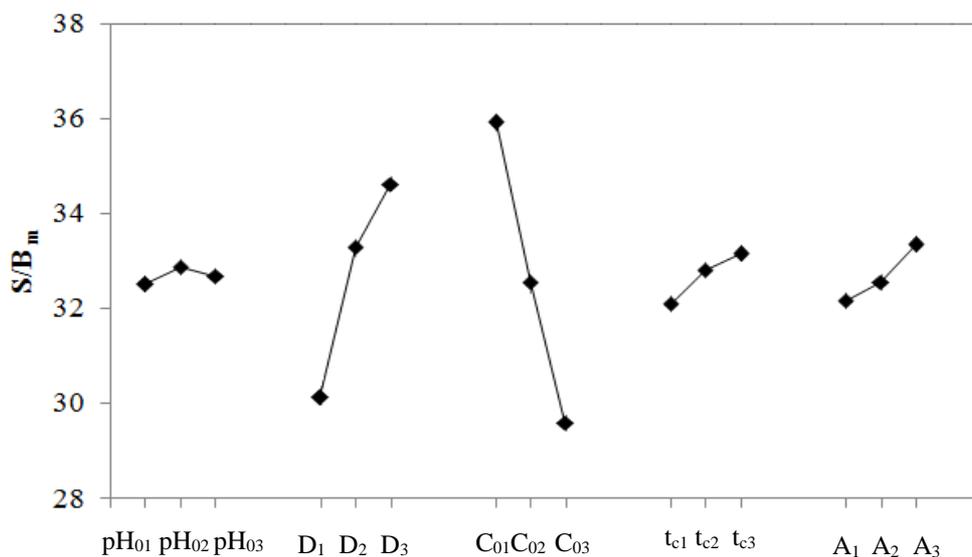
Les effets des paramètres sur le rapport $(S/B)_m$ du processus d'adsorption des deux colorants sont représentés par les Figures VII.1 et VII.2.

Tableau VII.4: Valeurs de $(S/B)_m$ et effets des paramètres pour l'adsorption du RC

| Paramètres | Valeurs de $(S/B)_m$ | | | $(S/B)_{max} - (S/B)_{mini}$ | Rang |
|-----------------|----------------------|----------|----------|------------------------------|------|
| | Niveau 1 | Niveau 2 | Niveau 3 | | |
| pH _i | 32.50 | 32.88 | 32.67 | 0.38 | 5 |
| m | 30.12 | 33.30 | 34.62 | 4.50 | 2 |
| C _i | 35.91 | 32.55 | 29.59 | - 6.32 | 1 |
| t _c | 32.09 | 32.80 | 33.15 | 1.06 | 4 |
| A | 32.16 | 32.55 | 33.34 | 1.18 | 3 |

Tableau VII.5: Valeurs de $(S/B)_m$ et effets des paramètres pour l'adsorption du ENT

| Paramètres | Valeurs de $(S/B)_m$ | | | $(S/B)_{max} - (S/B)_{mini}$ | Rang |
|-----------------|----------------------|----------|----------|------------------------------|------|
| | Niveau 1 | Niveau 2 | Niveau 3 | | |
| pH _i | 35.08 | 33.32 | 31.92 | - 3.16 | 1 |
| m | 31.70 | 33.93 | 34.68 | 2.98 | 2 |
| C _i | 34.53 | 33.07 | 32.71 | - 1.82 | 3 |
| t _c | 32.28 | 34.00 | 34.03 | 1.75 | 4 |
| A | 33.23 | 33.45 | 33.63 | 0.40 | 5 |

**Figure VII.1 :** Effet des niveaux des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du colorant RC.

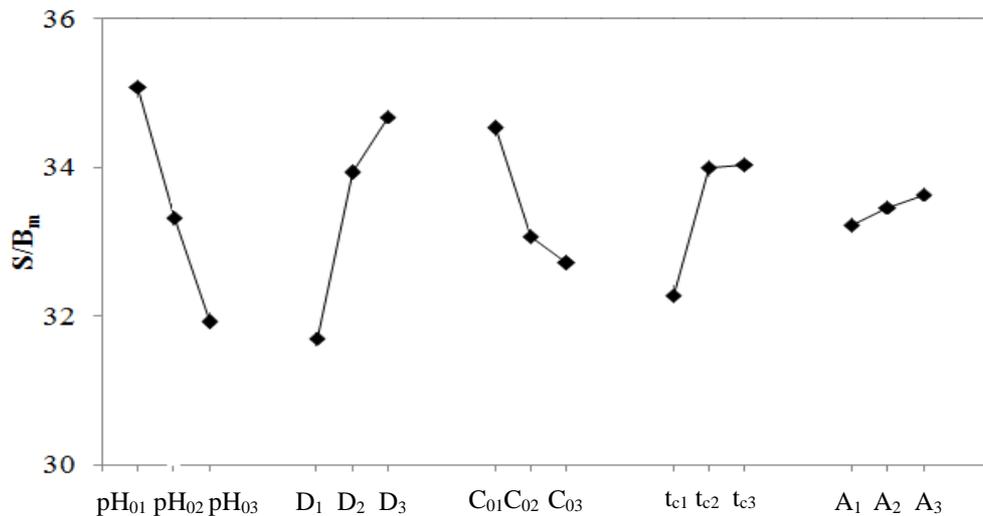


Figure VII.2 : Effet des niveaux des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du colorant NET.

VII.4 ANALYSE DE VARIANCE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de procéder à une analyse plus systématique de l'importance relative de chaque facteur sur le processus d'adsorption, une analyse de variance (ANOVA) a été appliquée aux données expérimentales. Les tableaux VII.6 et VII.7 présentent les analyses de variance des résultats expérimentaux de l'adsorption, respectivement, du RC et du NET, avec un niveau de confiance de 95 %. Statistiquement, il existe un outil appelé test-F (ou F-ratio), du nom de Fisher, qui est utilisé pour voir quels sont les paramètres qui ont un effet significatif sur la caractéristique de qualité du processus, et par conséquent de déterminer l'importance de chaque paramètre. Un paramètre est considéré comme significatif sur la réponse si la valeur de son F-ratio est supérieure à la valeur critique donnée par la table de Fisher. La valeur de F-ratio est calculée suivant la relation donnée dans le tableau (III.3).

Les résultats obtenus pour le colorant RC montrent que la concentration initiale du colorant et la dose de l'adsorbant avec des F-ratio, respectivement, de 216.84 et 115.90 sont les paramètres qui influencent le plus l'adsorption de ce colorant. Les valeurs de F-ratio de ces 2 paramètres dépassent très largement la valeur critique donnée par la table de Fisher (4.74). Ils sont suivis par le type d'adsorbant (7.90) et le temps de (6.35) dont l'influence sur l'élimination du colorant est beaucoup moins importante. Le pH initial de la solution avec un F-ratio de 0.79 ne semble pas affecter le processus d'adsorption du RC en solution aqueuse. Ces résultats sont en accord avec ceux des études antérieures portant sur l'élimination du rouge

Congo en milieu aqueux par les déchets du thé (Foroughi-Dahr et *al.*, 2015) et les graines de jujube (Reddy et *al.*, 2012).

L'adsorption en solution aqueuse du NET est influencée par le pH initial de la solution et la dose de l'adsorbant, puisque les valeurs du ratio-F, respectivement, 10.40 et 9.93, sont supérieures à la valeur critique donnée par la table de Fisher (4.74) pour un risque de 5%. Alors que le temps de contact, la concentration initiale du colorant et le type d'adsorbant, avec des valeurs ratio-F, respectivement, de 4.16, 3.83 et 0.17 ne semblent pas affecter l'adsorption de ce colorant. Toutefois, la concentration initiale du colorant et le type d'adsorbant, avec des valeurs de F-ratio très proches de la valeur critique, affectent l'élimination du colorant avec un risque de 10 %.

Les pourcentages de contribution des paramètres sur le processus d'adsorption sont donnés par les tableaux VII.6 et VII.7, et représentés par la figure VII.3. Pour l'adsorption du RC, la concentration initiale du colorant et la dose de l'adsorbant sont les paramètres qui contribuent le plus à l'élimination de ce colorant. Ils comptabilisent à eux seuls près de 94% du processus d'élimination du colorant. Pour l'adsorption du colorant NET, les principaux contributeurs sont le pH initial de la solution (32.51 %) et la dose de l'adsorbant (31.02 %). Ils sont suivis par le temps de contact (13.02 %), la concentration initiale du colorant (11.97 %) et le type d'adsorbant (0.53 %). Dans les 2 cas, les résultats montrent clairement que l'adsorbant avec 2.5% de contribution pour l'adsorption du RC et 0.53 % pour celle du NET ne semble pas affecter l'élimination en phase aqueuse de ces colorants dans les conditions expérimentales étudiées. Ceci peut s'expliquer probablement par la nature identique de ces adsorbants. Ces résultats montrent aussi que le pH_i de la solution a plus d'effet sur l'adsorption en phase aqueuse du NET que sur celle du RC.

Chen et *al.*, (2014) ont étudié l'effet de quatre paramètres (pH_i , temps de contact, dose de biosorbant et concentration initiale de colorant) sur la biosorption du colorant vert de malachite par *Pleurotus ostreatus* en utilisant la table de Taguchi L_9 (3^4). Les auteurs ont constaté que le processus de biosorption n'était pas affecté par le temps de contact et le pH du milieu dans les conditions expérimentales de l'étude.

Tableau VII.6: Analyse de la variance pour l'adsorption du RC

| Source | ddl | SC | Va | F-ratio | Contribution (%) |
|-----------------|-----|----------|---------|-----------|------------------|
| pH _i | 2 | 0.4378 | 0.2189 | 0.7911 | 0.23 |
| m | 2 | 64.1406 | 32.0703 | 115.9028* | 32.99 |
| C _i | 2 | 120.0009 | 60.0005 | 216.8432* | 61.72 |
| t _c | 2 | 3.5186 | 1.7593 | 6.3582* | 1.81 |
| A | 2 | 4.3721 | 2.1861 | 7.9006* | 2.25 |
| Erreur | 7 | 1.9368 | 0.2767 | | 1.0 |
| Total | 17 | 194.4068 | | | 100.00 |

F (0.05,2,7) = 4.74; *significatif à 95%

Tableau VII.7: Analyse de la variance pour l'adsorption du NET

| Source | ddl | SC | Va | F-ratio | Contribution (%) |
|-----------------|-----|---------|---------|----------|------------------|
| pH _i | 2 | 30.0758 | 15.0379 | 10.4083* | 32.51 |
| m | 2 | 28.7031 | 14.3515 | 9.9332* | 31.02 |
| C _i | 2 | 11.0794 | 5.5397 | 3.8342** | 11.97 |
| t _c | 2 | 12.0453 | 6.0226 | 4.1685** | 13.02 |
| A | 2 | 0.4929 | 0.2464 | 0.1705 | 0.53 |
| Erreur | 7 | 10.1135 | 1.4447 | | 10.93 |
| Total | 17 | 92.5104 | | | 100.00 |

F (0.05,2,7) = 4.74; * significatif à un risque de 5% ; ** significatif à un risque de 10%

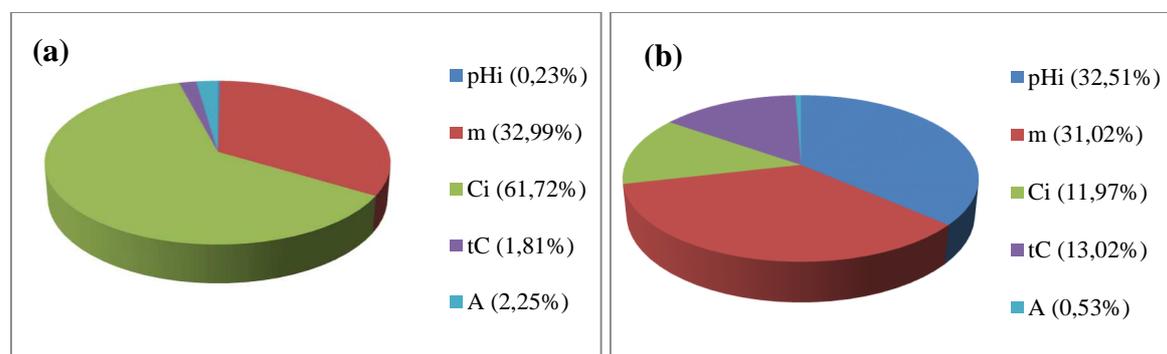


Figure VII.3 : Pourcentages de contribution des paramètres d'adsorption sur les différents biosorbants : (a) RC ; (b) NET.

VII.5 EQUATIONS DE PREDICTION ET EXPERIENCES DE CONFIRMATION

L'étape finale de la méthode Taguchi consiste à prédire et vérifier la caractéristique de qualité en utilisant la combinaison optimale des facteurs. Le rapport $(S/B)_{opt}$ prédit, en utilisant les combinaisons optimales des paramètres du processus d'adsorption, peut être calculé à partir de la relation suivante (phadke, 1989):

- Pour le colorant RC

$$(S/B)_{opt} = \overline{(S/B)}_{pHi2} + \overline{(S/B)}_{m3} + \overline{(S/B)}_{Ci1} + \overline{(S/B)}_{tc3} + \overline{(S/B)}_{A3} - 4\overline{(S/B)}_m \quad (VII.3)$$

- Pour le colorant NET

$$(S/B)_{opt} = \overline{(S/B)}_{pHi1} + \overline{(S/B)}_{m3} + \overline{(S/B)}_{Ci1} + \overline{(S/B)}_{tc3} + \overline{(S/B)}_{A3} - 4\overline{(S/B)}_m \quad (VII.4)$$

Connaissant $(S/B)_{opt}$, le rendement optimale, R_{opt} , prédit peut être calculé à partir de l'équation:

$$R_{opt} = \left(10^{(S/B)_{opt}/10}\right)^{1/2} \quad (VII.5)$$

Afin de confirmer les valeurs prédites, six expériences de confirmation ont été effectuées en utilisant la combinaison optimale des paramètres du processus. Les résultats sont présentés dans les tableaux VII.8 et VII.9. Les résultats indiquent une bonne concordance entre les résultats prédits et les résultats expérimentaux dans des conditions optimales. Aussi, dans les conditions expérimentales étudiées, le colorant RC semble être le mieux adsorbé sur la poudre des FO que le colorant NET.

Tableau VII.8: Expériences de confirmation de l'élimination du RC

| | Combinaison optimale des paramètres | |
|---------------------|--|--|
| | Prédiction | Expérimental |
| Niveaux | pHi ₂ m ₃ Ci ₁ tc ₃ A ₃ | pHi ₂ m ₃ Ci ₁ tc ₃ A ₃ |
| Ratio (S/B) | 39.17 | 39.22 |
| Rendement(%) | 90.93 | 91.38 |

Tableau VII.9: Expériences de confirmation de l'élimination du NET

| | Combinaison optimale des paramètres | |
|---------------------|--|--|
| | Prédiction | Expérimental |
| Niveaux | pH _{i1} m ₃ C _{i1} t _{c3} A ₃ | pH _{i1} m ₃ C _{i1} t _{c3} A ₃ |
| Ratio (S/B) | 38.17 | 37.76 |
| Rendement(%) | 81.006 | 77.28 |

VII.6 INTERVALLE DE CONFIANCE DES EXPERIENCES DE CONFIRMATION

L'intervalle de confiance est défini par une valeur maximale et une valeur minimale entre lesquelles la vraie moyenne devrait se situer à un pourcentage de confiance donné.

Par conséquent, l'intervalle de confiance prédit pour les expériences de confirmation s'écrit :

$$S/B_{(opt,cal)} - IC_{S/B} < S/B_{(opt,cal)} < S/B_{(opt,cal)} + IC_{S/B}$$

Les intervalles de confiance ($IC_{S/B}$) de l'adsorption des deux colorants (RC et NET) ont été calculés en utilisant les équations (*Cf III.9 et III.10*), et les valeurs obtenues sont les suivantes:

- Pour l'adsorption du RC, $IC_{S/B} = 0.7568$,
- Pour l'adsorption du NET, $IC_{S/B} = 1.7293$.

On obtient les intervalles:

- Pour l'adsorption du RC : $38.42 < 39.17 < 39.93$
- Pour l'adsorption du NET : $36.44 < 38.17 < 39.90$

Ces résultats montrent que la valeur expérimentale moyenne du rapport (S/B) (39.22 pour le RC et 37.76 pour le NET) déterminée dans les conditions optimales se situe bien dans l'intervalle de confiance à 95%. Cela implique que la sélection des niveaux des facteurs significatifs est appropriée pour les tests de confirmation et que les résultats expérimentaux réels sont reproductibles (Engi et *al.*, 2008).

VII.7 MODELISATION PREDICTIVE PAR ANALYSE DE REGRESSION

Des modèles de régression linéaire et de régression de puissance ont été appliqués aux résultats expérimentaux de l'adsorption du RC et du NET, afin de définir le modèle de régression le plus approprié. La qualité des modèles de régression a été évaluée à l'aide du

coefficient de détermination (R^2), qui est utilisé comme mesure de qualité de l'ajustement des modèles.

L'équation du modèle de régression linéaire est exprimée comme suit :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i x_i \quad (\text{VII.6})$$

Où Y est la réponse, x_i est la valeur du paramètre i, p est le nombre de paramètres dans le modèle, β est le coefficient de régression. Ainsi, la corrélation obtenue entre tous les paramètres du processus en valeurs codées et le pourcentage d'élimination du colorant est comme suit :

- Pour le colorant RC

$$R (\%) = 35.684 + 1.647 \times \text{pHi} + 12.108 \times m - 16.993 \times C_i + 4.041 \times t_c + 4.532 \times \text{FO} \quad (\text{VII.7})$$

- Pour le colorant NET

$$R (\%) = 44.646 - 8.134 \times \text{pHi} + 8.211 \times m - 4.898 \times C_i + 4.496 \times t_c + 2.284 \times \text{FO} \quad (\text{VII.8})$$

Les valeurs du coefficient de détermination (R^2) obtenus sont 0.9411 et 0.8088, respectivement, pour l'ajustement des résultats expérimentaux de l'adsorption du RC et du NET.

D'autre part, l'équation du modèle de régression exponentiel respecte l'équation :

$$Y = \beta_0 \times \beta_1^{x_1} \times \beta_2^{x_2} \times \dots \times \beta_p^{x_p} \quad (\text{VII.9})$$

Sa transformée en modèle linéaire s'écrit :

$$\ln(Y) = \ln(\beta_0) + x_1 \times \ln(\beta_1) + x_2 \times \ln(\beta_2) + \dots + x_p \times \ln(\beta_p) \quad (\text{VII.10})$$

Le modèle prédictif du pourcentage d'adsorption du colorant à l'aide de l'analyse de régression exponentielle est:

- Pour le colorant RC

$$R(\%) = 40.196 \times (1.010)^{\text{pHi}} \times (1.295)^m \times (0.695)^{C_i} \times (1.063)^{t_c} \times (1.071)^{\text{FO}} \quad (\text{VII.11})$$

- Pour le colorant NET

$$R(\%) = 46.309 \times (0.834)^{\text{pHi}} \times (1.187)^m \times (0.901)^{C_i} \times (1.105)^{t_c} \times (1.023)^{\text{FO}} \quad (\text{VII.12})$$

m, C_0 , t_c et FO sont les paramètres significatifs en variables codées.

Les valeurs du coefficient de R^2 obtenus sont 0.9683 et 0.8216, respectivement, pour l'ajustement des résultats expérimentaux de l'adsorption du RC et du NET.

pour le modèle exponentiel qui prédit mieux le rendement d'adsorption de l'adsorption du RC et du NET par le modèle de régression.

Pour le colorant RC, les deux modèles de régression présentent des valeurs élevées du coefficient de détermination. Cela signifie que ces modèles fournissent une excellente explication de la relation entre les variables indépendantes et la réponse. Cependant, le modèle exponentiel prédit mieux ($R^2 = 0.9683$) le rendement d'adsorption du colorant sur la poudre des FO.

L'ajustement des résultats expérimentaux de l'élimination du colorant NET par l'adsorbant donne des valeurs relativement faibles du coefficient de détermination (inférieures à 0.900). Toutefois, le modèle exponentiel prédit mieux le rendement d'adsorption pour ce colorant.

VII.8 CINETIQUES D'ADSORPTION ET MODELISATION DES ISOTHERMES DANS LES CONDITIONS OPTIMALES D'ADSORPTION

VII.8.1 Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et d'Elovich ont été utilisées pour analyser les données expérimentales d'adsorption des deux colorants dans les conditions optimales d'adsorption déterminées par la méthode Taguchi, à savoir : $pH_i=7$; $D=10$ g/L; $C_i=50$ mg/L ; $t_c=85$ min ; $T=25^\circ\text{C}$ et $A=FO$ pour le colorant RC et $pH_i=4$; $D=10$ g/L; $C_i=50$ mg/L ; $t_c=85$ min ; $T=25^\circ\text{C}$ et $A=FO$ pour le colorant NET. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues sont résumées dans le tableau VII.10. D'après les valeurs du coefficient de corrélation, la cinétique d'adsorption des deux colorants est mieux gouvernée par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Cette observation est en accord avec les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du RC par la poudre des FO, présentés dans le chapitre VI, paragraphe VI.3.2 (Analyse des résultats). D'après les valeurs des capacités d'adsorption calculées (4.61 pour RC et 3.91 mg/g pour NET) et expérimentales (4.56 pour RC et 3.84 mg/g pour le NET), le colorant rouge Congo semble avoir plus d'affinité pour la poudre des FO que le colorant NET.

Tableau VII.10: Paramètres cinétiques de l'adsorption du RC et du NET sur la poudre des feuilles d'olivier

| | $(q_e)_{exp}$ (mg/g) | Modèles et paramètres | | | | | | | | |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|--|-------|------------------------|-------------------|--------|
| | | Pseudo premier ordre | | | Pseudo second ordre | | | Elovich | | |
| | | $(q_e)_{cal}$ (mg/g) | k_1 (min^{-1}) | R^2 | $(q_e)_{cal}$ (mg/g) | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 | α (mg/g.min) | β (g/mg) | R^2 |
| RC | 4.56 | 0.93 | 0.036 | 0.980 | 4.61 | 0.133 | 0.999 | 40.962 | 3.222 | 0.9493 |
| NET | 3.84 | 1.34 | 0.063 | 0.946 | 3.91 | 0.156 | 0.999 | 30.188 | 3.649 | 0.950 |

VII.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre obtenues dans des conditions optimales d'adsorption des 2 colorants données dans le graphe précédent et déterminées par la méthode Taguchi. La concentration initiale du colorant a varié de 30 à 300 mg L⁻¹. Les valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption sont présentées sur le tableau VII.11.

Selon ces résultats, le modèle de Langmuir décrit convenablement le processus d'adsorption par la poudre des FO du RC et celui de Freundlich l'adsorption du colorant NET. Les résultats obtenus avec le colorant RC concordent avec ceux déterminés dans la modélisation des isothermes qui donnent des capacités d'adsorption très voisines, respectivement, égales à 24.51 et 23.80 mg/g. La capacité d'adsorption du colorant NET, déterminée par le modèle de Langmuir est égale à 27.77 mg/g.

Tableau VII.11: Paramètres des isothermes d'adsorption du RC et du NET sur la poudre des feuilles d'olivier

| | Modèles et paramètres | | | | | | | | | |
|------------|-----------------------|---------------------|---------------|-------|------------|-----------------|-------|-------------------|-----------------|-------|
| | Langmuir | | | | Freundlich | | | Temkin | | |
| | R_L | q_{max} (mg/g) | b (L/mg) | R^2 | $1/n$ | k_F (L/mg) | R^2 | B_T (kJ/mol) | K_T (L/mg) | R^2 |
| RC | 0.456 | 24.51 | 0.039 | 0.991 | 0.545 | 1.843 | 0.962 | 498.11 | 0.488 | 0.988 |
| | - | | | | | | | | | |
| | 0.077 | | | | | | | | | |
| NET | 0.723 | 27.77 | 0.012 | 0.956 | 0.666 | 1.362 | 0.998 | 5.111 | 5.503 | 0.939 |
| | - | | | | | | | | | |
| | 0.207 | | | | | | | | | |

A

Abbas, M.; Trari, M. (2015) Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 424-436.

Absalan, G., Asadi, M., Kamran, S., Sheikhan, L., & Goltz, D. M. (2011). Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. *Journal of hazardous materials*, 192(2), 476-484.

Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S., & Mandi, L. (2009). Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 166(1), 117-125.

Ahmad, R., & Kumar, R. (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Applied Surface Science*, 257(5), 1628-1633.

Akar, T., & Divriklioglu, M. (2010). Biosorption applications of modified fungal biomass for decolorization of Reactive Red 2 contaminated solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Bioresource technology*, 101(19), 7271-7277.

Akar, T., Tosun, İ., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G., & Akar, S. T. (2009). Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 865-871.

Aksu, Z., & Dönmez, G. (2003). A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8), 1075-1083.

Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 92(3), 263-274.

B

Babalola, J. O., Olowoyo, J. O., Durojaiye, A. O., Olatunde, A. M., Unuabonah, E. I., & Omorogie, M. O. (2016). Understanding the removal and regeneration potentials of biogenic wastes for toxic metals and organic dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 490-499.

Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., & El Makhfouk, M. (2013). Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes *Engineers*, 44(1), 52-60.

Bharathi, K. S., & Ramesh, S. T. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3(4), 773-790.

Bhattacharyya, K. G., & Sharma, A. (2004). Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *Journal of Environmental Management*, 71(3), 217-229.

Bouras, H. D., Yeddou, A. R., Bouras, N., Hellel, D., Holtz, M. D., Sabaou, N., ... & Nadjemi, B. (2017). Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 915-923.

Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers Jr, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836-2848.

C

Chan, S. L., Tan, Y. P., Abdullah, A. H., & Ong, S. T. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 306-315.

Chen, Z., Deng, H., Chen, C., Yang, Y., & Xu, H. (2014). Biosorption of malachite green from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* using Taguchi method. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 63.

Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., ... & Badot, P. M. (2008). The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 96-106.

D

Daneshvar, E., Sohrabi, M. S., Kousha, M., Bhatnagar, A., Aliakbarian, B., Converti, A., & Norrström, A. C. (2014). Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(6), 2926-2934.

Dawood, S., & Sen, T. K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, 46(6), 1933-1946.

Deniz, F., & Kepekci, R. A. (2016). Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 194-200.

Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268(1-3), 6-11.

Dod, R., Banerjee, G., & Saini, S. (2012). Adsorption of methylene blue using green pea peels (*Pisum sativum*): A cost-effective option for dye-based wastewater treatment. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 17(4), 862-874.

E

Ekpete, O. A., & Horsfall, M. J. N. R. (2011). Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis* Hook F). *Res. J. Chem. Sci*, 1(3), 10-17.

El Messaoudi, N., Dbik, A., El Khomri, M., Sabour, A., Bentahar, S., & Lacherai, A. (2017). Date stones of *Phoenix dactylifera* and jujube shells of *Ziziphus lotus* as potential biosorbents for anionic dye removal. *International journal of phytoremediation*, 19(11), 1047-1052.

Engin, A. B., Özdemir, Ö., Turan, M., & Turan, A. Z. (2008). Color removal from textile dyebath effluents in a zeolite fixed bed reactor: Determination of optimum process conditions using Taguchi method. *Journal of hazardous materials*, 159(2-3), 348-353.

F

Foroughi-dahr, M., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Nazari, G., & Rasem, B. (2015). Experimental study on the adsorptive behavior of Congo red in cationic surfactant-modified tea waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 226-236.

G

Gemici, B. T., Uzun Ozel, H., & Ozel, H. B. (2019). Adsorption behaviors of crystal violet from aqueous solution using Anatolian black pine (*Pinus nigra* Arnold.): kinetic and equilibrium studies. *Separation Science and Technology*, 1-9.

Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., Kokhdan, S. N., & Asghari, A. (2012). Preparation of low cost activated carbon from *Myrtus communis* and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 107-114.

H

Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 401-411.

Hameed, B. H., & Ahmad, A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 870-875.

I

Iqbal, M., & Saeed, A. (2007). Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*, 42(7), 1160-1164.

K

Karaoğlu, M. H., Doğan, M., & Alkan, M. (2010). Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, 256(1-3), 154-165.

Kumar, P.S.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjanaa, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S. (2010) Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261 (1-2): 52.

L

Lawal, I. A., & Moodley, B. (2015). Synthesis, characterisation and application of imidazolium based ionic liquid modified montmorillonite sorbents for the removal of amaranth dye. *RSC Advances*, 5(76), 61913-61924.

Lawal, I. A., & Moodley, B. (2016). Column, kinetic and isotherm studies of PAH (phenanthrene) and dye (acid red) on kaolin modified with 1-hexyl, 3-decahexyl imidazolium ionic liquid. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(3), 2774-2784.

Lawal, I. A., & Moodley, B. (2017). Sorption mechanism of pharmaceuticals from aqueous medium on ionic liquid modified biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(4), 808-818.

Lawal, I. A., Chetty, D., Akpotu, S. O., & Moodley, B. (2017). Sorption of Congo red and reactive blue on biomass and activated carbon derived from biomass modified by ionic liquid. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 8, 83-91.

Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R., & Gai, X. (2016). Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol. *Bioresource technology*, 207, 379-386.

Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., & Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. *Chemical engineering journal*, 228, 496-505.

M

Mane, V. S., & Babu, P. V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 81-88.

Moeinpour, F., Alimoradi, A., & Kazemi, M. (2014). Efficient removal of Eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of environmental health science and engineering*, 12(1), 112.

Munagapati, V. S., & Kim, D. S. (2016). Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 540-548.

Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., & Kim, D. S. (2018). Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.

N

Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 583-590.

Nascimento, G. E. D., Duarte, M. M. M. B., Campos, N. F., Rocha, O. R. S. D., & Silva, V. L. D. (2014). Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. *Environmental technology*, 35(11), 1436-1453.

Noorimotlagh, Z., Soltani, R. D. C., Khataee, A. R., Shahriyar, S., & Nourmoradi, H. (2014). Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1783-1791.

O

Ofomaja, A. E. (2008). Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 85-95.

Ofomaja, A. E., & Ho, Y. S. (2008). Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource technology*, 99(13), 5411-5417.

Özcan, A., Öncü, E. M., & Özcan, A. S. (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1-3), 90-97.

P

Panda, G. C., Das, S. K., & Guha, A. K. (2009). Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 374-379.

Pathania, D., Sharma, A., & Siddiqi, Z. M. (2016). Removal of congo red dye from aqueous system using *Phoenix dactylifera* seeds. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 359-367.

Patil, A. K., & Shrivastava, V. S. (2010). Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 842-850.

Pavan, F. A., Camacho, E. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Branco, V. T., & Dias, S. L. (2014). Formosa papaya seed powder (FPSP): preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230-238.

Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L., & Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 703-712.

Phadke, M. S. (1989). Quality engineering using design of experiments. In *Quality control, robust design, and the Taguchi method* (pp. 31-50). Springer, Boston, MA.

R

Reddy, M. C. (2006). Removal of direct dye from aqueous solutions with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste.

Reddy, M. S., Sivaramakrishna, L., & Reddy, A. V. (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of hazardous materials*, 203, 118-127.

Roy, T. K., & Mondal, N. K. (2017). Biosorption of Congo Red from aqueous solution onto burned root of Eichhornia crassipes biomass. *Applied Water Science*, 7(4), 1841-1854.

Rudzinski, W., & Plazinski, W. (2007). Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41), 15100-15110.

S

Saha, P. D., Chowdhury, S., Mondal, M., & Sinha, K. (2012). Biosorption of Direct Red 28 (Congo Red) from aqueous solutions by eggshells: Batch and column studies. *Separation Science and Technology*, 47(1), 112-123.

Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., & Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 874-882.

Şahin, Ö., Saka, C., & Kutluay, S. (2013). Cold plasma and microwave radiation applications on almond shell surface and its effects on the adsorption of Eriochrome Black T. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1617-1623.

Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.

Sarkar, D., & Bandyopadhyay, A. (2011). Shrinking core model in characterizing aqueous phase dye adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(1), 69-77.

Savari, M., Esfahani, S. H. Z., Edalati, M., & Biria, D. (2015). Optimizing conditions for production of high levels of soluble recombinant human growth hormone using Taguchi method. *Protein expression and purification*, 114, 128-135.

Shayesteh, H., Rahbar-Kelishami, A., & Norouzbeigi, R. (2016). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1-11.

Sivarama Krishna, L., Sreenath Reddy, A., Muralikrishna, A., Wan Zuhairi, W. Y., Osman, H., & Varada Reddy, A. (2015). Utilization of the agricultural waste (Cicer arietinum Linn fruit shell biomass) as biosorbent for decolorization of Congo red. *Desalination and Water Treatment*, 56(8), 2181-2192.

Su, Y., Jiao, Y., Dou, C., & Han, R. (2014). Biosorption of methyl orange from aqueous solutions using cationic surfactant-modified wheat straw in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 52(31-33), 6145-6155.

T

Toor, M., & Jin, B. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79-88.

V

Vieira, S. S., Magriotis, Z. M., Santos, N. A., das Gracas Cardoso, M., & Saczk, A. A. (2012). Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 152-161.

W

Wang, X.S.; Chen, J.P. (2009). Biosorption of Congo red from aqueous solution using wheat bran and rice bran: batch studies. *Separation Science and Technology*, 44 (6): 1452.

Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.

Y

Yaneva, Z. L., & Georgieva, N. V. (2012). Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering*, 4(2), 127-146.

Yang, J. X., & Hong, G. B. (2018). Adsorption behavior of modified *Glossogyne tenuifolia* leaves as a potential biosorbent for the removal of dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 252, 289-295.

Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q., & Zhao, Y. (2011). Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01*: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. *Bioresource technology*, 102(2), 828-834.

Z

Zhang, Z., Moghaddam, L., O'Hara, I. M., & Doherty, W. O. (2011). Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 178, 122-128.

Zhou, Y., Ge, L., Fan, N., & Xia, M. (2018). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder. *Adsorption Science & Technology*, 36(5-6), 1310-1330.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, les feuilles de figuier, de palmier, de pin d'Alep et d'olivier ont été utilisées comme biosorbants pour l'élimination des colorants rouge Congo et le noir Eriochrome T par adsorption des solutions aqueuses en mode batch. Ces biosorbants préparés en poudre ont été caractérisés par différents techniques physico-chimiques d'analyse afin de connaître leurs propriétés. Les caractéristiques examinées sont l'humidité, la teneur en cendres, les matières volatiles, l'indice d'iode, le pH de charge nulle, la granulométrie, la détermination de la surface spécifique par la méthode BET, la visualisation à l'aide du microscope électronique à balayage de la morphologie des poudres, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique.

Les résultats de l'étude paramétrique indiquent que le taux d'élimination du colorant RC par les quatre biosorbants augmente avec le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la température, mais diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Ce taux diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution pour l'adsorption du colorant sur la poudre des FF, FPa et FPi, il ne varie pratiquement pas pour l'adsorption sur la poudre des FO. L'équilibre d'adsorption du RC sur les quatre biosorbants est atteint au bout de 90 min environ de temps de contact. La valeur maximale du rendement est obtenue à pH 4 pour les FF, FPa et FPi et 6.0 pour les FO. L'effet de la dose de l'adsorbant a montré que le rendement est maximal pour une dose de 8, 8, 10 et 6 g/L, respectivement, pour les FF, FPa, FPi et FO.

L'étude cinétique a montré que l'élimination du RC de la solution aqueuse par la poudre des quatre biosorbants est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les résultats du modèle de diffusion intraparticulaire indiquent en outre que la diffusion externe est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du rouge Congo sur la poudres des biosorbants. La modélisation des isothermes par les différents modèles examinés indique que celui de Freundlich semble le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption du colorant par la poudre des FF et FPa. L'adsorption par les poudres des FO et FPi suit convenablement, respectivement, le modèle de Langmuir et celui de Temkin. Les capacités d'adsorption (q_{max}) de chaque adsorbant, déterminées à partir de l'équation de Langmuir, sont : 27.77 mg/g pour la poudre des FF, la poudre des 23.81 mg/g pour la poudre des FO, 17.86 mg/g pour la poudre des FPa et 15.85 mg/g pour la poudre des FPi. Les valeurs de R_L et du paramètre de Freundlich $1/n$ sont comprises entre 0 et 1 pour les quatre biosorbants, indiquant que le processus d'adsorption du RC par ces biosorbants est favorable. Pour le modèle de Dubinin-Raduskevich, les énergies d'adsorption du RC sur les quatre biosorbants sont toutes inférieures à 8.00 kJ/ mol, suggérant ainsi que le processus d'adsorption de ce colorant sur la

poudre des biosorbants est de nature physique. L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du RC sur les biosorbants montre que le processus de sorption est spontané, favorable, endothermique et donc favorisé par une augmentation de température. Les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) indiquent que l'adsorption du RC sur ces biosorbants est accompagnée d'un désordre élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat.

L'étude statistique par la méthode de Taguchi de l'adsorption des deux colorants, le RC et le NET, sur les biosorbants FPa, FPi et FO, a été menée en utilisant la table orthogonale L_{18} (3^5). Les résultats de l'analyse du rapport signal/bruit donnent, pour chaque colorant, la combinaison optimale des niveaux des paramètres qui maximisent le rendement de l'élimination du colorant qui est pH_i2 m₃ C_i1 t_c3 A₃ pour le RC et pH_i1 m₃ C_i1 t_c3 A₃ pour le NET. Aussi, le classement des paramètres par ordre décroissant de leur effet sur le processus d'adsorption est $C_i > m > A > t_c > pH_i$ pour l'adsorption du RC et $pH_i > m > C_i > t_c > A$ pour l'adsorption du NET.

L'analyse de variance des résultats expérimentaux a montré que la concentration initiale en colorant et la dose de l'adsorbant sont les paramètres les plus influents de l'adsorption du RC suivie du type d'adsorbant, et du temps de contact. Les pourcentages de contribution dans le processus d'adsorption sont, respectivement, 61.72, 32.99, 2.25 et 1.81%. Pour l'élimination du colorant NET, les paramètres les plus influents sont le pH initial de la solution et la dose de l'adsorbant avec des contributions respectives de 32.51 31.02 %. Dans les conditions expérimentales étudiées, les résultats obtenus dans les équations de prédiction indiquent que le colorant rouge Congo a plus d'affinité pour la poudre des FO que le colorant NET.

Notons que la valeur expérimentale du rapport signal/bruit déterminée dans les conditions optimales se situe bien dans l'intervalle de confiance à 95% pour l'adsorption des colorants étudiés. Ceci implique que la sélection des niveaux des facteurs significatifs est appropriée pour les tests de confirmation et que les résultats expérimentaux réels sont reproductibles.

Le modèle de régression exponentiel s'est révélé être le plus adéquat pour prédire l'efficacité d'élimination des 2 colorants par la poudre des FO en solution aqueuse.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives vis-à-vis des biosorbants étudiés, nous envisageons de : (i) tester ces biosorbants pour le traitement des solutions contenant un mélange de colorants; (ii) activer ces biosorbants chimiquement et physiquement, pour un traitement meilleur des solutions; (iii) régénérer les biosorbants après adsorption; (vi) étudier la mise en forme pratique des biomatériaux : une étude en régime dynamique permettra de mieux se rapprocher des conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ces biosorbants à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels.

Résumé

Les feuilles de figuier (FF), de palmier (FPa), de pin d'Alep (FPi) et d'olivier (FO) sont utilisées comme biosorbants pour l'élimination du colorant rouge Congo (RC) et le noir Erichrome T (NET) par adsorption des solutions aqueuses en mode batch. Les résultats de l'étude paramétrique indiquent que le taux d'élimination du RC par les biosorbants augmente avec le temps de contact (t_c), la dose de l'adsorbant (D) et la température (T), mais diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (C_i) du colorant. L'effet du pH initial n'est pas significatif sur le rendement d'élimination du RC par la poudre des FO, son augmentation, par contre, diminue l'élimination du colorant par les FF, FPa et FPi. L'étude cinétique montre que l'élimination du RC pour tous les biosorbants est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. La modélisation des isothermes indique que le modèle de Freundlich semble le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption du colorant par la poudre des FF et FPa. L'adsorption par les FO et les FPi suit convenablement, respectivement, le modèle de Langmuir et celui de Temkin. Les capacités d'adsorption, déterminées à partir de l'équation de Langmuir, sont : 27.77 mg/g pour les FF, 23.81 mg/g pour les FO, 17.86 mg/g pour les FPa et 15.85 mg/g pour les FPi. L'étude thermodynamique du processus d'adsorption sur les biosorbants étudiés montre que celui-ci est spontané et endothermique. La table orthogonale L_{18} (5 facteurs à 3 niveaux) de Taguchi a été appliquée pour déterminer les conditions optimales d'élimination des colorants RC et NET par la poudre des FPa, FPi et FO. L'analyse des résultats du rapport signal/bruit a montré que les conditions optimales obtenues pour une l'élimination efficace des colorants sont : $pH_i = 7$, $m = 0.5$ g, $C_i = 50$ mg/L, $t_c = 85$ min et $A = FO$ pour le RC et $pH_i = 4$, $m = 0.5$ g, $C_i = 50$ mg/L, $t_c = 85$ min et $A = FO$ pour le NET. L'analyse de variance des résultats expérimentaux a indiqué que la concentration initiale en colorant et la dose de l'adsorbant sont les paramètres les plus influents dans l'élimination du colorant RC avec des contributions respectives de 61.72 et 32.99 %. Pour l'élimination du NET, le pH initial de la solution et la dose de l'adsorbant sont les paramètres qui influencent le processus d'adsorption avec des pourcentages de contribution, respectivement, de 32.51 et 31.02 %.

Mots clés : Colorants, biosorbants, étude cinétique, isothermes, étude thermodynamique, optimisation, Taguchi.

Abstract

The leaves of fig (FF), palm (FPa), Aleppo pine (FPi) and olive (FO) are used as biosorbents for the removal of Congo red dye (CR) and Eriochrome black T (EBT) by adsorption from aqueous solutions in batch mode. The results of the parametric study indicate that the removal yield of CR by biosorbents increases with contact time (t_c), adsorbent dose (D) and temperature (T), but decreases with increase of the initial concentration (C_i) of the dye. The effect of the initial pH is not significant on the removal efficiency of RC by the FO powder, its increase, on the other hand, decreases the dye removal by the FF, FPa and FPi. The kinetic study shows that the removal of CR for all biosorbents is best described by the pseudo-second-order kinetic model. The modeling of the isotherms indicates that the Freundlich model seems the most appropriate for describing the dye adsorption process by the FF and FPa powder. FO and FPi adsorption suitably follows the Langmuir and Temkin models, respectively. The adsorption capacities, determined from the Langmuir equation, are: 27.77 mg/g for FF, 23.81 mg/g for FO, 17.86 mg/g for FPa and 15.85 mg/g for FPi. The thermodynamic study of the adsorption process on the biosorbents studied shows that it is spontaneous and endothermic in nature. Taguchi's L_{18} (fives factors each at three levels) orthogonal table was applied to determine the optimal conditions for the removal of CR and EBT dyes by FPa, FPi and FO powder. The analysis of the signal-to-noise ratio results showed that the optimal conditions obtained for effective dye removal are: $pH_i = 7$, $D = 0.5$ g, $C_i = 50$ mg/L, $t_c = 85$ min and $A = FO$ for the dye CR and $pH_i = 4$, $D = 0.5$ g, $C_i = 50$ mg/L, $t_c = 85$ min and $A = FO$ for the dye EBT. Variance analysis of the experimental results indicated that the initial dye concentration and the adsorbent dose are the most influential parameters in the removal of the CR dye with respective contributions of 61.72 and 32.99 %. For the removal of EBT, the initial pH of the solution and the adsorbent dose are the parameters that influence the adsorption process with percentages of contribution of 32.51 and 31.02 %, respectively.

Keywords: Dyes, biosorbents, kinetic study, isotherms, thermodynamic study, optimization, Taguchi method.