



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة غرداية *N° d'enregistrement*
Université de Ghardaïa
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
قسم هندسة الطرائق
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique.

Thème

Modélisation d'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) par un
déchet agro-alimentaire

Présenté par :

SALAHOUELHADJ Lalla

BOUKRAA Amina

Soutenue publiquement le 14/06/2025

Devant le jury composé de :

Dr. MATALLAH Messaouda	MCB	Univ.Ghardaia	Président
Dr. RAACHE Imane	MCB	Univ.Ghardaia	Examinateur
Dr. BEN TARFA Djihad	MCB	Univ.Ghardaia	Examinateur
Dr. BENCHEIKH Salah Eddine	MCB	Univ.Ghardaia	Encadrant

Année universitaire 2024/2025

Remerciement

Au début, nous remercions Dieu Tout-Puissant, qui nous a donné le courage, la patience et la capacité de mener à bien ce travail. Sincères remerciements et appréciation au respecté

Monsieur Salah Eddine BENCHEIKH pour ses conseils et son accompagnement conduit la réalisation de ces travaux et son aboutissement dans les meilleures conditions. Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à Mlle Imen RAACH et Mme Djehad BENTARFA, pour avoir examiné ce travail.

Nous sommes très reconnaissants envers les membres du laboratoire pour leur soutien et leurs encouragements. Ainsi que tous les professeurs qui ont contribué à notre formation.

Dédicace

Aux personnes les plus chères à mon cœur,

À ceux qui ont été la motivation, la force et le rêve qui ne cesse jamais,

À ma famille bien-aimée, qui a toujours été mon soutien et mon refuge,

À mes amis fidèles, qui ont été mes compagnons à chaque instant,

À ceux qui ont semé l'espoir en moi et m'ont appris que le succès ne vient qu'avec la persévérance et le travail,

À tous ceux qui m'ont aidé, même par une simple parole gentille ou un sourire,

À ceux qui ont transformé ce voyage en une aventure inoubliable.

Cet accomplissement vous est dédié, et vous en êtes dignes. Grâce à vous, ce qui est arrivé a pu se réaliser.

Je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance,

Et je vous adresse toute ma gratitude et mon respect.

Lalla

Dédicace

À mes proches, ceux qui occupent une place spéciale dans mon cœur,

À ma chère mère, qui a été et reste la source d'amour et de générosité,

À mon cher père, qui m'a appris que le travail est le secret du succès, et que l'ambition est la clé de la réussite,

À mes frères et sœurs bien-aimés, qui ont toujours été un soutien indéfectible à chaque étape de ma vie,

À ma famille précieuse, dont les bienfaits sont innombrables et impossibles à exprimer en mots,

À mes amis, qui ont été des partenaires dans cette aventure, partageant avec moi les moments de joie et de défis,

À tous ceux qui m'ont offert des paroles aimables ou un soutien moral, car vous êtes la raison pour laquelle je suis arrivé jusqu'ici.

Ce travail vous est dédié, à vous tous. Aucun remerciement ne pourra jamais exprimer la gratitude que je ressens dans mon cœur pour vous.

Je vous adresse mes plus sincères remerciements et toute ma reconnaissance,

Car c'est grâce à vous que ce chemin a été plus facile et plus beau

Amina

Résumé

Notre étude s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets agricoles, en utilisant les pédicelles de datte comme matériau adsorbant naturel pour éliminer les colorants industriels, en particulier le bleu de méthylène, connu pour sa toxicité et sa persistance dans l'environnement.

Afin d'optimiser le rendement d'adsorption, nous avons mené une étude expérimentale approfondie basée sur un plan de surface de réponse de type « Box-Behnken ». Les facteurs étudiés sont : la masse du matériau adsorbant, le pH, la température, la concentration en force ionique, et la vitesse d'agitation.

L'exploitation des résultats a montré que l'adsorption suit bien les isothermes de Langmuir et Freundlich. La modélisation mathématique et la simulation dans le champ expérimental proposé ont permis d'atteindre un rendement maximal d'adsorption de 97 %, obtenu dans les conditions suivantes : masse de biosorbant (2 g), pH = 11,59, température (30 °C), force ionique (0,052 mg/L), et vitesse d'agitation (300 tours/min).

Ces résultats confirment l'efficacité des pédicelles de datte comme solution naturelle, économique et durable pour le traitement des eaux colorées.

Mots-clés : déchets agricoles, pédicelles de datte, bleu de méthylène, adsorption, Box-Behnken, modélisation, simulation.

ملخص

تندرج دراستنا ضمن إطار تثمين النفايات الزراعية، وذلك باستخدام سويقات التمر كمادة طبيعية ممتازة لإزالة الأصباغ الصناعية، خصوصًا صبغة الميثيلين الأزرق المعروفة بسميتها وصعوبة تفككها بيئيًا .

من أجل تحسين مردود الامتزاز، قمنا بإجراء دراسة تجريبية دقيقة اعتمادًا على تصميم سطح الاستجابة من نوع Box-Behnken. شملت العوامل المدروسة: كتلة المادة الممتزة، pH، درجة الحرارة، تركيز القوة الأيونية، وسرعة التحريك.

أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز تتبع بشكل جيد نماذج لانغموير وفروندليتشن. وقد مكنتنا النمذجة الرياضية والمحاكاة ضمن المجال التجريبي المقترح من تحقيق أعلى مردود امتزاز بلغ 97%، وذلك في ظل الشروط التالية: كتلة المادة الممتزة (2 غرام)، $pH = 11.59$ ، درجة حرارة 30 °م، تركيز القوة الأيونية (0.052 ملغ/لتر)، وسرعة التحريك (300 دورة/دقيقة).

تؤكد هذه النتائج فعالية سويقات التمر كمادة طبيعية واقتصادية ومستدامة لمعالجة المياه الملوثة بالأصباغ.

الكلمات المفتاحية: النفايات الزراعية، سويقات التمر، صبغة الميثيلين الأزرق، امتزاز، Box-

Behnken، نمذجة، محاكاة.

Abstract

This study falls within the framework of agricultural waste valorization, using date pedicels as a natural adsorbent material to remove industrial dyes, particularly methylene blue, known for its toxicity and environmental persistence.

To optimize the adsorption efficiency, an in-depth experimental study was carried out based on a Box-Behnken response surface design. The investigated factors included: adsorbent mass, pH, temperature, ionic strength, and agitation speed.

The analysis of the results showed that the adsorption process fits well with both the Langmuir and Freundlich isotherm models. Mathematical modeling and simulation within the defined experimental domain led to achieving a maximum adsorption yield of 97%, under the following optimal conditions: adsorbent mass (2 g), pH = 11.59, temperature (30 °C), ionic strength (0.052 mg/L), and agitation speed (300 rpm).

These results confirm the efficiency of date pedicels as a natural, economical, and sustainable material for the treatment of dye-contaminated water.

Keywords: agricultural waste, date pedicels, methylene blue, adsorption, Box-Behnken, modeling, simulation.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des colorants [7]	5
Tableau 2 : Propriétés chimique et physiques de BM.....	9
Tableau 3 : Les niveaux des facteurs étudiés.	29
Tableau 4 : Les réponses mesurées.	30
Tableau 5 : Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN » pour 3 facteurs	33
Tableau 6 : Les paramètres de modèle de Langmuir	38
Tableau 7 : Les paramètres de modèle de Freundlich.....	39
Tableau 8 : Coefficients de régression estimés pour la Qm dans plan 01 (Unité courante).	41
Tableau 9 : Récapitulatif du modèle.	41
Tableau 10 : Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.....	44
Tableau 11 :La valeur estimée et la valeur expérimentale.	44
Tableau 12 : Coefficients de régression estimés pour la R dans plan 01 (Unité courante).....	47
Tableau 13 : Récapitulatif du modèle.	47
Tableau 14 : Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.....	50
Tableau 15 :La valeur estimée et la valeur expérimentale.	51
Tableau 16 : Coefficients de régression estimés pour la Qm dans plan 02 (Unité courante). ..	54
Tableau 17 : Récapitulatif du modèle	54
Tableau 18:Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.....	56
Tableau 19 : Coefficients de régression estimés pour la R dans plan 02 (Unité courante).....	58
Tableau 20 : Récapitulatif du modèle.	58
Tableau 21 : Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.....	61
Tableau 22 :La valeur estimée et la valeur expérimentale.....	61

Liste des figures

Figure 1 :Exemple de colorant basique (vert Malachite).....	5
Figure 2 : Phénomène d'adsorption[24]	12
Figure 3 : Les étapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux [23]	13
Figure 4 : Adsorption physique et adsorption chimique. [27]	14
Figure 5 : Caractéristiques et paramètres intervenant dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant, M.B. Pierre et al. [29]	15
Figure 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [2].....	17
Figure 7 : Modèle d'adsorption en monocouche	18
Figure 8 : Modèle d'adsorption multicouches	19
Figure 9 : Les tiges de la datte	24
Figure 10:Palmier dattier	24
Figure 11:Les pédicelles de la datte	24
Figure 12 : Lavage des pédicelles de datte	24
Figure 13: Séchage et coupage de pédicelle de datte (dimension 1cm)	25
Figure 14:La solution mère avec les solutions filles.....	25
Figure 15 : La longueur d'onde du maximum d'absorption du BM.....	26
Figure 16 : La loi de Beer Lambert.....	27
Figure 17 : Courbe d'étalonnage de BM à $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$	27
Figure 18 : Espace expérimental.....	31
Figure 19: Cube de plan de BOX-BEHNKEN (trois facteurs).....	32
Figure 20 L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de BM.....	37
Figure 21:Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par PD par l'équation de Langmuir.	38
Figure 22 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par CA par l'équation de Freundlich.	39
Figure 23:Modèle de Pseudo 1 ^{er} ordre.	40
Figure 24 : Modèle de Pseudo 2 ^{eme} ordre.....	40
Figure 25 : Diagramme de Pareto des effets normalisent pour la réponse Qm	42
Figure 26 : Graphique des effets principaux pour Qm.	43
Figure 27 : Diagramme des interactions entre m et T pour Qm.	44
Figure 28:Optimisation de la réponse Qm.	45
Figure 29 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la VA et de T sur Qm	46
Figure 30 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de m sur Qm	46

Figure 31 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la m et de VA sur Qm.....	46
Figure 32 : Diagramme de Pareto des effets normalisent pour la réponse R.....	49
Figure 33 : Graphique des effets principaux pour R.....	49
Figure 34 : Diagramme des interactions pour R.	50
Figure 35 : Optimisation de la réponse R(%)	51
Figure 36 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la VA et de T sur R.....	52
Figure 37 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de m sur R.....	53
Figure 38 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la VA et de m sur R.	53
Figure 39 : Diagramme de Pareto des effets normalisent pour la réponse R.....	55
Figure 40 : Graphique des effets principaux pour Qm	56
Figure 41 : Optimisation de la réponse Qm.....	57
Figure 42 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la C(NaCl) et de pH sur Qm.	57
Figure 43 : Diagramme de Pareto des effets normalisent pour la réponse R (plan 02).	59
Figure 44 : Graphique des effets principaux pour R.....	60
Figure 45 : Optimisation de la réponse R	62
Figure 46 : Optimisation de la réponse R.	62
Figure 47 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la C(NaCl) et de pH sur R.	62
Figure 48: Design-Expert 11.....	76
Figure 49 : Minitab version 19.	76

Table des matières

<i>Remerciement</i>	<i>I</i>
<i>Dédicace</i>	<i>II</i>
<i>Résumé</i>	<i>IV</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>VII</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>VIII</i>
<i>Liste d'abréviation</i>	<i>XIII</i>
Chapitre I : Les colorants	3
I.1 Introduction.....	4
I.2 Définition d'un colorant.....	4
I.3 Classification des colorants.....	5
I.3.1 Les colorants basiques ou cationiques	5
I.4 Utilisation des colorant	6
I.5 Toxicité des colorants.....	6
I.5.1 Impact sur la santé humaine.....	6
I.5.2 Impact environnemental	7
I.6 Opérations de traitement des colorants	7
I.7 Pollution des eaux par les colorants	7
I.7.1 Origine et caractéristiques des colorants polluants	7
I.7.2 Conséquences environnementales	8
I.7.3 Toxicité spécifique	8
I.8 Méthodes d'élimination des colorants d'eau	8
I.8.1 Traitement Physique	9
I.8.2 Adsorption Chimique.....	9
I.8.3 Biologique	9
I.9 Colorant étudié : le bleu de méthylène.....	9
I.9.1 Propriétés chimiques et physiques.....	9
I.9.2 Pourquoi choisir le bleu méthylène comme colorant.....	10
I.10 Conclusion	10
Chapitre II : Phénomène d'adsorption	11
II.1 Introduction.....	12
II.2 Définition d'adsorption	12
II.3 Mécanisme d'adsorption	13
II.4 Type d'adsorption	13
II.4.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	14

II.4.2	<i>L'adsorption physique (ou physisorption)</i>	14
II.5	Facteurs influençant l'adsorption.....	15
II.6	Paramètres du processus d'adsorption	15
II.7	Classification des isothermes d'adsorption	16
II.7.1	<i>Isothermes d'adsorption de type L :</i>	16
II.7.2	<i>Les isothermes d'adsorption de type C</i>	16
II.7.3	<i>Les isothermes d'adsorption de type H</i>	17
II.7.4	<i>Les isothermes d'adsorption de type S</i>	17
II.8	Modèles d'isothermes d'adsorption	18
II.8.1	<i>Isotherme de Langmuir (Langmuir, 1916)</i>	18
II.8.2	<i>Isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906)</i>	19
II.9	Modèles cinétiques.....	20
II.9.1	<i>Modèle cinétique du pseudo-premier ordre</i>	20
II.9.2	<i>Modèle cinétique du pseudo-second ordre II</i>	20
II.10	Conclusion	21
Chapitre III : Matériels et Méthodes.....		22
III.1	Introduction.....	23
III.2	Préparation de l'adsorbant (déchet)	23
III.3	Procède de préparation des pédicelles de datte	24
III.4	Préparation du solution « adsorbat »	25
III.5	Spectre d'absorption de BM en UV-visible	25
III.6	La loi de Beer Lambert	26
III.7	Courbes d'étalonnage.....	27
III.8	Les Formules de calcul	28
III.9	Optimisation.....	28
III.9.1	<i>Les plans d'expériences</i>	28
III.9.2	<i>L'objective des plans d'expérience</i>	29
III.9.3	<i>Terminologies</i>	29
III.9.4	<i>Les niveaux de facteurs</i>	29
III.9.5	<i>Unités codées et courantes</i>	30
III.9.6	<i>Espace expérimental</i>	30
III.9.7	<i>Plan de surface de réponse</i>	31
III.9.8	<i>Plan composite centrée</i>	31
III.9.9	<i>Plan de BOX BEHNKEN</i>	32
III.9.9.1	<i>Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN »</i>	32
III.9.10	<i>Modèle mathématique postulé</i>	33
III.10	Notions statistiques	34
III.10.1	<i>Analyse de variance</i>	34

❖	<i>R-carré ajusté</i>	34
❖	<i>R-carré prédit</i>	34
❖	<i>Valeur p (p-value)</i>	34
❖	<i>Désirabilité (D)</i>	35
❖	<i>Surfaces de réponse</i>	35
III.11	Conclusion	35
Chapitre IV :	Résultats et discussions	36
IV.1	Effet de la concentration initiale	37
IV.2	Modélisation des équilibres des isothermes d'adsorption.....	37
IV.2.1	<i>Modèle de Langmuir</i>	38
IV.2.2	<i>Modèle de Freundlich</i>	38
IV.3	Cinétique d'adsorption de BM.....	39
IV.3.1	<i>Modèle cinétique de 1^{er} ordre</i>	40
IV.3.2	<i>Modèle cinétique de 2^{ème} ordre</i>	40
IV.4	Optimisation d'adsorption de BM.....	41
IV.4.1	<i>Analyse des réponses (Q_m et R)</i>	41
IV.5	Conclusion	64

Liste d'abréviation

BM : Bleu de méthylène.

PD : pédicelle des dattes.

DL : la dose létale.

C_{BM} : La concentration de Bleu de méthylène.

C_0 : La concentration initiale.

C_e : La concentration d'équilibre.

m (déchets) : la masse de pédicelle des dattes.

pH : Le potentiel hydrogène.

T : la température.

C_{NaCl} : La force ionique (la concentration de Na Cl).

VA : la Vitesse d'agitation.

t : le temps.

Qm : quantité de Bleu de méthylène adsorbée.

R : le rendement.

d : la désirabilité.

ANOVA : Analyse de variance.

Introduction générale

L'eau est le secret de la vie. C'est un élément indispensable pour tous les êtres vivants — humains, animaux et plantes — car elle joue un rôle essentiel dans le maintien de l'équilibre thermique de la Terre. Pourtant, malgré cette importance vitale, les ressources en eau sont continuellement menacées en raison des activités humaines croissantes et de la mauvaise gestion des ressources naturelles. [4]

Aujourd'hui, la situation environnementale est alarmante : des régions entières ont été ravagées, des rivières, des lacs et des nappes phréatiques ont été gravement pollués, et la nature peine à absorber ces pollutions. La pollution touche tous les compartiments de notre environnement : l'eau, l'air et le sol.

La pollution de l'eau est particulièrement préoccupante, en raison de la rareté des ressources hydriques et de l'augmentation continue des volumes d'eaux usées rejetées par les différents secteurs d'activités. Ces eaux contiennent souvent des polluants organiques comme les détergents et les colorants (provenant des industries du textile, de la tannerie et de la papeterie), ainsi que des métaux lourds tels que le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb, qui sont non biodégradables et très toxiques, représentant ainsi un danger grave pour la flore, la faune et l'être humain. [2]

Ainsi, de nombreuses recherches ont mis au point divers procédés de traitement visant à réduire la concentration des contaminants dans les milieux aquatiques, parmi lesquels on trouve l'adsorption, la filtration, la coagulation, la floculation et la séparation par membranes.

Dans ce cadre, l'adsorption se distingue comme une méthode simple, efficace et polyvalente pour éliminer différents types de polluants, notamment les composés organiques. Cette technique utilise divers matériaux solides comme supports adsorbants, en particulier les déchets naturels, en raison de leur abondance, de leur faible coût et de leur rentabilité économique.

Dans ce travail, le processus d'adsorption a eu lieu sur les pédicelles de datte

Ces matériaux naturels sont disponibles en grandes quantités dans les régions sahariennes, et peuvent être utilisés comme sorbant peu coûteux. En raison de leur faible coût. Et le bleu de méthylène comme modèle de colorant polluant en raison de sa très large utilisation.

Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

Dans La première partie nous présentons des données bibliographiques sur la problématique étudiée où dans le premier chapitre, nous commençons par introduire les colorants et leur effet néfaste sur l'être humaine et l'environnement. Dans le deuxième, nous avons présenté l'adsorption et les facteurs influents sur la cinétique d'adsorption.

La deuxième partie représente la partie expérimentale où nous présentons dans le premier chapitre, le matériel utilisé, les méthodes et le mode de préparation des solutions ainsi que la technique de caractérisation de sorbant et les notions statistiques de plan d'expérience « BOX-BEHNKEN » et « composite centré ».

Enfin les résultats obtenus sont interprétés et clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I : Les colorants

I.1 Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment dans les domaines du textile, du papier, du cuir, ainsi que dans les industries alimentaires et cosmétiques.

Cependant, ces substances sont connues pour leur toxicité et leur persistance dans l'environnement, ce qui rend nécessaire le recours à des techniques physico-chimiques pour leur dégradation.

Parmi eux, le bleu de méthylène est l'un des colorants les plus utilisés, notamment pour la teinture du coton, du bois et de la soie. Ce composé peut entraîner de graves effets sur la santé, tels que des brûlures oculaires pouvant causer des lésions irréversibles chez l'homme et les animaux. Son inhalation peut engendrer des troubles respiratoires, tandis que son ingestion provoque une sensation de brûlure, accompagnée de nausées, vomissements, transpiration et sueurs froides.

Le traitement des effluents industriels contenant ce type de colorant constitue donc un enjeu majeur. Ainsi, dans ce chapitre, nous présentons la définition et l'origine des colorants, leur classification, leurs applications, leurs effets sur les milieux aquatiques, ainsi que les différentes méthodes de traitement des eaux colorées.

I.2 Définition d'un colorant

Un colorant est une substance, naturelle ou synthétique, capable de colorer un support en s'y dissolvant ou en s'y fixant de manière durable. Il peut être coloré ou incolore à l'origine, mais il confère une couleur au support grâce à son interaction avec la lumière. Les colorants sont largement utilisés pour teindre des matériaux tels que les textiles ou pour colorer des aliments. Leur efficacité repose sur deux propriétés essentielles : leur couleur visible et leur aptitude à se fixer durablement sur un support, par des procédés comme la teinture ou l'impression. [5]

Cette couleur provient de leur capacité à absorber sélectivement certaines longueurs d'onde de la lumière visible (entre 380 et 750 nm), une propriété assurée par des groupes d'atomes appelés chromophores. Cependant, de nombreux colorants, surtout ceux d'origine synthétique, possèdent une structure moléculaire complexe et très stable, ce qui rend leur

élimination difficile une fois dissous dans l'eau. Cela en fait des polluants persistants, pouvant présenter des risques pour la santé humaine et l'environnement.[6]

I.3 Classification des colorants

Les colorants sont des substances chimiques utilisées pour teindre divers matériaux. Ils se distinguent par leur structure chimique ainsi que par leur comportement tinctorial. Le tableau suivant présente une classification des colorants selon ces deux critères.

Tableau 1 : Classification des colorants [7]

Selon la nature chimique	Classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none"> -Les colorants azoïques -Les Colorants anthraquinoniques -Les colorants triphénylméthanes -Les colorants indigoïdes -Les colorants xanthènes -Les phtalocyanines 	<ul style="list-style-type: none"> -Les colorants acides ou anioniques -Les colorants basiques ou cationiques -Les colorants de cuve

I.3.1 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques, ou cationiques, sont issus de sels d'amines organiques, leur conférant une solubilité élevée dans l'eau. Leur fixation s'effectue par attraction entre les charges positives du colorant et les sites négatifs présents sur les fibres. Longtemps délaissés dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont retrouvé de l'intérêt avec l'essor des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [8]

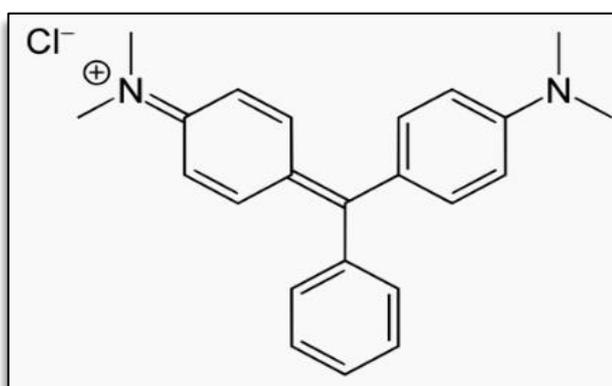


Figure 1 :Exemple de colorant basique (vert Malachite)

I.4 Utilisation des colorant

- ❖ Secteur des matières plastiques : Utilisation de pigments pour colorer divers types de plastiques.
- ❖ Imprimerie : Usage d'encre et de papiers spécialement formulés pour l'impression.
- ❖ Agro-alimentaire : Emploi de colorants afin d'assurer l'attrait visuel des produits alimentaires.
- ❖ Industrie du bâtiment : Intégration de pigments dans les peintures, matériaux de construction et céramiques.
- ❖ Cosmétiques : Application de colorants pour la coloration des cheveux et dans d'autres produits cosmétiques.
- ❖ Industrie pharmaceutique : Incorporation de colorants et conservateurs dans les formulations médicamenteuses.
- ❖ Secteur automobile : Utilisation de colorants dans les combustibles et huiles, notamment.
- ❖ Textile et articles de mode : Emploi de colorants pour la confection de vêtements, articles de décoration, équipements sportifs, produits médicaux, ainsi que dans les industries de la fourrure et du cuir. [9, 10]

I.5 Toxicité des colorants

Les colorants présentent des toxicités importantes tant pour la santé humaine que pour l'environnement, avec des effets variés selon leur nature chimique.

I.5.1 Impact sur la santé humaine

- ❖ **Irritations et allergies** : De nombreux colorants, notamment les colorants aminés (extra phénylméthanes, azoïques, anthraquinoniques), peuvent provoquer des irritations cutanées, dermites, eczéma, urticaire, ainsi que des réactions allergiques respiratoires comme l'asthme. [11, 12]
- ❖ **Effets cancérigènes** : Les colorants azoïques et certains dérivés aminés sont reconnus cancérigènes, Les colorants métallifères (à base de plomb, cadmium, chrome, arsenic) sont aussi associés à des cancers, troubles digestifs, et lésions pulmonaires. [12]
- ❖ **Toxicité systémique** : Certains colorants indigoïdes peuvent causer des dommages oculaires graves, des toxicités neuronales aiguës, et des troubles cardiovasculaires et respiratoires lors d'exposition intraveineuse (ex : indigo carmine).[12]

I.5.2 Impact environnemental

- ❖ **Pollution des eaux :** Les effluents contenant des colorants, notamment dans l'industrie textile, contiennent des métaux lourds (fer, plomb, nickel, cuivre, chrome, zinc) et des colorants azoïques cancérigènes qui contaminent les eaux de surface et souterraines, altérant leur qualité physico-chimique (pH, turbidité, oxygénation).[11]
- ❖ **Toxicité pour les écosystèmes aquatiques :** Les colorants réduisent la photosynthèse des microalgues, base des chaînes alimentaires aquatiques, provoquant un effondrement potentiel des écosystèmes. Ils affectent aussi les poissons en causant des troubles respiratoires, lésions hépatiques et rénales, et réduisent leur reproduction. Ces colorants peuvent se bioaccumuler dans les tissus des organismes, menaçant la santé des prédateurs, y compris humains. [13]
- ❖ **Effets sur le sol :** Les colorants perturbent les communautés microbiennes du sol, affectant la biodiversité et la fertilité. [13]

I.6 Opérations de traitement des colorants

Les chercheurs ont mis au point plusieurs approches physiques, chimiques et biologiques pour traiter les eaux usées chargées en colorants, reconnus pour leur toxicité et leur persistance environnementale. Étant donné la diversité des contaminants, un traitement en plusieurs étapes est souvent nécessaire. Cela commence par l'élimination des polluants insolubles à l'aide de prétraitements comme le criblage, le retrait du sable et de l'huile, ou encore des techniques physiques ou physico-chimiques visant à séparer les phases solides et liquides.[14]

I.7 Pollution des eaux par les colorants

La contamination des milieux aquatiques par les colorants, en particulier ceux issus des industries textiles, constitue un problème écologique de grande ampleur. Ces effluents industriels sont souvent chargés en colorants synthétiques, très résistants à la dégradation naturelle, ce qui complique leur traitement et leur élimination. [15]

I.7.1 Origine et caractéristiques des colorants polluants

- Les eaux usées des usines textiles sont riches en colorants organiques synthétiques, à forte demande chimique en oxygène (DCO), posant des problèmes à la fois esthétiques et toxicologiques.[15]

- Les colorants se déclinent en plusieurs familles : les colorants à mordants, formant des complexes avec des métaux comme le chrome ou l'aluminium, et les colorants dispersés, peu solubles dans l'eau, utilisés pour les fibres synthétiques. [16, 17]
- Même à très faible concentration (<1 mg/L), leur présence reste perceptible, rendant leur impact visuel important dans les milieux aquatiques.[17]

I.7.2 Conséquences environnementales

- Très peu biodégradables, ces substances persistent longtemps dans l'environnement.[17]
- Elles réduisent la pénétration de la lumière dans l'eau, perturbant la photosynthèse des plantes aquatiques et déséquilibrant les écosystèmes.[17]
- Leur présence peut entraîner une baisse de l'oxygène dissous, impactant gravement la faune aquatique.[16]
- En libérant des nutriments comme les nitrates et les phosphates, ils favorisent l'eutrophisation, causant la prolifération d'algues nuisibles à la qualité de l'eau.
- Certains colorants ou leurs sous-produits sont toxiques ou cancérigènes, présentant des risques sérieux pour la santé humaine.[16]

I.7.3 Toxicité spécifique

- Certains contiennent des métaux lourds ou des composés toxiques (arsenic, par exemple), responsables de troubles digestifs, de cancers ou d'irritations cutanées.
- Les colorants azoïques peuvent être transformés par des microorganismes en substances mutagènes ou toxiques.[18]
- Les colorants de type xanthène présentent quant à eux des effets photo toxiques sur certaines espèces aquatiques.[19]

I.8 Méthodes d'élimination des colorants d'eau

Les colorants présents dans les eaux usées, notamment celles issues des industries textiles, représentent une pollution importante nécessitant des traitements adaptés. Plusieurs méthodes d'élimination des colorants de l'eau existent, regroupées en grandes catégories : physico-chimiques, biologiques et combinées. Voici un panorama des principales techniques utilisées[20] :

I.8.1 Traitement Physique

- ❖ Les différentes techniques de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- ❖ L'adsorption sont incluses.
- ❖ La filtration, l'osmose inverse.
- ❖ L'incinération.

I.8.2 Adsorption Chimique

Qui comprend l'emploi de :

- ❖ L'oxydation traditionnelle (oxygène, ozone, oxydants comme le NaOCl, etc.).
- ❖ La méthode métrique complexe.
- ❖ L'échange d'ions.

I.8.3 Biologique

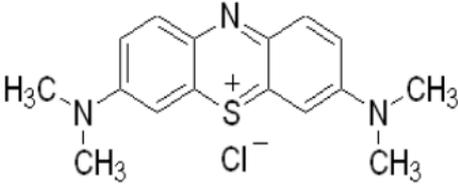
- ❖ Le processus aérobie.
- ❖ Le processus anaérobie

I.9 Colorant étudié : le bleu de méthylène

I.9.1 Propriétés chimiques et physiques

Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.[21]

Tableau 2 : Propriétés chimique et physiques de BM

Nom usuel	Bleu de Méthylène
Aspect	Poudre de couleur vert foncé
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Appellation chimique	Chimique Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Solubilité	Dans l'eau 40 g/L à 20°C
Longueur d'onde	664 nm
Masse molaire	319,852 g·mol ⁻¹

I.9.2 Pourquoi choisir le bleu méthylène comme colorant

Le bleu de méthylène est couramment choisi comme colorant modèle pour les études d'adsorption en raison de plusieurs caractéristiques spécifiques :

- **Nature cationique et taille moyenne** : Le bleu de méthylène est un colorant cationique de taille moyenne, ce qui en fait un bon prototype pour étudier les interactions entre colorants et surfaces adsorbantes [22]
- **Usage industriel répandu** : Il est largement utilisé dans la teinture du coton, de la soie, du bois, et comme colorant temporaire du papier, ce qui le rend pertinent pour des applications industrielles et environnementales [22, 23]
- **Disponibilité et toxicité connue** : Sa disponibilité facile et sa toxicité bien documentée permettent de standardiser les expériences et d'évaluer efficacement les capacités d'élimination des adsorbants [22]
- **Propriétés spectrophotométriques favorables** : Le bleu de méthylène présente une absorption bien définie dans le domaine UV-Visible, facilitant la quantification précise de sa concentration avant et après adsorption [22]
- **Réactivité avec divers adsorbants** : Il interagit efficacement avec de nombreux matériaux adsorbants comme les argiles, le charbon actif, et les bioadsorbants, permettant d'étudier différents mécanismes d'adsorption et d'optimiser les conditions expérimentales (pH, température, concentration). [23, 24]

I.10 Conclusion

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie, mais ils posent de graves problèmes environnementaux et sanitaires à cause de leur toxicité et de leur résistance à la dégradation. Le bleu de méthylène, souvent utilisé, est un bon exemple de colorant polluant et dangereux.

Il est donc essentiel de traiter les eaux usées contenant ces substances à l'aide de méthodes adaptées, comme l'adsorption, qui sera étudiée plus en détail par la suite.

***Chapitre II : Phénomène
d'adsorption***

II.1 Introduction

L'adsorption est l'un des procédés les plus efficaces et les plus simples pour le traitement des eaux contaminées, notamment pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Face aux coûts élevés des charbons actifs commerciaux, largement utilisés pour ce type d'applications, l'attention des chercheurs s'est portée vers des matériaux alternatifs, à la fois économiques, abondants et respectueux de l'environnement. Ainsi, l'utilisation de biomatériaux issus de déchets agricoles ou agro-industriels comme adsorbants a suscité un intérêt croissant. Ces matériaux, souvent riches en carbone et dotés de structures poreuses, présentent un fort potentiel d'adsorption. Dans ce contexte, une compréhension approfondie des mécanismes d'adsorption, des types d'interactions en jeu, ainsi que des isothermes et modèles cinétiques est indispensable pour optimiser les performances des systèmes d'adsorption à base de ressources renouvelables.

II.2 Définition d'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ».

La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant .L'adsorption implique des interactions à la surface, telles que les forces de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou des liaisons chimiques covalentes ou ioniques [25]

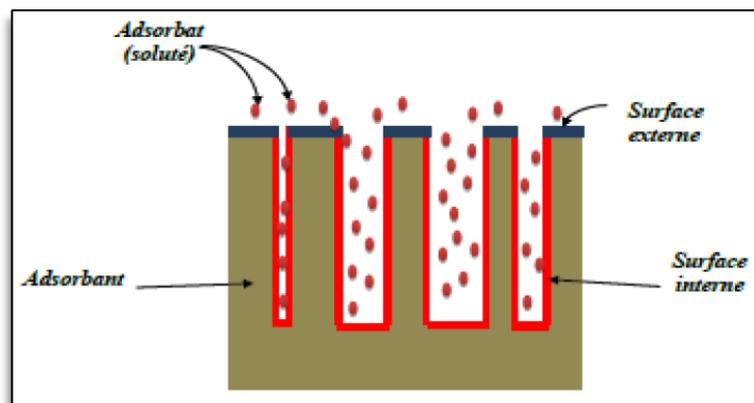


Figure 2 : Phénomène d'adsorption[26]

II.3 Mécanisme d'adsorption

La figure 3 représente les quatre principales étapes qui se produisent lors du phénomène d'adsorption.

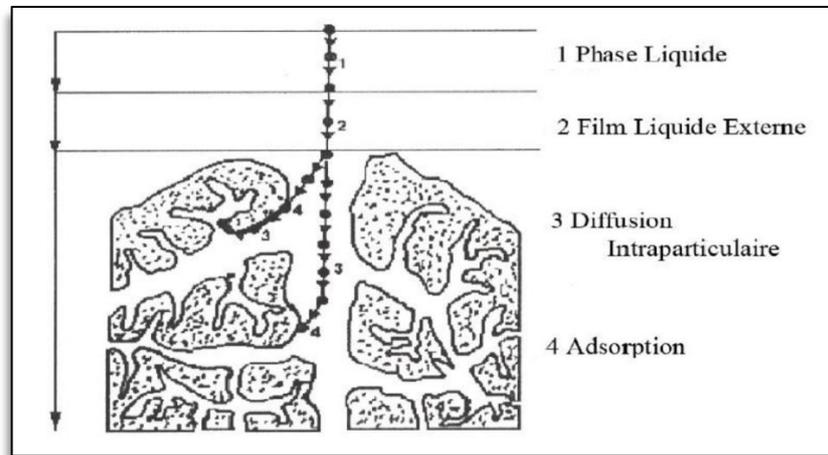


Figure 3 : Les étapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux [25]

L'adsorption s'effectue généralement en quatre étapes successives. La figure 3 illustre un matériau adsorbant, en mettant en évidence les différents domaines où peuvent se situer les molécules organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec la surface solide.

Avant d'être adsorbé, le soluté suit les étapes suivantes :

- 1. Diffusion externe :** le soluté migre depuis la phase liquide environnante jusqu'à la zone proche de la surface de l'adsorbant.
- 2. Diffusion extra-granulaire :** le soluté traverse le film liquide entourant les particules pour atteindre leur surface.
- 3. Diffusion intra-granulaire :** le soluté pénètre dans la structure poreuse du solide, se déplaçant vers les sites actifs à l'intérieur des grains.
- 4. Adsorption :** enfin, la molécule se fixe sur un site actif ; une fois adsorbée, elle devient immobile.[27]

II.4 Type d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique,

conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

II.4.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, chaleur d'adsorption élevée (10-200 kcal/mol), produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide[28]

II.4.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

Est un phénomène qui se manifeste à basse température et se distingue par des énergies d'interaction relativement faibles, avec une enthalpie d'adsorption avoisinant 30 kJ/mol.

Les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées sont principalement dues à des forces de Van der Waals et, dans certains cas, à des liaisons hydrogène.

Ce type d'adsorption est également parfaitement réversible : une simple élévation de la température ou une diminution de la pression suffit à désorber les molécules fixées.[27]

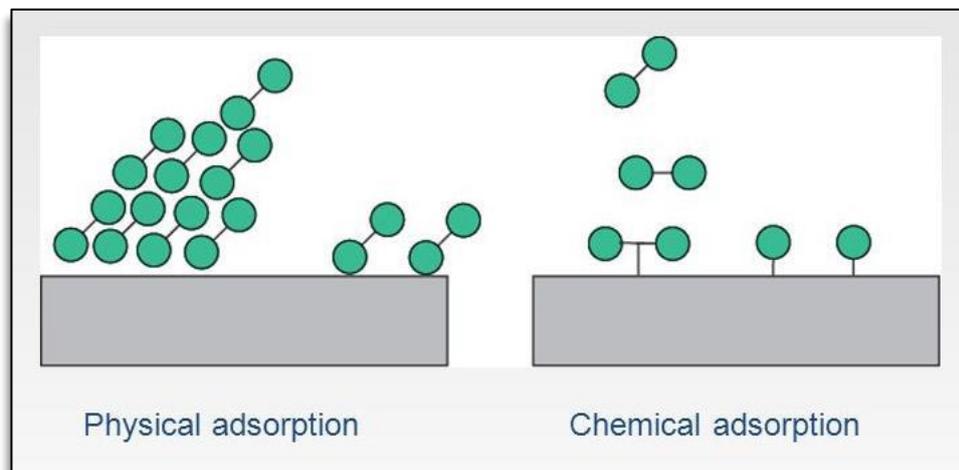


Figure 4 : Adsorption physique et adsorption chimique. [29]

II.5 Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs éléments peuvent affecter l'efficacité du processus d'adsorption, ce qui rend son étude et son optimisation plus complexe. Parmi ces facteurs, on peut citer [30] :

- La surface spécifique du solide : une surface plus grande permet une meilleure adsorption.
- Les caractéristiques des substances à adsorber : telles que la taille des molécules, leur structure, et leur concentration.
- Les conditions opératoires : le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation, et le pH de la solution.

II.6 Paramètres du processus d'adsorption

L'adsorption est un processus impliquant trois éléments : l'adsorbant (solide), l'adsorbat (substance chimique) et le solvant (solution aqueuse). Chacun de ces composants a ses propres caractéristiques, et il faut tenir compte des interactions entre eux pour bien comprendre le phénomène d'adsorption.[3]

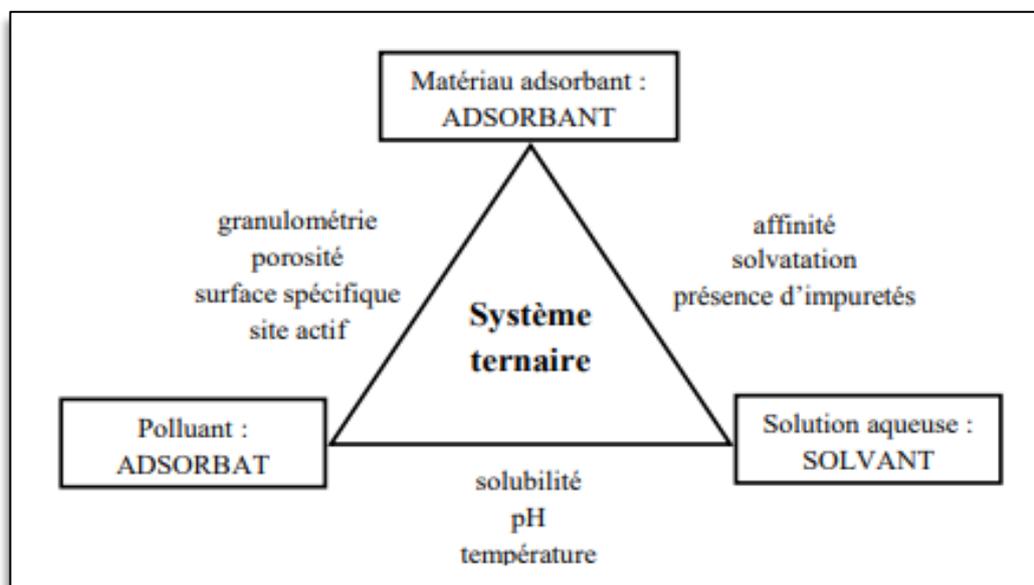


Figure 5 : Caractéristiques et paramètres intervenant dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant, M.B. Pierre et al. [3]

II.7 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. Selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes.[31]

S (sigmoïde), L (Langmuir), H (haute affinité) et C (partition constante). [3, 21, 32]

II.7.1 Isothermes d'adsorption de type L :

Les isothermes de la classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité orientée vers le bas, indiquant une diminution progressive des sites libres au fur et à mesure de l'avancement de l'adsorption, ce qui reflète une saturation progressive de la surface du solide.

Ce comportement apparaît lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, notamment lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, réduisant ainsi les interactions latérales, ou verticalement, en présence d'une faible compétition entre le solvant et le soluté.

II.7.2 Les isothermes d'adsorption de type C

Il est représenté par une courbe linéaire passant par l'origine, ce qui indique que le rapport entre la concentration de soluté dans la phase solide et la phase liquide reste constant quelle que soit la concentration. Cette constante est connue sous le nom de coefficient de distribution ou coefficient de partition (K_d ou K_p).

Cette isotherme est utilisée approximativement dans les cas où la gamme de concentration est étroite ou les concentrations sont faibles, comme dans l'eau naturelle et la pollution du sol.

Mais doit finalement montrer un plateau de saturation.

II.7.3 Les isothermes d'adsorption de type H

Ce type est un cas particulier de type « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide c'est-à-dire les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes

Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible

II.7.4 Les isothermes d'adsorption de type S

Se caractérisent par une courbe sigmoïde avec une concavité initialement tournée vers le haut, traduisant une adsorption coopérative où les interactions entre molécules adsorbées (adsorbat-adsorbat), généralement dues aux forces de Van der Waals, sont plus fortes que celles entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce phénomène, marqué par un point d'inflexion sur la courbe, est favorisé lorsque les molécules polaires monofonctionnelles s'adsorbent verticalement et sont en forte compétition avec le solvant, conduisant à leur regroupement en îlots denses. Ce type

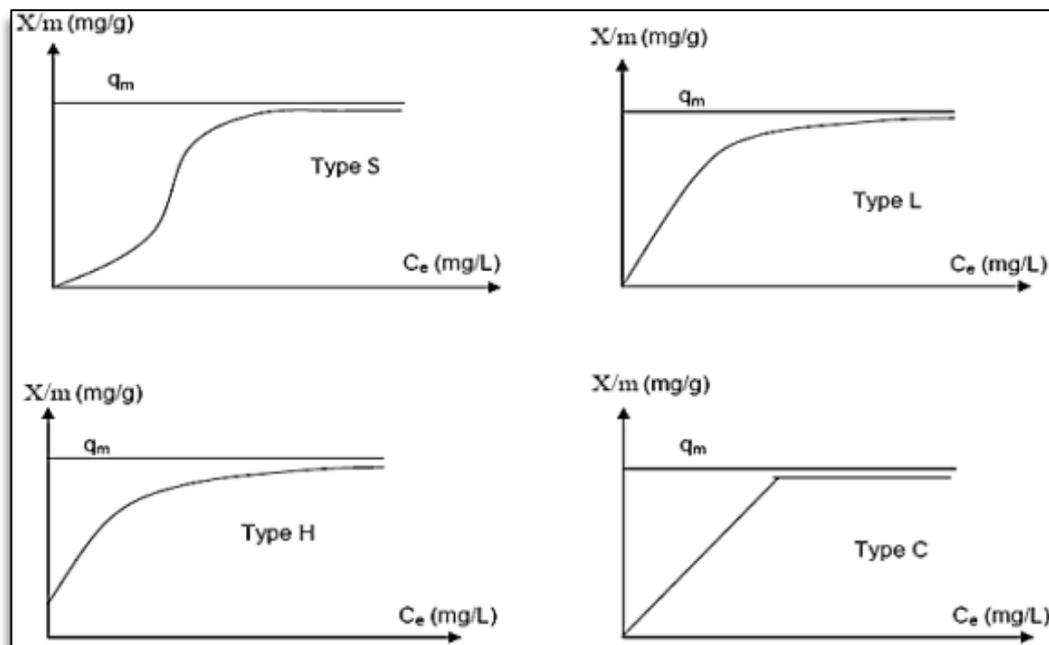


Figure 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [2]

II.8 Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles ont été développés pour représenter les isothermes d'adsorption, parmi lesquels les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés en raison de leur simplicité mathématique et de leur capacité à bien décrire l'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la plupart des cas [3, 21, 30, 33]:

II.8.1 Isotherme de Langmuir (Langmuir, 1916)

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation ci-dessous est applicable à l'adsorption monomoléculaire :

$$Q_e = Q_{max} \times \frac{C_e \times b}{1 + C_e \times b}$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)

b : Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg).

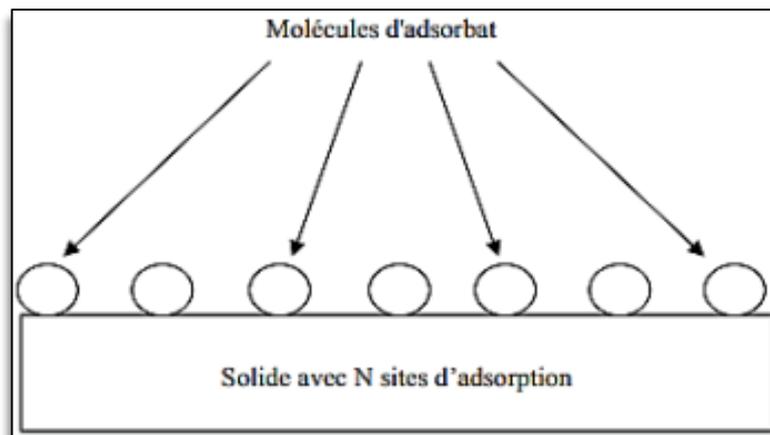


Figure 7 : Modèle d'adsorption en monocouche [1]

L'isotherme de Langmuir permet de déterminer la capacité maximale de sorption d'une surface donnée pour une espèce donnée. La valeur de Q_{max} peut être déduite à partir de l'expression linéarisée de ce modèle qui s'écrit sous la forme suivante

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{\max} b}$$

En portant $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e on obtient une droite linéaire de pente $\frac{1}{Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max} b}$.

II.8.2 Isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906)

C'est une équation semi empirique largement utilisée. Ce modèle existe dans le cas de formation de multicouches à la surface de l'adsorbant où les sites sont hétérogènes. Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \times C_e^{1/n}$$

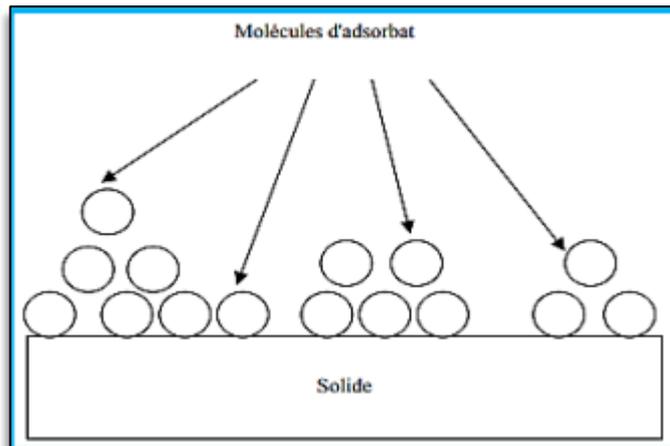


Figure 8 : Modèle d'adsorption multicouches [1]

L'équation linéaire du modèle de Freundlich peut être exprimée par la formule logarithmique suivante :

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln k_f$$

Le tracé de la droite $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les valeurs des constantes k_f et n de Freundlich

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

k_f : Constante de Freundlich estime approximativement la capacité d'adsorption.

n : Intensité d'adsorption.

II.9 Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption étudie la vitesse à laquelle un soluté est adsorbé sur un adsorbant, en suivant l'évolution de sa concentration dans le temps. Elle est généralement modélisée par deux approches principales : le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre.

II.9.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme

$$dQ/dt = k_1(Q_e - Q_t)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, Q_t=0$) et ($t=t, Q=Q_t$), on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min ou h)

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1} ou h^{-1})

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à k_1 et son ordonné à l'origine $\ln Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

II.9.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre II

Peut-être exprimé par la formule ci-après

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration, on peut obtenir plusieurs formes linéaires parmi lesquelles :

Où

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \times \frac{1}{t}$$

$$\frac{Q_t}{t} = k_2 Q_e^2 - k_2 Q_e \times Q_t$$

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t

. t : temps de contact (min ou h).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre (g. $mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ou

g. $mg^{-1} \cdot h^{-1}$) [30]

II.10 Conclusion

Le procédé d'adsorption représente aujourd'hui une solution technologique incontournable dans le traitement des effluents aqueux, en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son efficacité et de sa flexibilité. Grâce aux nombreux travaux de recherche, les mécanismes de fixation des polluants, les types d'adsorption, ainsi que les modèles isothermes et cinétiques sont désormais bien compris et largement utilisés pour concevoir et optimiser les systèmes d'adsorption. Toutefois, les enjeux environnementaux et économiques actuels orientent la recherche vers l'identification de nouveaux adsorbants issus de ressources renouvelables, à faible coût, et dotés de bonnes performances. Le développement de matériaux innovants, combiné à l'amélioration des outils de simulation et de prédiction des comportements d'adsorption, ouvre la voie à une meilleure maîtrise de cette technique dans les années à venir.

***Chapitre III : Matériels et
Méthodes***

III.1 Introduction

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie Des Procédés de l'université de Ghardaïa.

L'étude expérimentale de l'adsorption en vue de l'élimination d'un colorant cationique, le bleu de méthylène présent en solution aqueuse, l'adsorption est faite sur un adsorbant brut considéré comme un déchet agricole : Les pédicelle de datte.

Les pédicelles de datte est un produit ayant probablement des capacités à fixer diverses molécules par adsorption. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une étude expérimentale sur les différents paramètres qui influencent le phénomène.

Nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption, et optimiser des facteurs qui influent sur le rendement par modélisation et simulation à l'aide de logiciels comme : Minitab V 19, Design Expert V 11.

III.2 Préparation de l'adsorbant (déchet)

De nombreuses études ont exploré l'utilisation de déchets agricoles comme matériaux adsorbants, à l'image des peaux d'orange, des tiges de maïs ou encore des sciures de bois d'eucalyptus.

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur les pédicelles de datte, en raison de deux atouts majeurs :

- Leur disponibilité locale en grande quantité, en tant que sous-produit de la culture du palmier dattier.
- Leur coût très faible, d'autant plus qu'ils sont peu ou pas exploités dans d'autres usages.

Les pédicelles de datte, constituant la partie qui relie le fruit à la grappe, sont des résidus végétaux générés en grande quantité dans les zones de culture du palmier dattier. Leur utilisation en tant qu'adsorbant constitue une solution à la fois écologique, en réduisant les déchets agricoles, et économique, grâce à leur disponibilité abondante et à leur faible coût.



Figure 9 :Palmier dattier



Figure 10 : Les tiges de la datte



Figure 9:Les pédicelles de la datte

III.3 Procède de préparation des pédicelles de datte

III.3.1.1 Lavage

Au début du processus, on élimine manuellement les grosses impuretés (comme les pierres et les résidus de palmier), puis on découpe les pédicelles de dattes en morceaux de taille moyenne.

On les place ensuite dans un grand b cher, on les immerge dans l'eau et on les agite manuellement.

On laisse tremper pendant une heure, puis on les filtre.

Cette opération est répétée 3 à 4 fois jusqu'à ce que l'eau devienne claire.



Figure 10 : Lavage des pédicelles de datte

III.3.1.2 Séchage

Après lavage, on sèche les pédicelles de datte, puis coupe en petits morceaux



Figure 11: Séchage et coupage de pédicelle de datte (dimension 1cm)

III.4 Préparation du solution « adsorbat »

Le choix du colorant étudié, le bleu de méthylène (BM), repose sur plusieurs critères :

- ✓ Sa grande solubilité dans l'eau ;
- ✓ Sa facilité d'analyse rapide par spectrophotométrie dans le domaine du visible.

Une solution mère de 100 mg/L a été préparée dans un volume d'un litre, puis conservée à l'abri de la lumière. Des solutions filles ont été obtenues par dilutions successives. Les pesées nécessaires ont été effectuées à l'aide d'une balance de précision.

La solution mère a été obtenue par dissolution du sel de bleu de méthylène dans de l'eau distillée. Une courbe d'étalonnage a ensuite été tracée afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant dans les solutions aqueuses, après adsorption sur les pédicelles de datte.

III.5 Spectre d'absorption de BM en UV-visible

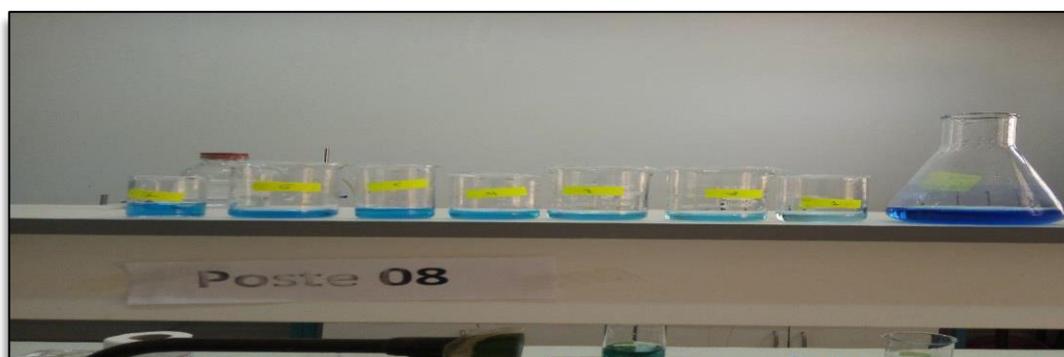


Figure 12: La solution mère avec les solutions filles.

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse quantitative basée sur la mesure de l'intensité lumineuse à une longueur d'onde spécifique. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse une solution, une partie de la lumière est absorbée par les molécules présentes, tandis que le reste est transmis.

Les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible de type UVILINE 9400C. Le bleu de méthylène (BM) présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 664 nm.

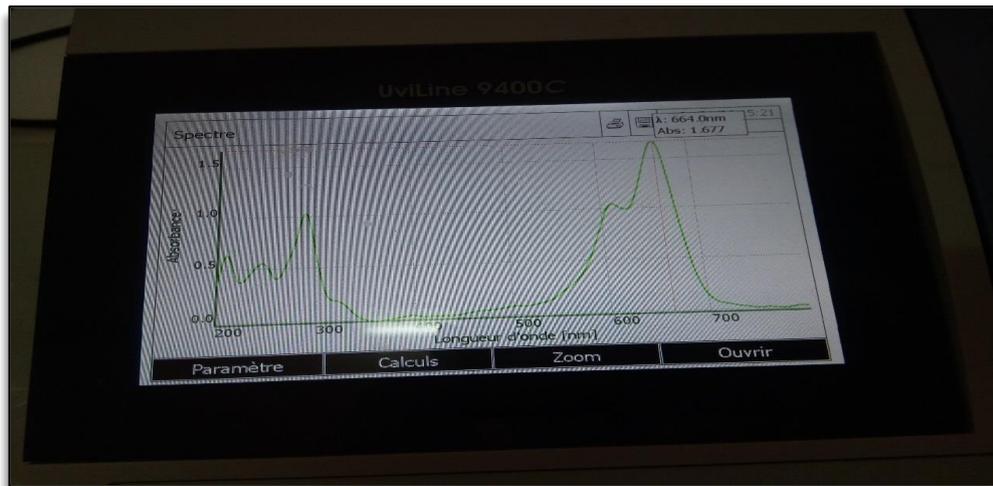


Figure 13 : La longueur d'onde du maximum d'absorption du BM.

III.6 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KCL$$

Avec :

A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent(A).

I_0 : Intensité du faisceau incident (A).

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$).

C : concentration massique du composé dosé(mol/l).

L : épaisseur de la cuve (cm).

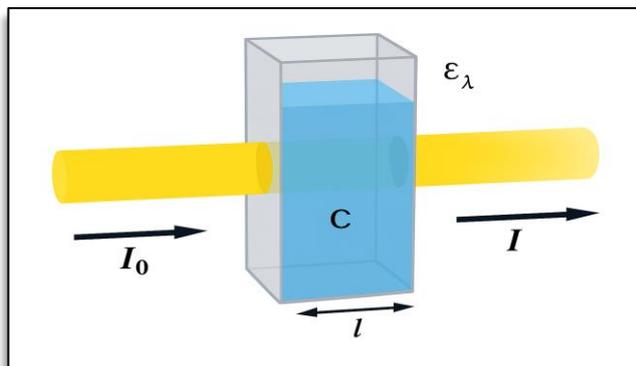


Figure 14 : La loi de Beer Lambert

III.7 Courbes d' étalonnage

La courbe d'étalonnage établie à partir des solutions diluées de colorant à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 664nm$, la figure montre une bonne linéarité de la fonction $Abs=f(C)$ et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode.

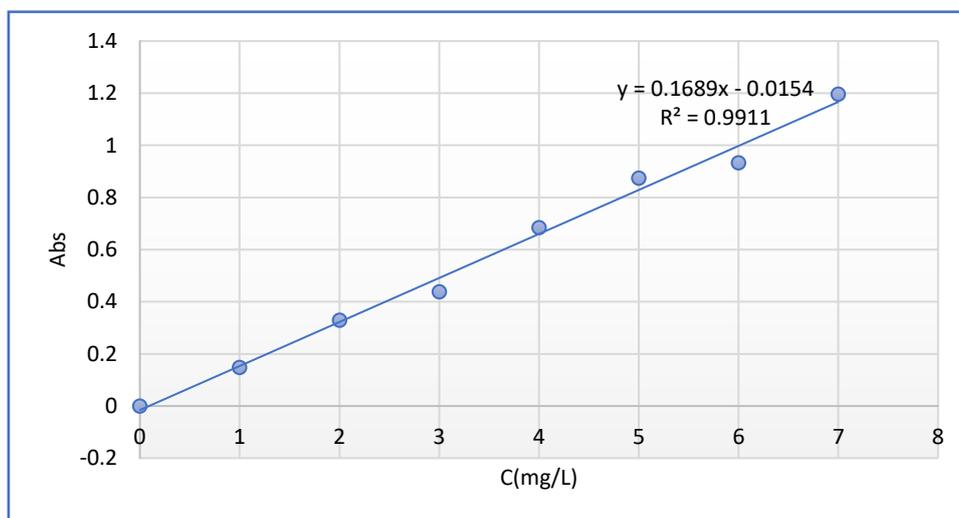


Figure 15 : Courbe d'étalonnage de BM à $\lambda_{max} = 664 nm$.

Equation courbe : $Y = 0,1689 X - 0,0154$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9911$.

III.8 Les Formules de calcul

Pour déterminer les concentrations résiduelles de BM dans la phase liquide à l'instant t, on utilise l'équation linéaire :

$$Y = 0,1689 X - 0,0154$$

Y : l'absorbance (A) à l'instant t.

X : la concentration résiduelle de BM à l'instant t.

❖ Pour calculer la quantité de BM biosorbée q_t (mg/g) à l'instant t :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

- C_0 : La concentration initiale (à t=0) de BM biosorbée dans la phase liquide (mg/l).
- C_t : La concentration de BM à l'instant t dans la phase liquide.
- m : Masse de biosorbant sec (g).

❖ Pour calculer la quantité de BM à l'équilibre q_e (mg/g), on utilise la formule suivante :

$$❖ q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

- C_e : La concentration de BM dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/l).
- V : Volume de la solution (L).
- m : Masse de biosorbant sec (g).

❖ Pour calculer le rendement de l'enlèvement de BM à l'instant t (%), on applique la formule :

$$❖ R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \dots\dots\dots (3)$$

III.9 Optimisation

III.9.1 Les plans d'expériences

Les plans d'expériences constituent une méthode efficace pour structurer les essais dans le cadre d'une recherche scientifique ou d'une étude industrielle. Ils s'appliquent à divers domaines et secteurs dès lors qu'il s'agit d'analyser la relation entre une variable d'intérêt, notée Y, et plusieurs facteurs influents X_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(X_i)$$

Il existe une grande variété de plans d'expériences, chacun adapté aux différentes situations que peut rencontrer un expérimentateur.

La compréhension de cette méthode repose sur deux concepts fondamentaux : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des variables étudiées.[34]

III.9.2 L'objectif des plans d'expérience

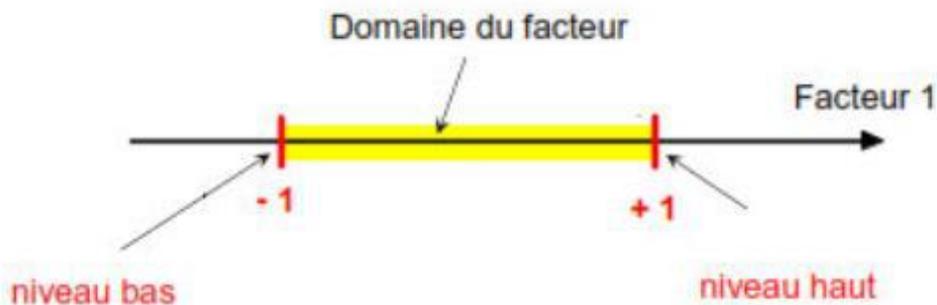
L'objectif des plans d'expériences est de réduire le nombre d'essais nécessaires en ne testant qu'un certain nombre de combinaisons judicieusement choisies. En faisant varier plusieurs facteurs en même temps, on peut étudier leurs effets, détecter les interactions et déterminer les conditions optimales. La méthode suit des étapes précises : définir le problème, planifier les essais, réaliser les expériences, puis analyser et optimiser les résultats.[35]

III.9.3 Terminologies

La variable d'intérêt, généralement désignée par y , est appelée **réponse**. Les paramètres susceptibles de modifier cette réponse sont appelés **facteurs**. Ainsi, dans le cadre des plans d'expériences, on étudie l'effet des facteurs sur la réponse. Les termes facteur et réponse sont des notions clés et couramment utilisées dans ce domaine.

III.9.4 Les niveaux de facteurs

Chaque facteur que nous avons représenté avec un axe gradué et orienté le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.



III.9.4.1 Les facteurs étudiés

Tableau 3 : Les niveaux des facteurs étudiés.

Niveaux	m (déchets)	pH	T	$C(NaCl)$	Vitesse d'agitation
-1	1	3	30	0,01	0

0	1,5	7	55	0,055	150
+1	2	11	80	0,1	300

III.9.4.2 Les réponses mesurées

Tableau 4 : Les réponses mesurées.

N	Réponse
(1)	$Qm (mg/g)$
(2)	$R (%)$

III.9.5 Unités codées et courantes

L'élaboration du modèle reliant la réponse aux paramètres opératoires nécessite la conversion de ces derniers en **variables codées**, aussi appelées **variables centrées réduites**. La relation utilisée pour passer des variables réelles aux variables codées est la suivante :

$$x = \frac{(A-A_0)}{pas}$$

où :

x : La variable codée.

A : La valeur réelle.

A_0 : Est la valeur centrale en unité courante.

pas : La valeur du niveau -1 au niveau 0.

III.9.6 Espace expérimental

- ❖ Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes.
- ❖ Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

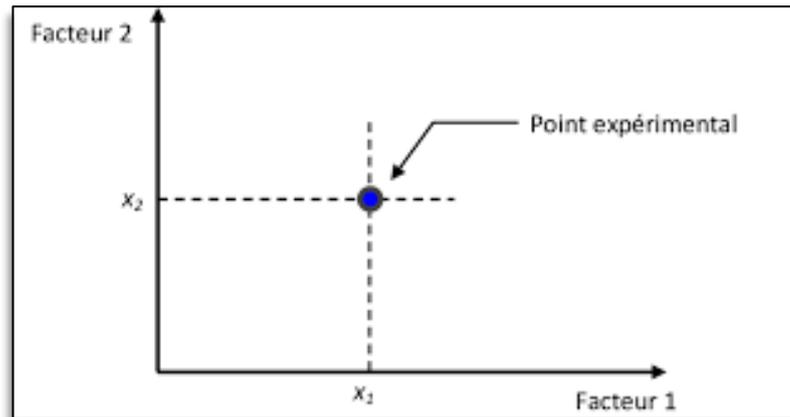


Figure 16 : Espace expérimental.

III.9.7 Plan de surface de réponse

Ces plans sont très utilisés car ils permettent d'identifier rapidement les facteurs influents et mènent souvent à des modèles simples mais efficaces. Toutefois, dans certains cas, une modélisation plus précise est nécessaire. On utilise alors les **plans pour surfaces de réponse**, qui reposent sur des **modèles polynomiaux du second degré**, prenant en compte les interactions entre les facteurs.

Le modèle mathématique associé est donc un modèle du second degré incluant des effets d'interaction.[36]

III.9.8 Plan composite centrée

Le plan composite centré est une méthode de planification expérimentale utilisée pour analyser la relation entre plusieurs variables indépendantes (facteurs) et une variable dépendante (réponse). Il est particulièrement adapté à l'étude de surfaces de réponse complexes tout en limitant le nombre d'expériences nécessaires [37, 38].

Ce type de plan comprend généralement trois catégories de points :

- **Points centraux** : correspondent aux niveaux moyens de tous les facteurs ; ils servent à évaluer les effets linéaires et la variabilité expérimentale.
- **Points factoriels** : situés aux niveaux extrêmes des facteurs (± 1), ils permettent d'analyser les effets principaux et les interactions entre facteurs.

- **Points axiaux (ou étoiles)** : positionnés à une distance α du centre le long des axes des facteurs, ils sont utilisés pour détecter les effets quadratiques et la courbure de la surface de réponse.

III.9.9 Plan de BOX BEHNKEN

En 1960, Box et Behnken ont introduit des plans permettant d'obtenir directement des modèles de second degré. Chaque facteur y est étudié à trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont simples à appliquer et présentent l'avantage d'être séquentiels, c'est-à-dire qu'il est possible de commencer par un certain nombre de facteurs et d'en ajouter d'autres par la suite sans que cela n'annule les essais déjà réalisés.[39]

Le plan de BOX-BEHNKEN pour trois facteurs est illustré par la figure suivante. Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de BOX-BEHNKEN pour 3 facteurs possède donc $12 + 3$ essais, soit 15 essais

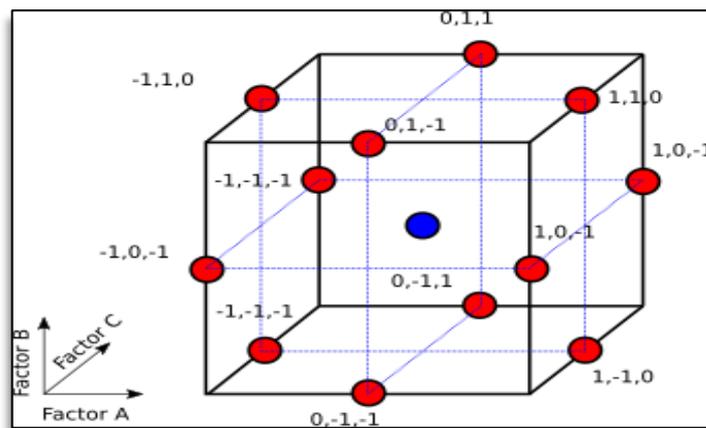


Figure 17: Cube de plan de BOX-BEHNKEN (trois facteurs).

III.9.9.1 Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN »

Tableau 5 : Tableau d'expérimentation de « BOX-BEHNKEN » pour 3 facteurs

N° essais	Facteur A	Facteur B	Facteur C	Réponse
1	+1	+1	0	y_1
2	+1	-1	0	y_2
3	-1	+1	0	y_3
4	-1	-1	0	y_4
5	+1	0	+1	y_5
6	+1	0	-1	y_6
7	-1	0	+1	y_7
8	-1	0	-1	y_8
9	0	+1	+1	y_9
10	0	+1	-1	y_{10}
11	0	-1	+1	y_{11}
12	0	-1	-1	y_{12}
13	0	0	0	y_{13}
14	0	0	0	y_{14}
15	0	0	0	y_{15}

- -1 : niveau bas.
- 0 : centre.
- +1 : niveau haut.

Le 1^{er} plan d'expérience mesure les deux réponses : Qm et R (%), Avec les trois facteurs : la température, la vitesse d'agitation (VA), et la masse de PD.

Le 2^{ème} plan d'expérience mesure le rendement (R) avec les trois facteurs la force ionique (la concentration de NaCl), et le pH

III.9.10 Modèle mathématique postulé

Pour établir une relation entre la réponse et les facteurs, on choisit à l'avance une forme mathématique, généralement un développement de Taylor-Maclaurin. En supposant les dérivées constantes, ce développement prend la forme d'un polynôme de degré variable :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + L + \sum a_{ii} x_{ii}^2 + a_{ij} \dots z x_i x_j \dots x_z$$

Où :

- Y : est la réponse étudiée, mesurée lors des expériences avec une certaine précision.
- x_i : Représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur. Ce niveau est supposé connu avec exactitude.
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Sont les coefficients du modèle, à déterminer à partir des résultats expérimentaux.

L'intérêt de ce type de modélisation est de pouvoir prédire la réponse pour différentes conditions sans devoir multiplier les essais expérimentaux. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori".[34]

III.10 Notions statistiques

C'est comme suit [40, 41] :

III.10.1 Analyse de variance

❖ *R-carré « coefficient de corrélation linéaire multiple »*

Le coefficient de détermination R^2 est une mesure statistique qui indique la part de la variance d'une variable dépendante expliquée par une ou plusieurs variables indépendantes dans un modèle de régression. Plus R^2 est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté aux données observées. En général, un modèle est considéré comme fiable si $R^2 \geq 0,95$.

❖ *R-carré ajusté*

Contrairement au R^2 simple, le R^2 ajusté prend en compte le nombre de variables explicatives dans le modèle. Il est donc plus pertinent pour comparer des modèles comportant un nombre différent de prédicteurs, car il pénalise l'ajout de variables non significatives.

❖ *R-carré prédit*

Le R^2 prédit évalue la capacité du modèle à anticiper les résultats de nouvelles observations. Il permet de juger si un modèle, bien ajusté aux données d'origine, reste performant pour des données non utilisées lors de sa construction.

❖ *Valeur p (p-value)*

La valeur p, ou probabilité, mesure la vraisemblance que les résultats observés soient dus au hasard (c'est-à-dire que l'hypothèse nulle soit vraie). Une valeur p inférieure ou égale à 0,05 est généralement considérée comme statistiquement significative, indiquant qu'il y a

moins de 5 % de chances que les résultats soient dus au hasard. Cela justifie le rejet de l'hypothèse nulle au profit de l'hypothèse alternative.

❖ ***Désirabilité (D)***

La fonction de désirabilité, proposée par Derringer et Suich, permet d'optimiser plusieurs réponses simultanément. Elle est largement utilisée dans les logiciels de plans d'expériences. Cette fonction varie entre 0 (résultat totalement insatisfaisant) et 1 (satisfaction maximale), facilitant la recherche du meilleur compromis global.

❖ ***Surfaces de réponse***

Chaque point dans le domaine expérimental correspond à une réponse. L'ensemble de ces réponses forme une surface appelée *surface de réponse*, qui permet de visualiser et d'optimiser le comportement du système étudié.

III.11 Conclusion

Les méthodes adoptées sont bien structurées, allant de la préparation de l'adsorbant à l'analyse spectrophotométrique, en passant par l'application des formules de calcul appropriées et l'étude cinétique. L'optimisation à l'aide du plan d'expérience de Box-Behnken a permis de modéliser et simuler le processus de biosorption du bleu de méthylène avec une grande précision, tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires.

***Chapitre IV : Résultats et
discussions***

IV.1 Effet de la concentration initiale

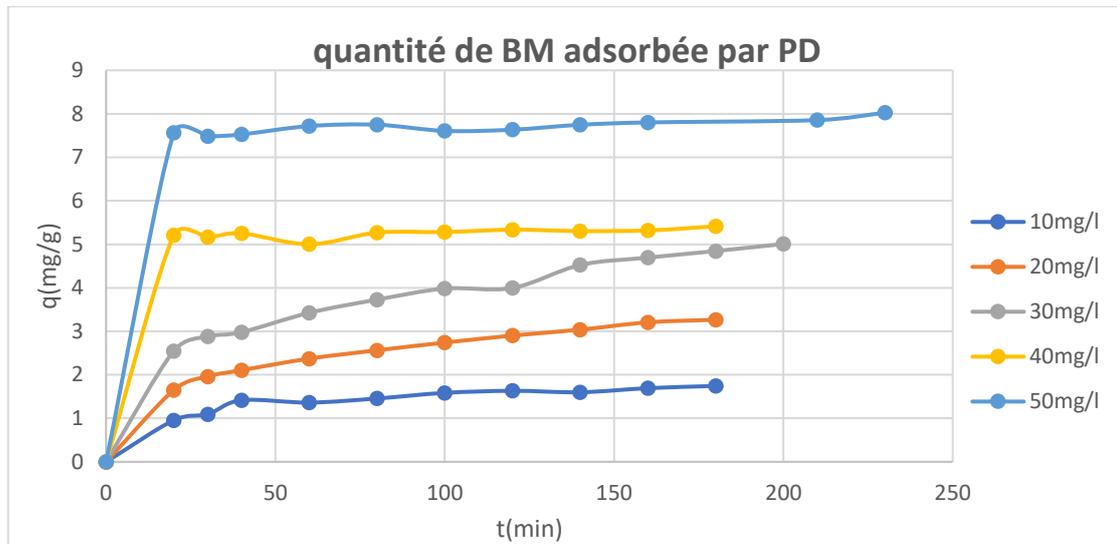


Figure 18 L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de BM.

On observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps pour toutes les concentrations initiales, ce qui montre que la quantité de BM adsorbée par les PD est fortement influencée par la concentration du colorant au départ. L'adsorption est particulièrement rapide au cours des 50 premières minutes, ce qui peut s'expliquer par la disponibilité initiale d'un grand nombre de sites actifs à la surface des PD.

Après environ une heure, le système atteint un état d'équilibre dynamique où la quantité de BM adsorbée devient presque constante. Cette stabilisation suggère une saturation progressive des sites d'adsorption. De plus, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de BM entraîne une hausse de la capacité d'adsorption, ce qui s'explique par une force motrice plus importante pour le transfert du colorant vers les sites actifs.

Pour les temps de contact prolongés, la vitesse d'adsorption diminue, car les molécules de BM doivent diffuser à l'intérieur des pores plus profonds du matériau. La stagnation de la capacité d'adsorption à des concentrations élevées peut également être due à la saturation des sites disponibles sur la surface des PD.

IV.2 Modélisation des équilibres des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption les plus couramment utilisées pour représenter les équilibres sont celles de Langmuir et de Freundlich. L'objectif de cette modélisation est de reproduire fidèlement les données expérimentales liées à l'adsorption

IV.2.1 Modèle de Langmuir

Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir 1 sont rassemblés dans le tableau 3.

$$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \dots \dots \dots (1)$$

Tableau 6 : Les paramètres de modèle de Langmuir

	<i>C_e</i> (mg/l)	<i>q_e</i> (mg/g)	1/ <i>c_e</i> (l/mg)	1/ <i>q_e</i> (g/mg)
10	3,22912966	1,69271758	0,30968097	0,590766
20	7,1722913	3,20692718	0,13942546	0,31182498
30	11,2220249	4,69449378	0,08911048	0,21301551
40	18,723505	5,31912374	0,0534088	0,18800089
50	18,7886323	7,80284192	0,05322367	0,12815843

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption de BM par PD en utilisant l'équation de Langmuir est présentée sur la courbe suivante :

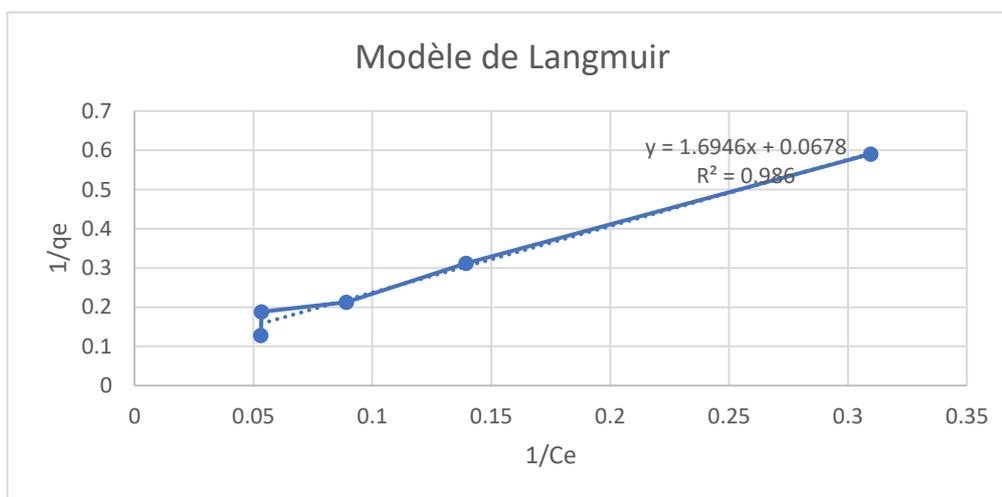


Figure 19: Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par PD par l'équation de Langmuir.

D'après la courbe on a :

$$\frac{1}{q_e} = 1.6946\left(\frac{1}{C_e}\right) + 0.0678 \dots \dots \dots (2)$$

IV.2.2 Modèle de Freundlich

Les paramètres équationnels de modèle de Freundlich sont rassemblés dans le tableau 5.

$$\ln(q_e) = f(\ln(C_e)) \dots \dots \dots (3)$$

Tableau 7 : Les paramètres de modèle de Freundlich.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln(C_e)$	$\ln(q_e)$
10	3,22912966	1,69271758	1,17221265	0,52633528
20	7,1722913	3,20692718	1,97022517	1,16531321
30	11,2220249	4,69449378	2,41787835	1,54639029
40	18,723505	5,31912374	2,92977969	1,67130858
50	18,7886323	7,80284192	2,93325202	2,05448802

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM par les PD à l'aide de la relation de Freundlich est présentée sur la courbe :

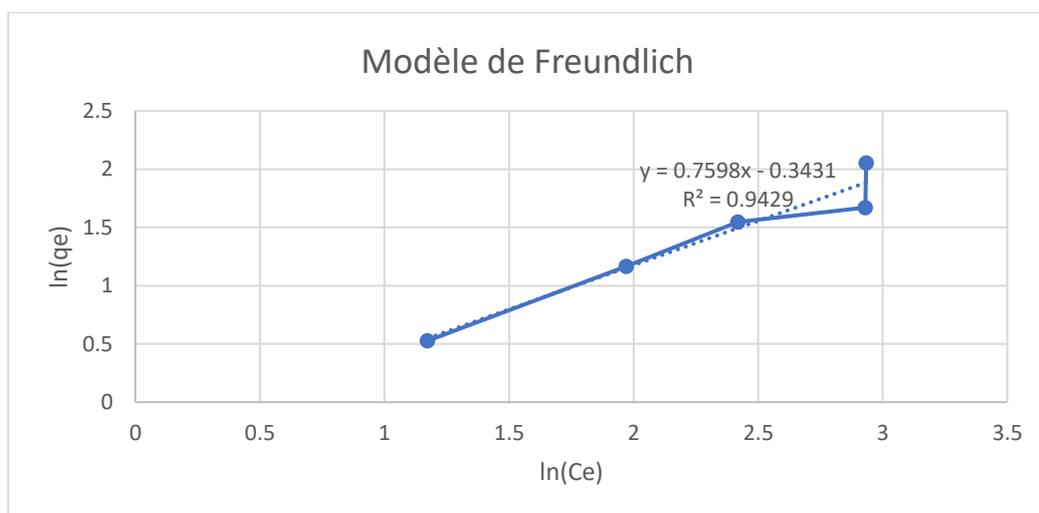


Figure 20 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par CA par l'équation de Freundlich.

D'après la courbe on a :

$$\ln(q_e) = 0.7598 \ln(C_e) - 0.3431 \dots\dots\dots (4)$$

D'après les deux figures précédentes, on observe que les coefficients des corrélations obtenues par le modèle de Langmuir et modèle de Freundlich sont respectivement : $R^2 = 0.986$ et $R^2 = 0.9429$, cela indique que les deux modèles sont convenables, mais le modèle de Langmuir est le meilleur pour les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM.

IV.3 Cinétique d'adsorption de BM

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre du colorant BM et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de

l'adsorption, Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption ; les modèles cinétiques de premier et de second ordre.

IV.3.1 Modèle cinétique de 1^{er} ordre

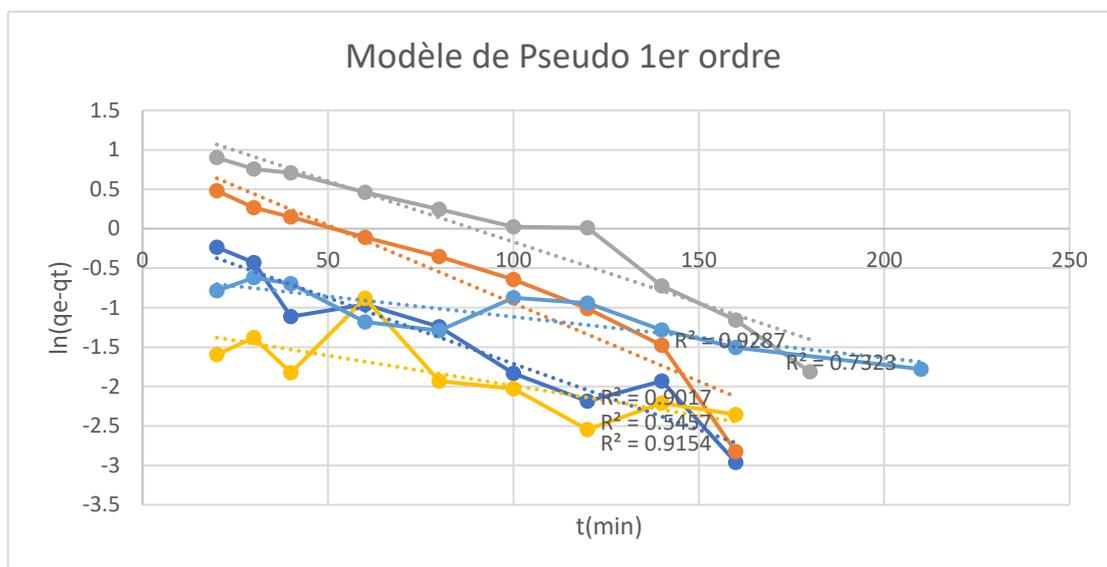


Figure 21:Modèle de Pseudo 1er ordre.

IV.3.2 Modèle cinétique de 2^{ème} ordre

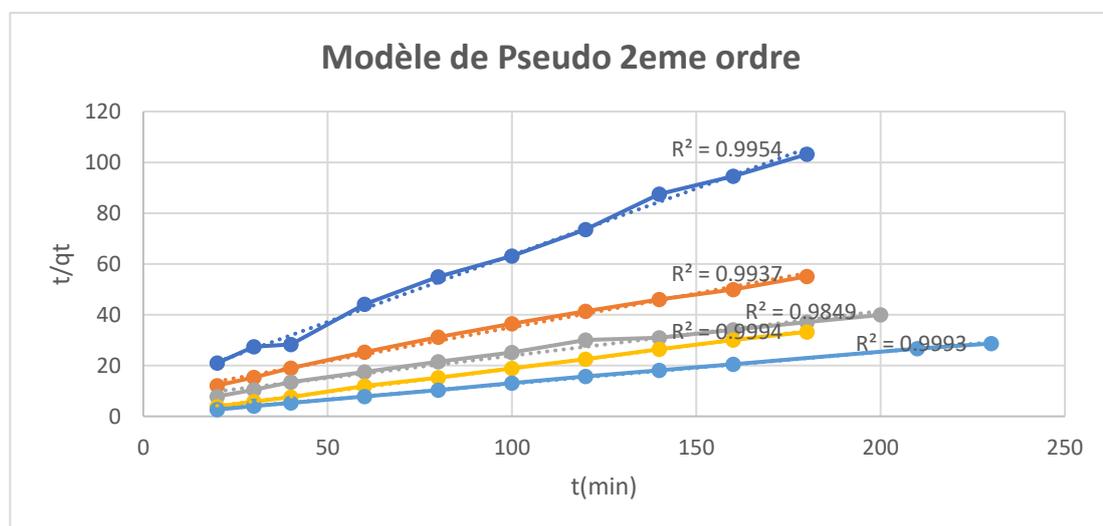


Figure 22 : Modèle de Pseudo 2eme ordre.

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de corrélation des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre indiquent que la cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorbant étudié.

IV.4 Optimisation d'adsorption de BM

IV.4.1 Analyse des réponses (Qm et R)

IV.4.1.1 Plan 1 : analyse de la réponse (Qm)

➤ Analyse de la variance

Tableau 8 : Coefficients de régression estimés pour la Qm dans plan 01 (Unité courante).

Source	DL	Som ajust	Car	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	5	79,1786		15,8357	157,14	0,000
Linéaires	3	65,2556		21,7519	215,85	0,000
m	1	63,2450		63,2450	627,59	0,000
T	1	1,0962		1,0962	10,88	0,009
Va	1	0,9144		0,9144	9,07	0,015
Carré	1	12,2467		12,2467	121,53	0,000
m*m	1	12,2467		12,2467	121,53	0,000
T*T	1	0,307		0,307	0,45	0,533
Interaction à 2 facteurs	2	1,6763		1,6763	16,63	0,003
m*T	1	1,6763		1,6763	16,63	0,003
m*Va	1	0,3341		0,3341	4,89	0,078
T*Va	1	0,1970		0,1970	2,88	0,150
Erreur	9	0,9070		0,1008		
Inadéquation de l'ajustement	7	0,8893		0,1270	14,36	0,067
Erreur pure	2	0,0177		0,0088		
Total	14	80,0856				

Tableau 9 : Récapitulatif du modèle.

S	R carré	R ² Ajusté)	R carré (prév)
0,317451	98,87%	98,24%	96,17%

D'après le tableau 8 Le modèle était très significatif en raison d'une valeur de probabilité très faible ($p = 0,005$) comme indiqué par l'ANOVA des modèles de régression. D'autre part, l'ensemble des effets linéaires avec la valeur de $P \leq 0,0001$ indique qu'il existe un effet linéaire significatif pour les facteurs principaux (**m,T**), La conversion varie donc selon les termes linéaires.

- Il y a un effet quadratique pour le carrée m^*m tel que la valeur de P est $P = 0,005$
- Il y a un effet significatif pour l'interaction : $m \times T$.
- La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 98,87\%$ et la statistique R-carré ajustée $R^2 \text{ Ajusté} = 98,24\%$ les deux sont bonnes et très proches a 1, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté et définit bien le comportement réel du système.
- $R^2 \text{ prév} = 96,17\%$ Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

Quand les valeurs de R^2 , R^2 ajusté et R^2 prévu sont proches, cela montre que le modèle n'est pas surajusté. Cela veut dire qu'il est solide et qu'il représente bien le fonctionnement réel du système étudié.

➤ Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant.

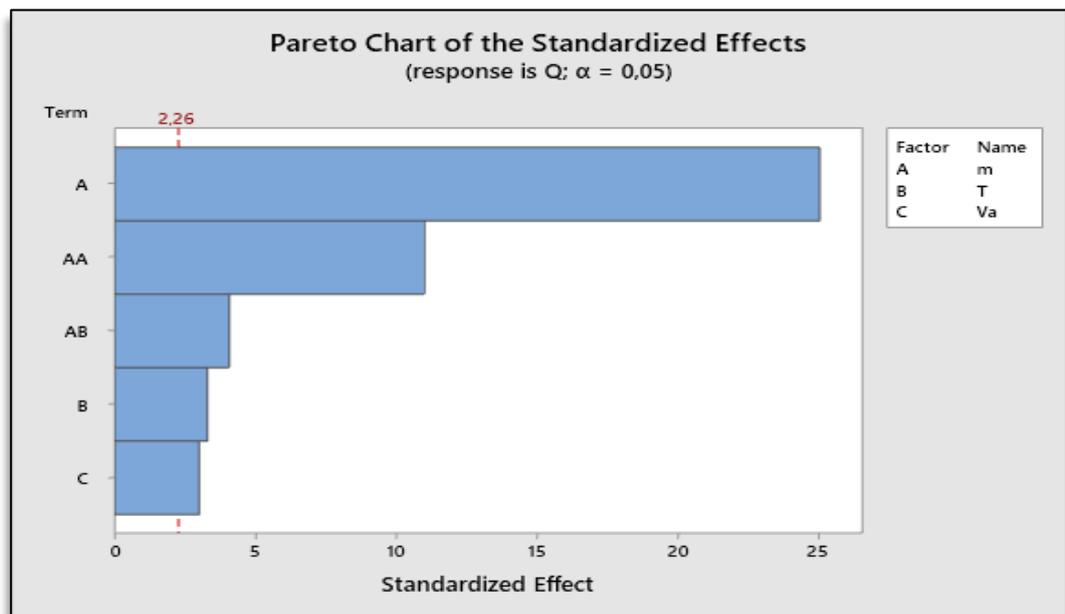


Figure 23 : Diagramme de Pareto des effets normalisés pour la réponse Q_m

➤ Equation de régression en unités non codées

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$Q_m = 3,105 - 2,812 m + 0,370 T + 0,338 VA + 1,811 m * m - 0,647 m * T$$

➤ Les principaux effets et interactions qui influent sur Q_m

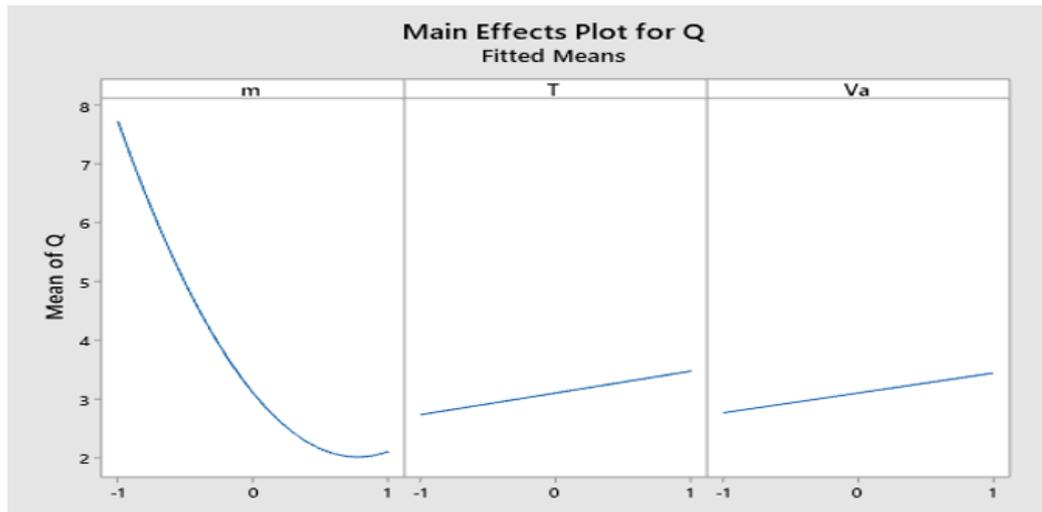


Figure 24 : Graphique des effets principaux pour Q_m .

➤ Masse adsorbante (m) :

Effet linéaire négatif (-2.812) : Contre-intuitif, suggère qu'une augmentation initiale de la masse réduit Q_m .

Terme quadratique positif (+1.811 m^2) : Indique un rebond de Q_m à très haute masse, probablement dû à la saturation des sites actifs. À faible masse, l'adsorbant est sous-utilisé ; à haute masse, la compétition entre sites réduit Q_m avant que la saturation ne rétablisse l'équilibre. À faible masse, chaque gramme d'adsorbant est hautement efficace (surface spécifique maximale). À haute masse, les sites deviennent inaccessibles (phénomène "saturation des sites actifs" des pores).

➤ Température (T) :

Effet linéaire positif (+0,370) : L'augmentation de T améliore légèrement Q_m , possiblement par activation des sites.

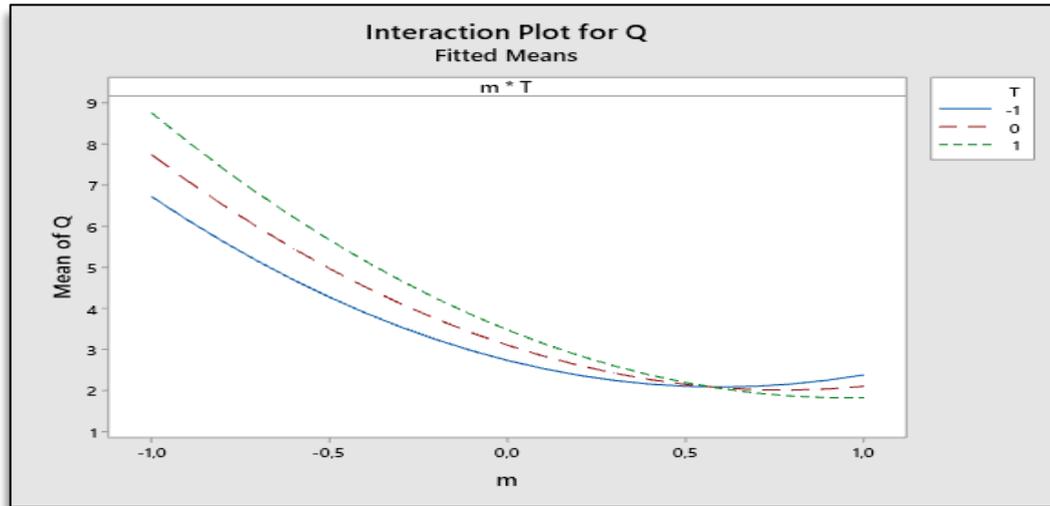
Interaction négative avec m (-0,647 $m \times T$) : À haute masse, la température réduit l'efficacité, peut-être par désorption compétitive. Son effet positif sur Q_m .

➤ Agitation (VA) :

Effet linéaire positif (+0,338) : Améliore le transfert de masse, mais moins impactant que pour le rendement (R).

- **Étude de Kumar & Jena (2016)** sur l'adsorption de bleu de méthylène rapportent une capacité Q maximale à faible masse adsorbante, cohérent avec notre terme **-2,812 m** . [42]

- **Travaux de Foo & Hameed (2010)** montrent que les termes quadratiques de masse (+1,811 m²) reflètent souvent une complexité poreuse.[43]



➤ *La validation du Modèle*

Figure 25 : Diagramme des interactions entre m et T pour Qm.

Les

conditions de Qm obtenu à l'aide du modèle au niveau haut étaient les suivantes :

Tableau 10 : Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
m	-1 (1 g)
T	+1 (80 °C)
VA	+1 (300 rpm)

Dans ces conditions, le modèle à estimer une réponse maximale de (Qm=9,0840mg/g) pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédentes, où la valeur résultante est de (Qm=9,0935mg/g).

Tableau 11 : La valeur estimée et la valeur expérimentale.

	Estimée	Expérimentale
Qm (mg/g)	9,0840	9,09

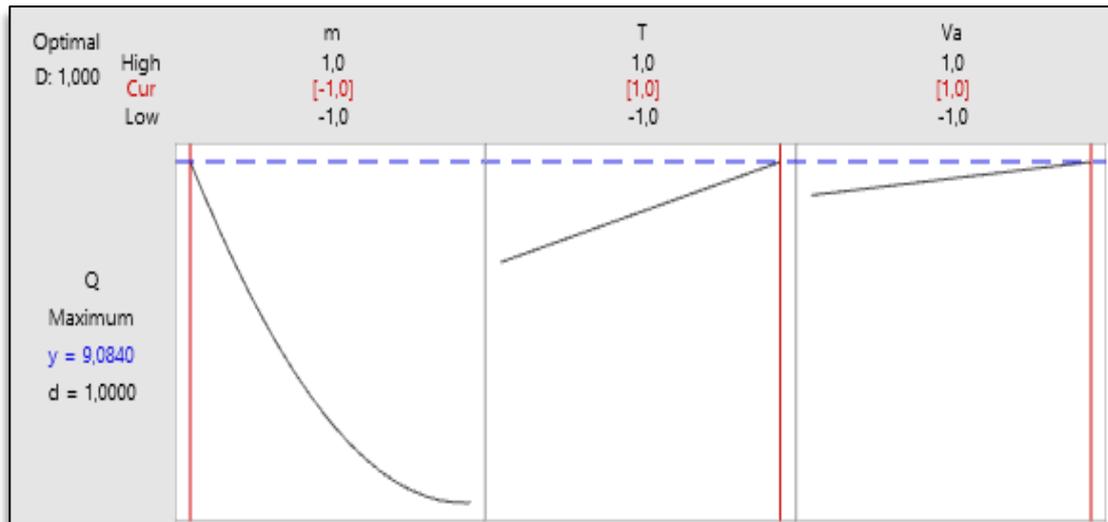


Figure 26: Optimisation de la réponse Q_m .

La valeur de la désirabilité ($d=1$) indique que le modèle est validé et bien conçu pour prédire l'état d'adsorption optimal.

- ❖ **Mécanisme** : À faible masse, chaque gramme d'adsorbant est pleinement exploité (surface spécifique maximale), évitant la saturation des sites.

Le terme positif (+0,370 T): indique que la haute température favorise Q_m , probablement en augmentant la mobilité moléculaire du bleu de méthylène. Activant les sites poreux des pédicelles de datte.

L'effet positif (+0,338 VA) confirme que l'agitation améliore le transfert de masse, même pour Q_m .

Kumar & Jena (2016) Observent aussi une capacité Q_m maximale à faible masse adsorbante pour le bleu de méthylène, cohérent avec $m = -1$. [42]

Auta & Hameed (2014) Rapportent que la température améliore Q_m sur les biosorbants poreux, mais pas toujours R (dépend de la stabilité thermique). [44]

➤ Analyse de la surface de réponse

Les figures (28,29,30) montrent l'effet de la masse m d'adsorbant, La température T et La vitesse d'agitation Va

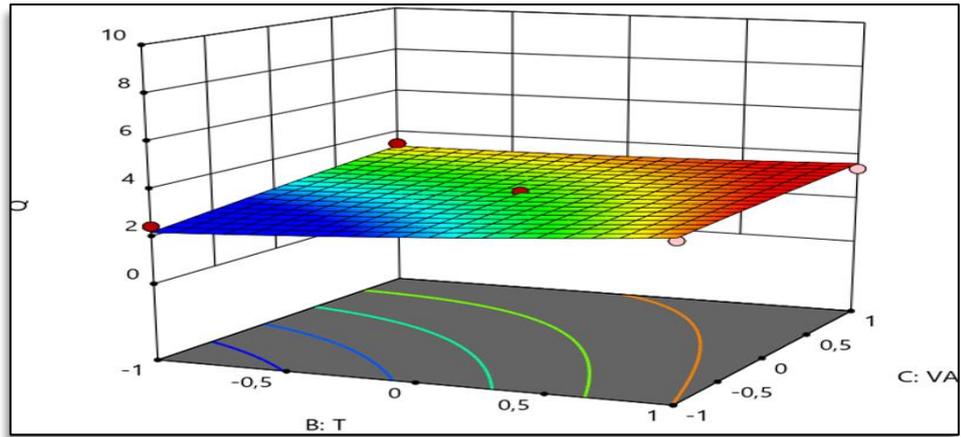


Figure 27 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la VA et de T sur Q_m

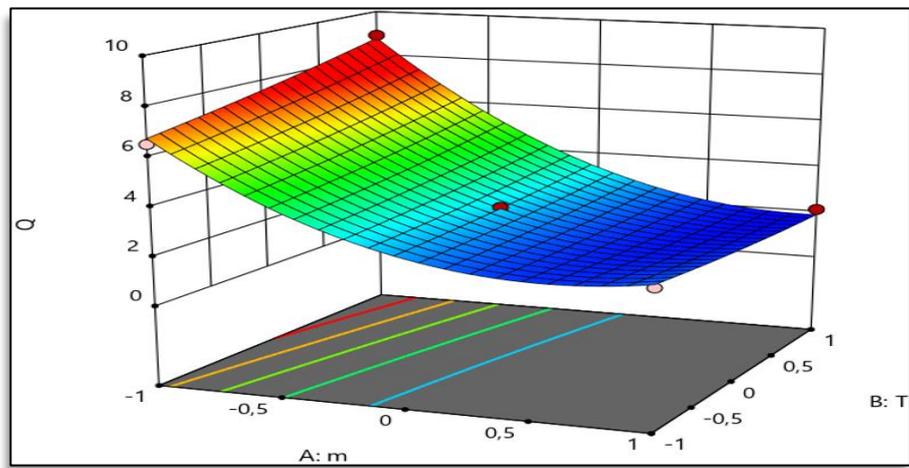


Figure 28 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de m sur Q_m

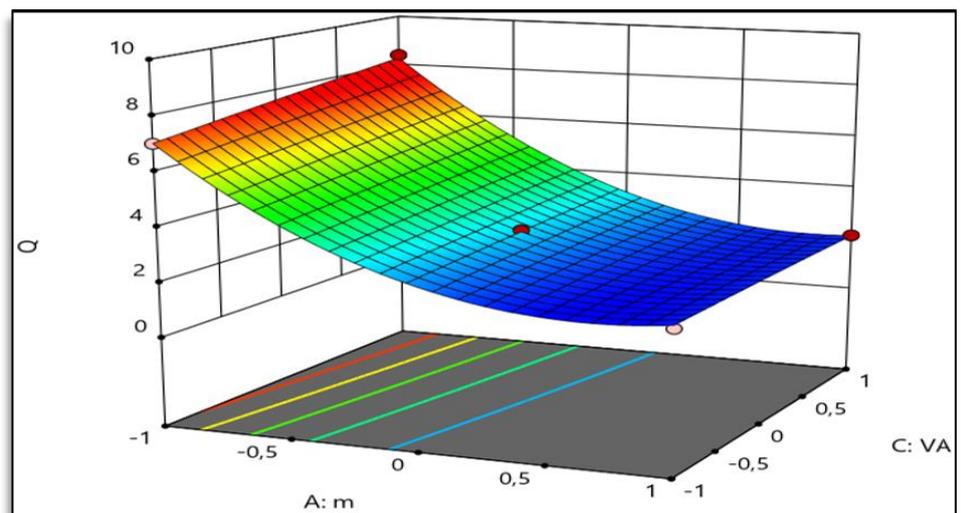


Figure 29 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la m et de VA sur Q_m

- Ces figures montrent les effets de deux facteurs sur la réponse R à la fois, Dans toutes les figures présentées, le troisième facteur a été maintenu au niveau zéro.

IV.4.1.2 Plan 1 : analyse de la réponse (R)

➤ *Analyse de la variance*

Tableau 12 : Coefficients de régression estimés pour la R dans plan 01 (Unité courante).

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	7	1158,01	165,431	22,47	0,000
Linéaires	3	589,96	196,653	26,71	0,000
m	1	31,05	31,050	4,22	0,079
T	1	84,06	84,062	11,42	0,012
Va	1	474,85	474,845	64,50	0,000
Carré	2	169,86	84,930	11,54	0,006
m*m	1	89,96	89,962	12,22	0,010
T*T	1	92,03	92,030	12,50	0,010
Va*Va	1	16,42	16,419	2,37	0,184
Interaction à 2 facteurs	2	398,20	199,098	27,04	0,001
m*T	1	170,43	170,435	23,15	0,002
m*Va	1	0,50	0,505	0,07	0,798
T*Va	1	227,76	227,762	30,94	0,001
Erreur	7	51,54	7,362		
Inadéquation de l'ajustement	5	40,37	8,074	1,45	0,457
Erreur pure	2	11,17	5,584		
Total	14	1209,55			

Tableau 13 : Récapitulatif du modèle.

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
2,71338	95,74%	91,48%	75,05%

D'après le tableau 12, le modèle est très significatif, comme l'indique une valeur de probabilité très faible ($p = 0,000$) pour le test global du modèle selon l'ANOVA, ce qui confirme que la régression explique de manière significative la variation de la réponse R.

- D'autre part, L'analyse des **effets linéaires** montre que le facteur **Va** est hautement significatif ($p = 0,000$), tout comme **T** ($p = 0,012$). En revanche, le facteur **m** a une valeur de p légèrement supérieure au seuil de signification ($p = 0,079$), ce qui suggère un effet

moins marqué. L'ensemble des effets linéaires est globalement significatif ($p = 0,000$), indiquant que la réponse varie de manière significative avec ces facteurs principaux.

- Il existe également un **effet quadratique significatif**, en particulier pour $m*m$ et $T*T$ ($p = 0,010$), ce qui montre un comportement non linéaire de la réponse par rapport à ces variables.
- Concernant les **interactions à deux facteurs**, les résultats montrent une forte influence conjointe :
 - L'interaction $m*T$ est significative ($p = 0,002$),
 - L'interaction $T*Va$ est également très significative ($p = 0,001$),
ce qui signifie que la combinaison de ces facteurs influence notablement la réponse
- D'après l'analyse de la variance et les valeurs obtenues dans le tableau 12 on constate que :
 - La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 95,74\%$ est bonne et $R^2 \text{Ajusté} = 91,48\%$, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté.
 - La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 95,74\%$, et la statistique $R^2 \text{Ajusté} = 91,48\%$, les deux sont bonnes et très proches à 1, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté et définit bien le comportement réel du système.
 - Le $R^2_{\text{prév}} = 75,05\%$ montre une **bonne capacité de prédiction**, bien que légèrement inférieure à R^2 . Cela indique une certaine robustesse du modèle, avec un risque modéré de surajustement

➤ Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant.

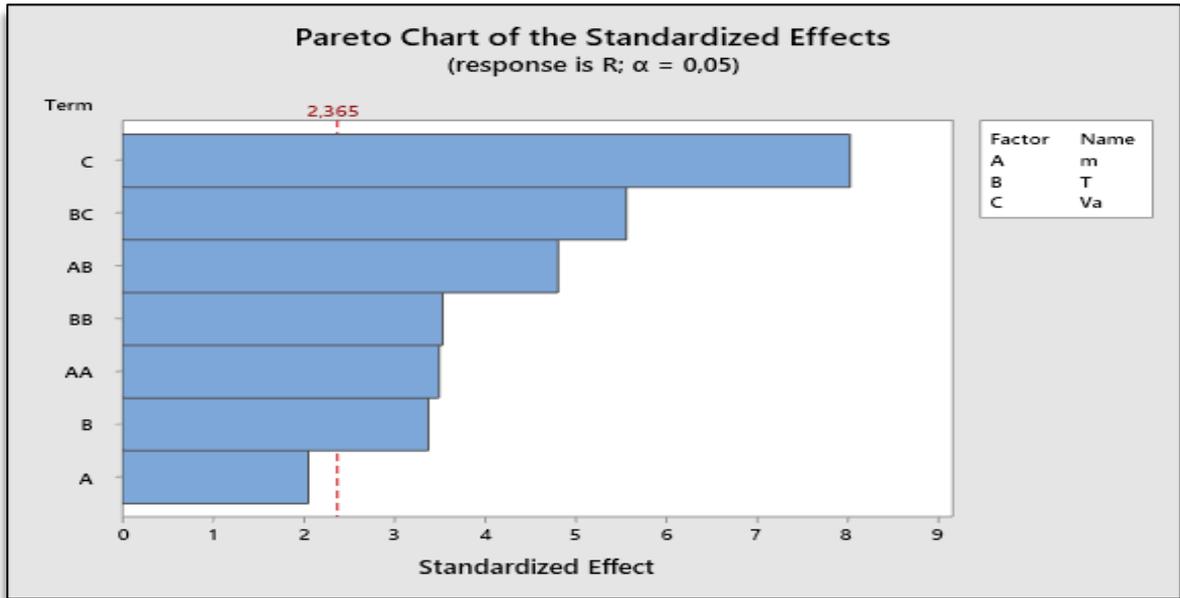


Figure 30 : Diagramme de Pareto des effets normalisés pour la réponse R.

➤ Equation de régression en unités non codées

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes restants sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$R = 67,27 + 1,970 m + 3,242 T + 7,704 VA + 4,92 m*m + 4,98 T*T - 6,53 m*T - 7,55 T*VA$$

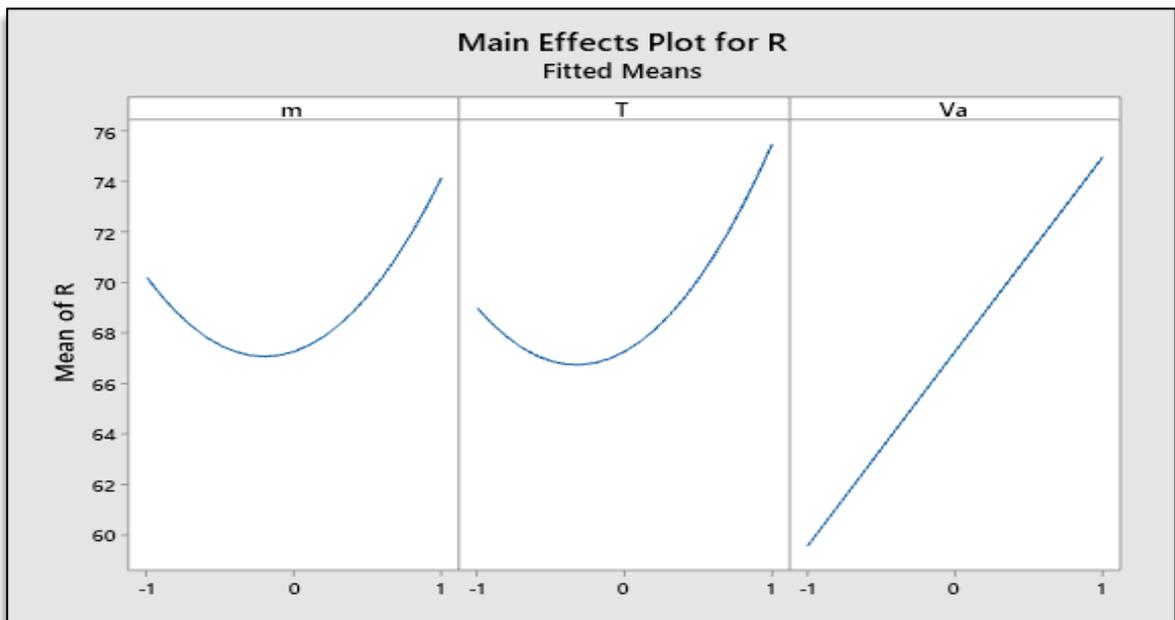


Figure 31 : Graphique des effets principaux pour R.

D'après la figure 32, et le modèle mathématique on observe que :

m : Masse de l'adsorbant – Un coefficient positif (+1,970) indique qu'une augmentation de la masse améliore le rendement, mais l'effet quadratique (+4,92 m²) suggère une possible optimisation au-delà d'un certain seuil.

T : Température – L'effet linéaire (+3,242) et quadratique (+4.98 T²) montre que la température améliore significativement le rendement, mais des interactions négatives avec la masse (-6,53 m×T) et la vitesse d'agitation (-7,55 T×VA) pourraient limiter cet effet à hautes valeurs.

VA : Vitesse d'agitation – Le coefficient linéaire élevé (+7,704) indique un impact très positif, mais l'interaction négative avec la température (-7,55 T×VA) suggère qu'une agitation excessive à haute température pourrait réduire l'efficacité.

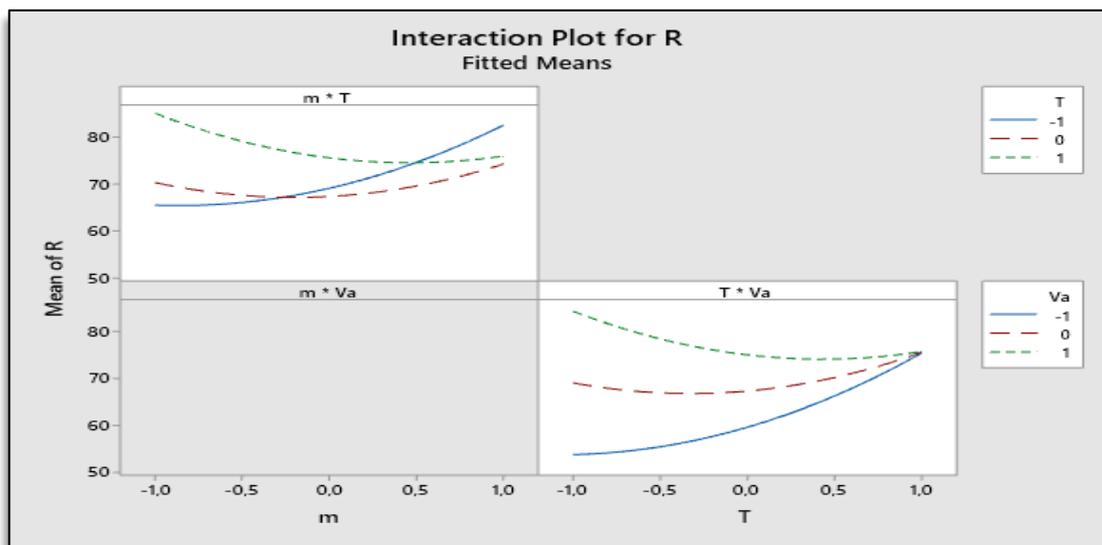


Figure 32 : Diagramme des interactions pour R.

➤ *La validation du Modèle*

Les conditions de R obtenu à l'aide du modèle au niveau haut étaient les suivantes :

Tableau 14 : Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
m	+1 (2 g)
T	-1 (30 ⁰ C)
VA	+1 (300 rpm)

Dans ces conditions, le modèle à estimer une réponse maximale de ($R = 97,6721\%$) / pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédentes, où la valeur résultante est de ($R = 97,53\%$).

Tableau 15 : La valeur estimée et la valeur expérimentale.

	Estimée	Expérimentale
R (%)	97,6721	97,53

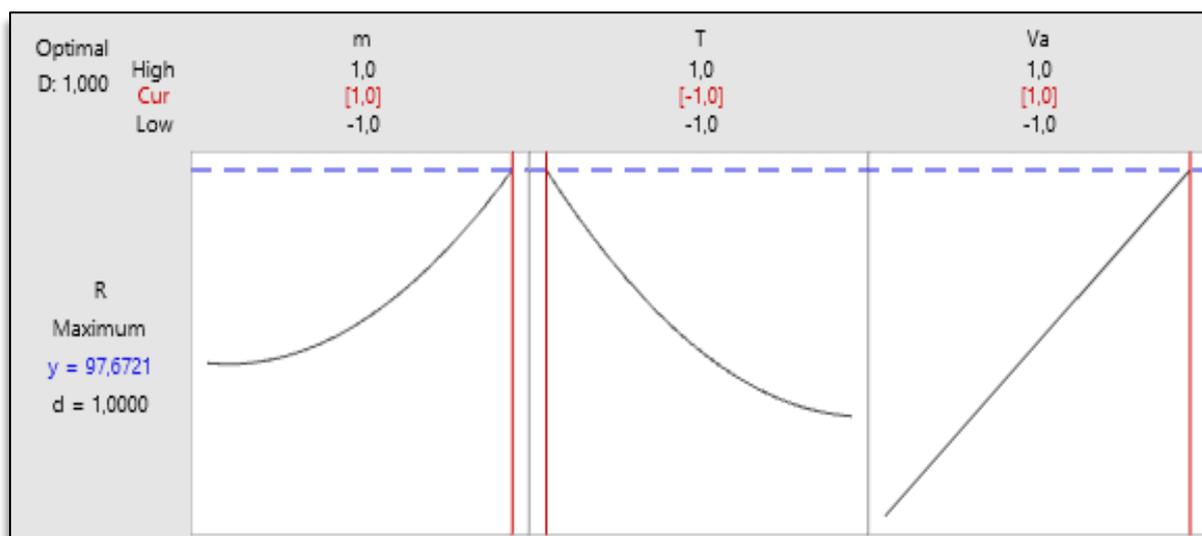


Figure 33 : Optimisation de la réponse R(%).

La valeur de la désirabilité ($d=1$) indique que le modèle est validé et bien conçu pour prédire l'état d'adsorption optimal.

Les paramètres optimaux ($m = +1$, $T = -1$, $VA = +1$) donnent $R = 97,67$:

- **Masse élevée ($m = +1$)** : Maximise les sites d'échange cationique (groupes $-OH$, $-COOH$ des tiges).
- **Température basse ($T = -1$)** :
 - Le bleu de méthylène a une adsorption souvent exothermique sur les biomatériaux [45]
 - Évite la compétition avec l'eau pour les sites polaires à haute température.
- **Agitation élevée ($VA = +1$)** : Réduit la résistance au transfert de masse pour ce colorant de grande taille moléculaire.

Les études antérieures confirment partiellement nos résultats, mais révèlent des spécificités propres aux pédicelles de datte. Contrairement à d'autres biosorbants (ex. bois, noix de coco), l'adsorption du bleu de méthylène est optimisée à **basse température** ($T = -1$), en accord avec sa nature exothermique sur les biomatériaux [46]. L'agitation élevée ($VA = +1$) améliore le transfert de masse, mais son interaction négative avec la température ($-7,55 T \times VA$) met en évidence un compromis unique, probablement dû à la microstructure poreuse des tiges et à la compétition avec l'eau pour les sites polaires [45]. Les groupes fonctionnels (-OH, -COOH) des tiges favorisent les interactions électrostatiques avec le colorant cationique, tandis que la masse adsorbante élevée ($m = +1$) maximise l'accès aux sites sans saturation rapide, contrairement à certains adsorbants conventionnels [47]. Ces mécanismes expliquent le rendement exceptionnel (97,67%) sous ces conditions optimisées.[44]

➤ *Analyse de la surface de réponse*

Les figures (35, 36 et 37) montrent l'effet de la masse d'adsorbant, la température et la vitesse d'agitation sur l'adsorption.

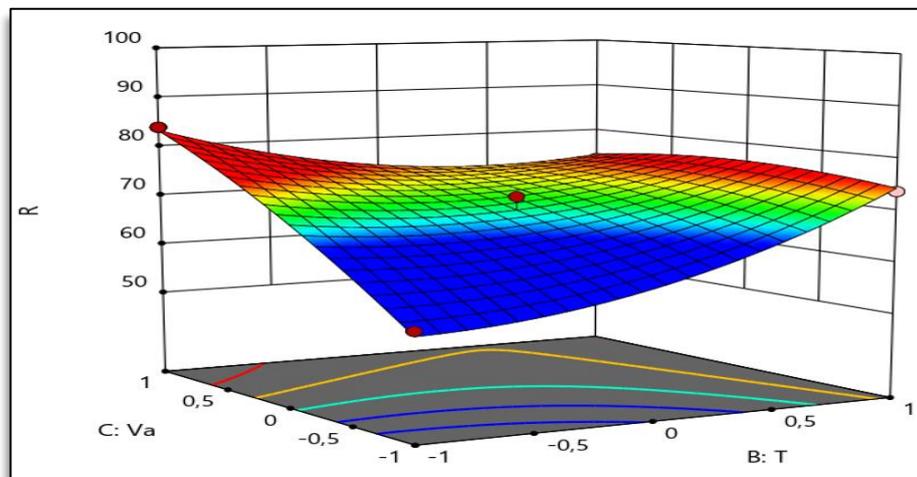


Figure 34 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la VA et de T sur R.

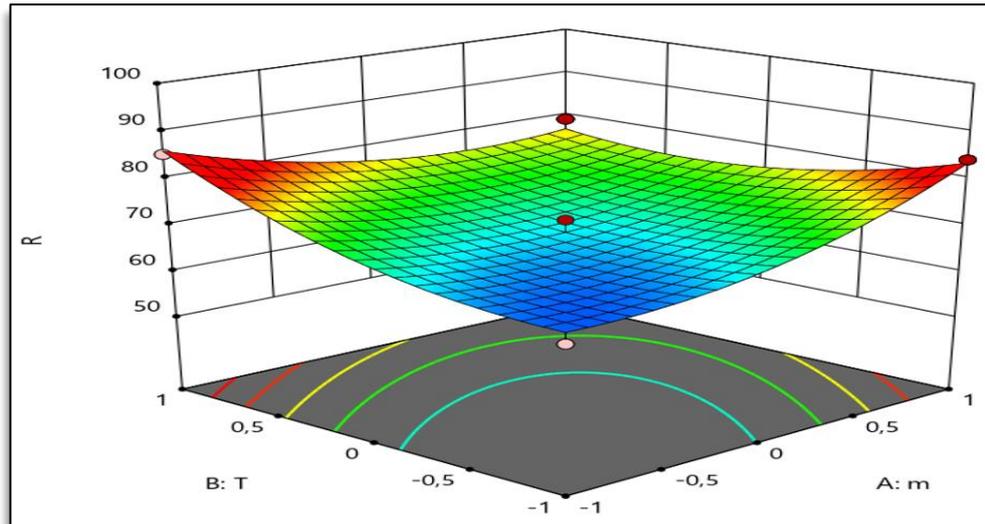


Figure 35 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la T et de m sur R.

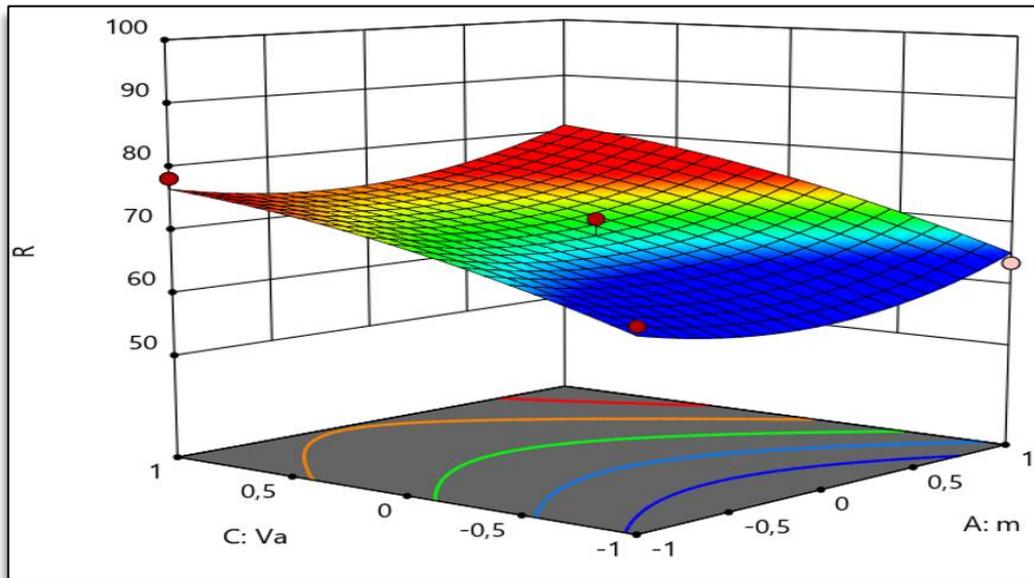


Figure 36 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la VA et de m sur R.

- Ces figures montrent les effets de deux facteurs sur la réponse R à la fois, Dans toutes les figures présentées, le troisième facteur a été maintenu au niveau zéro.

IV.4.1.3 Plan 2 : analyse de la réponse (Qm)

➤ Analyse de la variance

Tableau 16 : Coefficients de régression estimés pour la Qm dans plan 02 (Unité courante).

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	4	24,8887	6,2222	617,90	0,000
Linéaires	2	21,3566	10,6783	1060,42	0,000
pH	1	21,0598	21,0598	2091,35	0,000
C	1	0,2968	0,2968	29,48	0,002
Square	2	3,5320	1,7660	175,38	0,000
pH*pH	1	3,0584	3,0584	303,72	0,000
C*C	1	0,4736	0,4736	47,03	0,000
Erreur	6	0,0604	0,0101		
Inadéquation de l'ajustement	4	0,0604	0,0151	*	*
Erreur pure	2	0,0000	0,0000		
Total	10	24,9491			

Tableau 17 : Récapitulatif du modèle

S	R ²	R ² Ajusté	R ² prév
0,100349	99,76%	99,60%	98,95%

D'après le tableau 16, le modèle était très significatif en raison d'une valeur de probabilité très faible ($p = 0,005$) comme indiqué par l'ANOVA des modèles de régression. D'autre part, l'ensemble des effets linéaires avec la valeur de $P = 0,001$ indique qu'il existe un effet linéaire significatif pour les facteurs principaux (C et pH), La conversion varie donc selon les termes linéaires.

Il y a deux effets quadratiques pour le carrée C * C et pH* pH

D'après l'analyse de la variance et les valeurs obtenues dans le tableau 16 on constate que :

- La valeur du coefficient de détermination **R²=99,76%**, et la statistique R-carré ajustée **R²Ajusté = 99,60%**les deux sont bonnes et très proches a 1, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté et définit bien le comportement réel du système.
- **R²prév = 98,95%** Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

➤ Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant

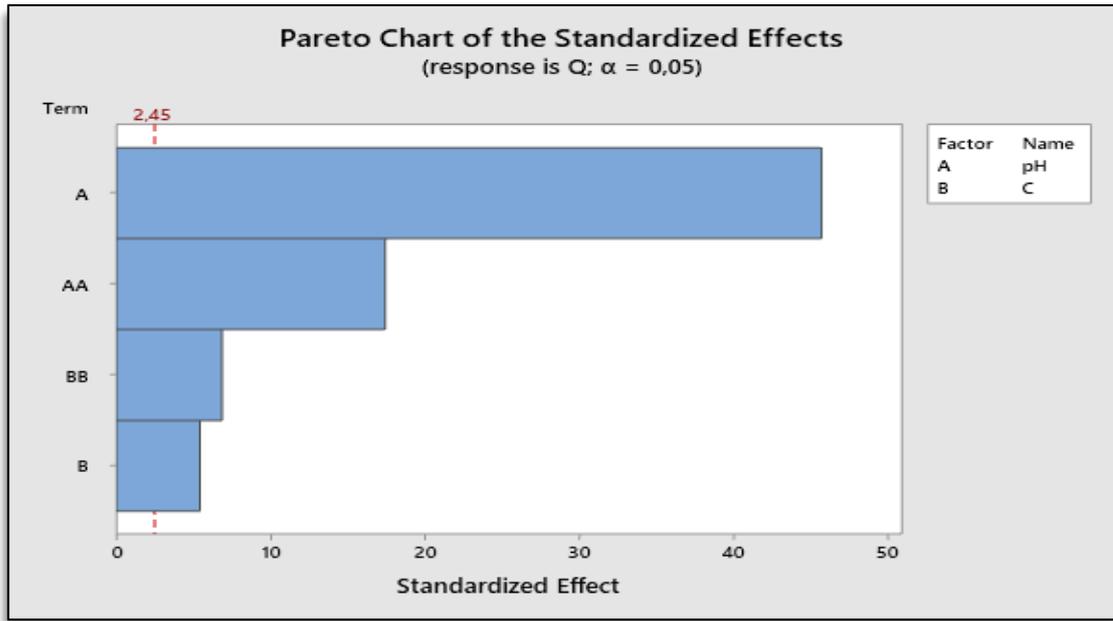


Figure 37 : Diagramme de Pareto des effets normalisés pour la réponse R.

➤ Equation de régression en unités non codées

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$Q_m = 8,8802 + 1,7818 pH - 0,2115C - 0,9392 pH * pH - 0,3696 C * C$$

➤ *Les principaux effets et interactions qui influent sur Q_m*

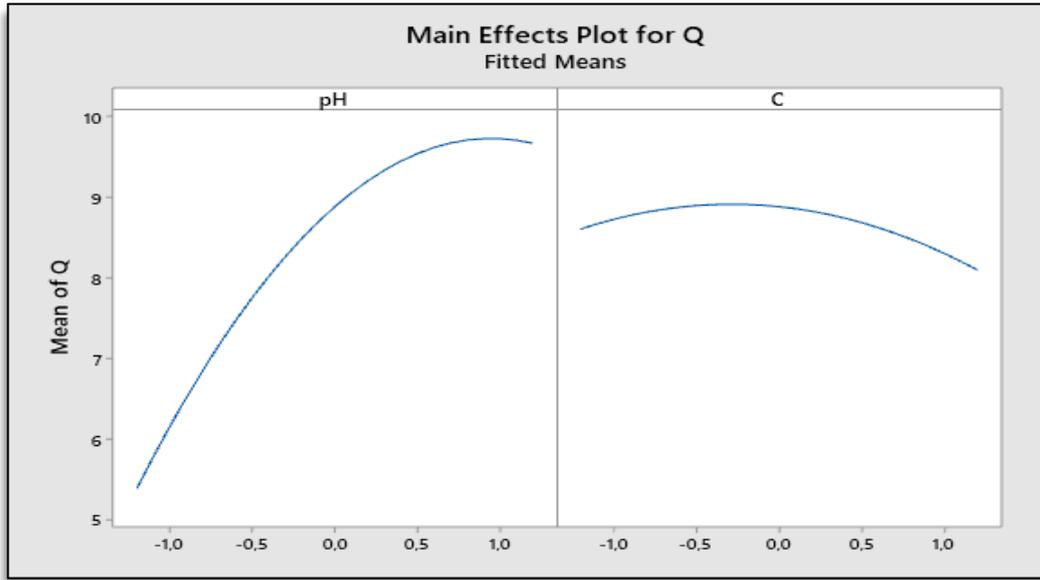


Figure 38 : Graphique des effets principaux pour Q_m

- **Le facteur pH a un effet positif fort sur Q_m** : lorsque le pH augmente, la valeur de Q_m augmente nettement.
- **Le facteur C a un effet faible et légèrement négatif** : Q_m augmente légèrement aux valeurs intermédiaires de C puis diminue, ce qui signifie que son effet sur Q_m est limité par rapport à celui du pH.

➤ *La validation du Modèle*

Tableau 18: Les conditions expérimentales choisies pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
C	-0,2898 (0,041 g/l)
pH	0,9338 (10,73)

Dans ces conditions, le modèle a estimé une réponse maximale de ($Q_m=9,7554\text{mg/g}$), pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédentes, où la valeur résultante est de ($Q_m =9.61\text{mg/g}$).

	Estimée	Expérimentale
$Q_m(\text{mg/g})$	9,7554	9,61

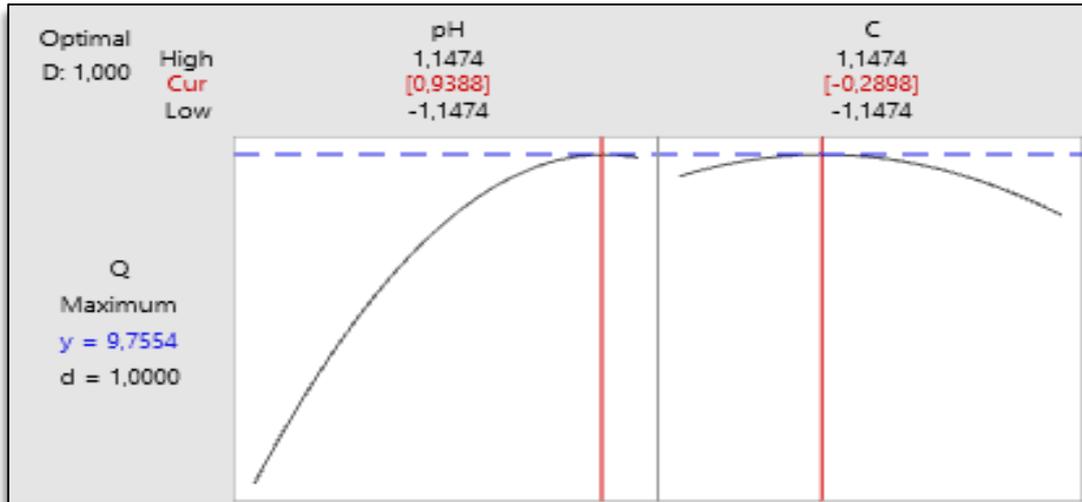


Figure 39 : Optimisation de la réponse Q_m

La valeur de la désirabilité ($d=1$) indique que le modèle est validé et bien conçu pour prédire l'état d'adsorption optimal

➤ *Analyse de la surface de réponse*

Le figure (41) montrent l'effet, le pH et la concentration de NaCl sur l'adsorption.

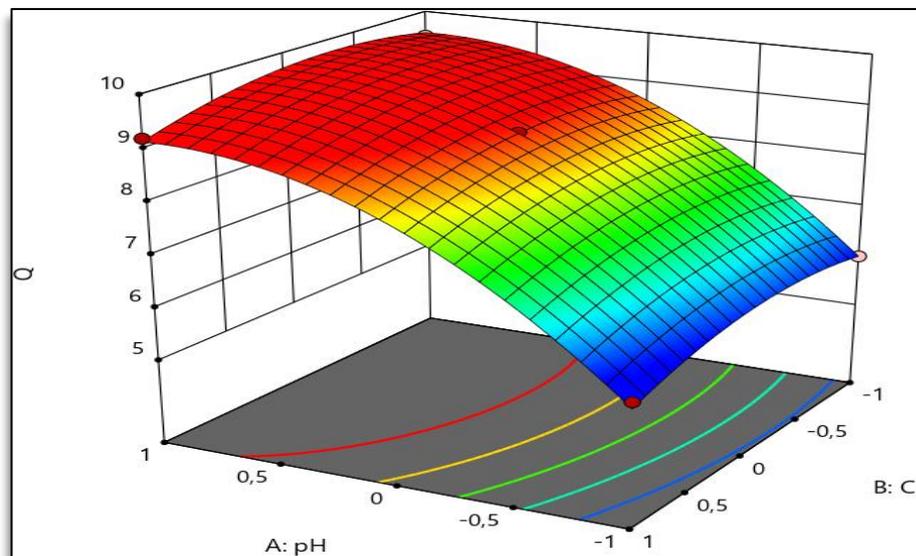


Figure 40 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la $C(\text{NaCl})$ et de pH sur Q_m .

- Cette figure montre les effets de deux facteurs sur la réponse Q_m à la fois, Dans toutes les figures présentées, les deux facteurs ont été maintenu au niveau zéro.

1-1-1-1. Plan 2 : analyse de la réponse (R)

➤ Analyse de la variance

Tableau 19 : Coefficients de régression estimés pour la R dans plan 02 (Unité courante).

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	5	177,476	35,495	6,87	0,027
Linéaires	2	36,707	18,354	3,55	0,110
pH	1	32,799	32,799	6,35	0,053
C	1	3,908	3,908	0,76	0,424
Square	2	138,525	69,262	13,41	0,010
pH*pH	1	2,176	2,176	0,42	0,545
C*C	1	136,349	136,349	26,39	0,004
Interaction à 2 facteurs	1	2,244	2,244	0,43	0,539
pH*C	1	2,244	2,244	0,43	0,539
Erreur	5	25,829	5,166		
Inadéquation de l'ajustement	3	25,419	8,473	41,38	0,024
Erreur pure	2	0,410	0,205		
Total	10	203,305			

Tableau 20 : Récapitulatif du modèle.

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
2,27284	87,30%	74,59%	78,55%

D'après le tableau 19, le **modèle est globalement significatif**, comme l'indique la **valeur de p = 0,027** pour le test global du modèle selon l'ANOVA. Cela signifie que la régression explique significativement la variation de la réponse **R** dans ce plan.

- Concernant les effets linéaires, ni le **pH** ($p = 0,053$) ni la concentration de sel en **C_{NaCl}** ($p = 0,476$) ne sont significatifs individuellement à un seuil classique de 5%, mais leur combinaison contribue partiellement à la signification globale du modèle.
- Du côté des effets quadratiques, on observe une **forte significativité pour le terme C_{NaCl}* C_{NaCl}** ($p = 0,004$), ce qui traduit un comportement non linéaire important de la réponse vis-à-vis de la concentration. Le terme quadratique **pH*pH**, en revanche, n'est pas significatif ($p = 0,545$), ce qui suggère que la variation du rendement par rapport au pH n'est pas de nature quadratique dans ce modèle.
- L'interaction à deux facteurs **pH*C_{NaCl}** n'est pas significative ($p = 0,539$), ce qui indique une faible interaction entre ces deux paramètres dans l'effet combiné sur la réponse.

D'après l'analyse de la variance et les valeurs obtenues dans le tableau 19 on constate que :

- Le **coefficient de détermination $R^2 = 87,30\%$** est élevé, ce qui suggère que le modèle explique une large part de la variabilité des données.
- Le **R^2 ajusté = 74,59%** montre une correction raisonnable de la complexité du modèle, bien qu'il soit sensiblement plus faible que le R^2 brut, ce qui suggère une **légère surévaluation** du modèle.
- Le **R^2 prévisionnel = 78,55%** reste bon et confirme la **capacité prédictive du modèle**, même si elle est inférieure au R^2 ajusté. Cela indique que le modèle peut être utilisé avec **fiabilité modérée pour la prédiction**, tout en gardant en tête un **léger risque de surajustement**.

➤ Les effets sont représentés dans le graphe de Pareto suivant :

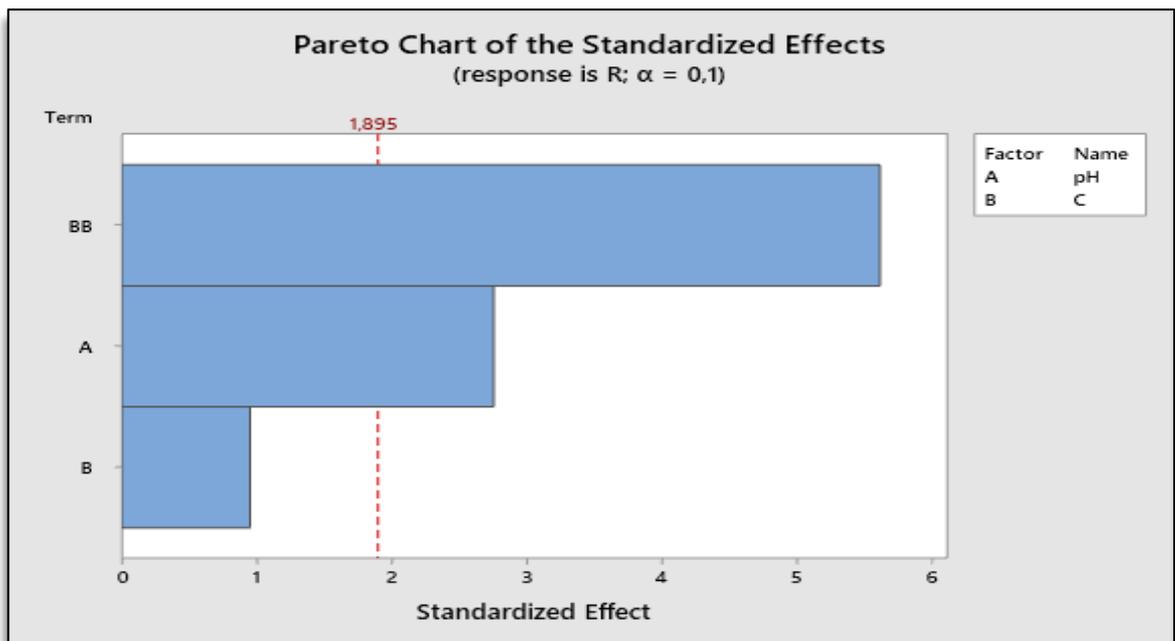


Figure 41 : Diagramme de Pareto des effets normalisés pour la réponse R (plan 02).

➤ Equation de régression en unités non codées

L'analyse de la variance (ANOVA) après exclusion des termes non significatifs montre que tous les termes restants sont hautement significatifs. On conclut donc que le modèle amélioré est meilleur du point de vue statistique.

$$R = 94,423 + 2,224 \text{ pH} - 0,768 C_{NaCl} - 6,27 C_{NaCl} * C_{NaCl}$$

➤ Les principaux effets et interactions qui influent sur R

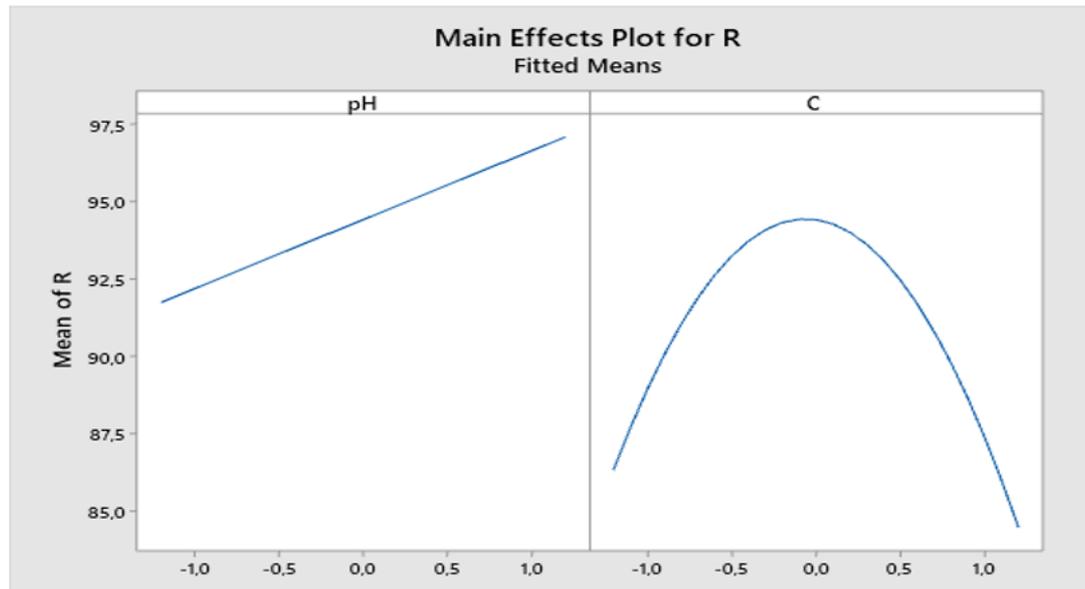


Figure 42 : Graphique des effets principaux pour R.

D'après la figure 43, et le modèle mathématique on observe que :

- **pH (coefficient +2.224) :**

Impact linéaire fortement positif → L'augmentation du pH améliore significativement le rendement.

Mécanisme : En milieu basique, les groupes fonctionnels des pédicelles de datte (-OH, -COOH) se déprotonent, favorisant l'adsorption du bleu de méthylène (cationique) via interactions électrostatiques [45].

Étude de [44] Confirment que le bleu de méthylène a une adsorption optimale en pH basique (≥ 9) sur les biosorbants, aligné avec notre coefficient +2.224. Certains adsorbants minéraux (ex. zéolites) montrent un pic à pH neutre [47], soulignant l'importance de la nature du matériau.

- **Concentration en NaCl (C) :**

Effet linéaire négatif (-0.768 C) : La salinité réduit légèrement le rendement, probablement par compétition des ions Na^+ avec le colorant pour les sites d'adsorption.

Terme quadratique négatif marqué (-6.27 C²) → Effet inhibiteur accru à fortes concentrations. Ceci suggère un **seuil critique** au-delà duquel le sel perturbe drastiquement l'adsorption (ex. blocage des pores ou modification de la double couche électrique).

Étude de Batzias & Sidiras (2007) : Rapportent une réduction de 20-30% du rendement à haute salinité (0.5 M NaCl), cohérent avec notre terme quadratique.[46]

Les ions Na⁺ écrantent les charges négatives des sites adsorbants, réduisant leur affinité pour le colorant.

L'introduction du pH et du NaCl affine notre compréhension du procédé : un pH alcalin maximise le rendement, tandis que le sel a un effet doublement négatif. Ces résultats guident l'application industrielle, notamment pour le traitement des eaux textiles contenant des colorants et des sels résiduels.

➤ *La validation du Modèle*

Les conditions de R obtenu à l'aide du modèle au niveau haut étaient les suivantes :

Tableau 21 : Les conditions expérimentales choisi pour valider le modèle mathématique.

Variable	Configuration
pH	+1,1474 (11,5898)
C_{NaCl}	-0,0580 (0,05239 g/l)

Dans ces conditions, le modèle à estimer une réponse maximale de (R=96,997%), pour valider le modèle mathématique estimée, une nouvelle vérification expérimentale effectuée dans les mêmes conditions précédentes, où la valeur résultante est de (R= 96,97%).

Tableau 22 :La valeur estimée et la valeur expérimentale.

	Estimée	Expérimentale
R (%)	96,9976	96,97

D'après le tableau 22, On observe que la réponse R estimée est très proche de la réponse expérimentale, Cela indique que le modèle est bien adapté.

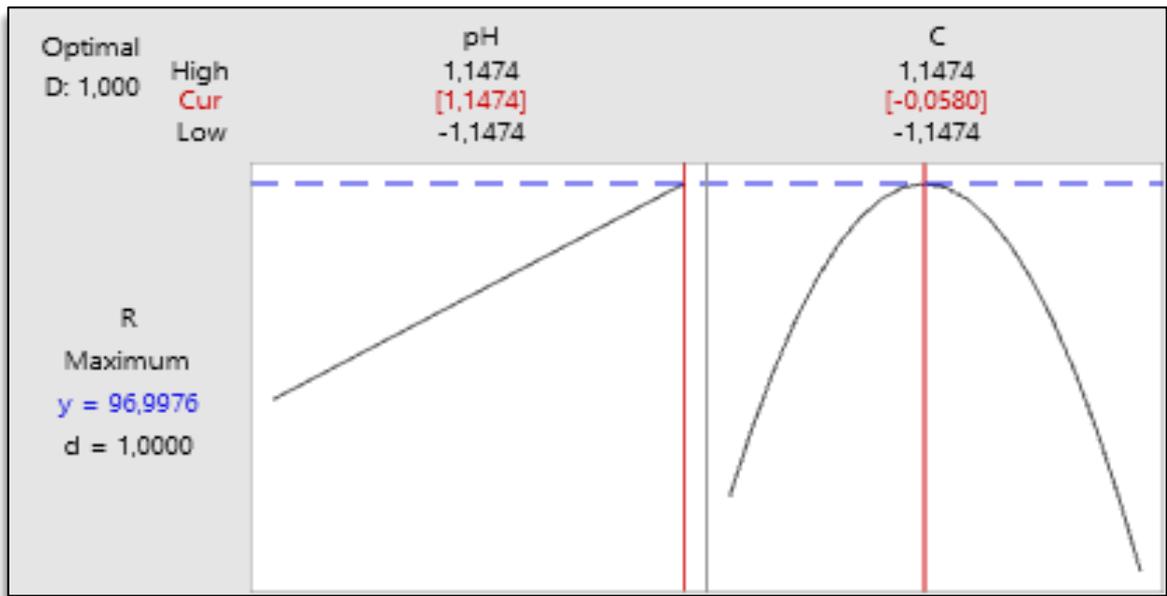


Figure 43 : Optimisation de la réponse R

- La valeur de la désirabilité ($d=1$) indique que le modèle est validé et bien conçu pour prédire l'état d'adsorption optimal.

➤ *Analyse de la surface de réponse*

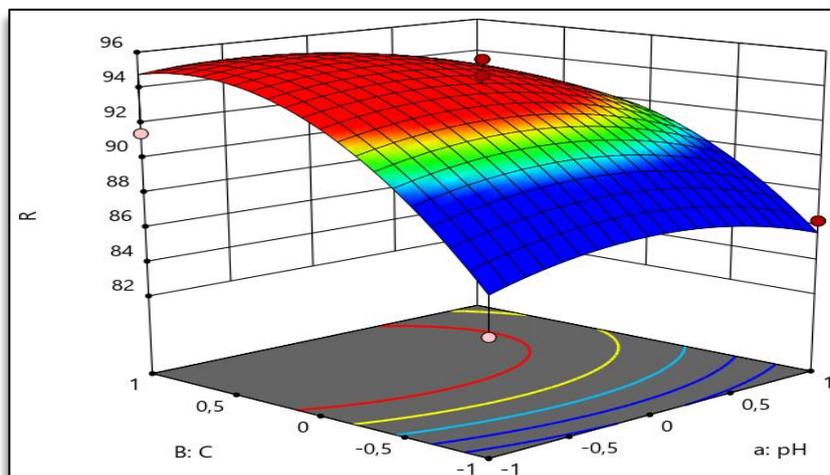


Figure 45 : Diagramme de surface de réponse montrant l'effet de la C(NaCl) et de pH sur R.

Le figure 47 montre l'effet de pH et la concentration de NaCl sur l'adsorption.

- Cette figure montre les effets de deux facteurs sur la réponse R à la fois, Dans toutes les figures présentées, le troisième facteur a été maintenu au niveau zéro.

- D'après les deux plans d'expériences d'optimisation, on constate que nous avons obtenu le meilleur rendement par les niveaux de facteurs suivantes :

m(g)	T(C°)	VA(tr/min)	pH	C_{NaCl}(mg/l)
2	30	300	11,5898	0,05239

Et pour l'optimisation de la quantité adsorbée Q_m nous avons obtenu le meilleur résultat par les niveaux de facteurs suivantes :

m(g)	T(C°)	VA(tr/min)	pH	C_{NaCl}(mg/l)
1	80	300	11,73	0,041

Cette étude révèle que :

1. Le rendement (R) est maximisé avec une masse plus élevée (2 g) et une température modérée (30°C), tandis que la capacité adsorbée (Q) préfère une masse réduite (1 g) et une température élevée (80°C).
2. L'agitation reste critique (300 rpm) pour les deux métriques.
3. Le pH alcalin (~11.6) est optimal, confirmant l'importance des groupes fonctionnels déprotonés pour adsorber le colorant cationique.
4. La concentration en NaCl doit être minimale (< 0.06 mg/L) pour éviter la compétition ionique.

Application pratique :

Pour traiter de grands volumes à faible coût : privilégier les conditions de R.

Pour une dépollution ciblée en milieu concentré : utiliser les conditions de Q.

IV.5 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent clairement que la concentration initiale influence significativement la quantité d'adsorbant.

Et on conclut d'après la modélisation de Langmuir et Freundlich et la cinétique d'adsorption, que nos résultats expérimentaux sont décrits par le modèle de Langmuir et la cinétique suit un mode pseudo second ordre.

Les deux plans d'expériences, montrent que le rendement de notre étude qui obtenus par l'optimisation de plan de surface de réponse « BOX-BEHNKEN » est meilleur par les optimums des six facteurs utilisés pour atteindre le maximum d'adsorption de BM par PD.

Conclusion générale

Cette étude vise à **valoriser des déchets naturels**, en particulier les **pédicelles de datte**, comme matériau adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par des colorants tels que le **bleu de méthylène (BM)**, dans une approche respectueuse de l'environnement. Les résultats ont montré une **efficacité élevée** de l'adsorbant brut, avec des taux d'élimination du BM compris entre **96% et 93%**. Un **plan d'expériences Box-Behnken** a été utilisé pour optimiser les conditions d'adsorption.

Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible, à la longueur d'onde caractéristique de 664 nm. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

L'adsorption du bleu de méthylène (BM) est rapide pendant les 10 premières minutes pour l'ensemble des échantillons, puis les courbes tendent vers un état d'équilibre dans un délai d'environ 100 minutes

- La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) est rapide pendant les 10 premières minutes pour l'ensemble des échantillons, puis les courbes tendent vers un état d'équilibre après 100 minutes
- La modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir et de Freundlich montre que le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux.
- Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été appliqués. L'adsorption du BM suit parfaitement le modèle du pseudo-second ordre.
- Dans le premier plan d'expérience nous avons étudiée l'analyse des deux réponses : Q_m et R avec la variation des trois facteurs suivants :
 - La masse de matériau adsorbant de 0,5 g à 2 g,
 - Température de 30°C à 80°C,
 - La vitesse d'agitation de 0 t/min à 300 t/minAvec la concentration fixe $c = 50$ mg/L pour étudiés leurs effets sur l'adsorption de BM.
- Dans le premier plan d'expérience, nous avons étudié deux réponses : la capacité d'adsorption maximale (Q_m) et le rendement d'adsorption (R), en faisant varier trois facteurs : la masse du matériau adsorbant (de 0,5 g à 2 g), la température (de 30 °C à 80 °C) et la vitesse d'agitation (de 0 tr/min à 300 tr/min), avec une concentration fixe de $C = 50$ mg/L, afin d'évaluer leurs effets sur l'adsorption du BM.
 - Suite à la validation des deux modèles mathématiques en utilisant les conditions expérimentales extrêmes (niveau élevé : $m = 2$ g, $V_a = 300$ tr/min ;

niveau bas : $T = 30\text{ °C}$), les valeurs expérimentales de Q_m et R obtenues se sont révélées très proches des valeurs estimées. De plus, les valeurs prédites par les modèles sont élevées et satisfaisantes, ce qui indique que les deux modèles mathématiques sont bien adaptés et qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées

- L'efficacité d'adsorption de BM diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.
- Dans le deuxième plan expérimental, les facteurs ayant montré une influence significative dans la première étape ont été maintenus à leur niveau élevé, tandis que deux autres facteurs ont été étudiés : la concentration de NaCl, variant de 0,00336508mg/L à 0,106635 mg/L, et le pH, variant de 2,4 à 11,5898. Cette approche a permis d'analyser plus en détail leur impact sur le rendement d'adsorption.
 - Les résultats issus des deux plans d'expériences indiquent que les conditions optimales d'adsorption du bleu de méthylène (BM) par les pédicelles de datte, déterminées à l'aide de la méthode de surface de réponse de type Box-Behnken, sont obtenues avec les paramètres suivants : une masse de matériau adsorbant de 2 g, un pH de 11,5898, une température de 30 °C, une concentration en force ionique de 0,052mg/L, et une vitesse d'agitation de 300 tours par minute. Ces conditions expérimentales ont permis d'atteindre un rendement d'adsorption maximal.
- L'analyse approfondie des deux plans expérimentaux a révélé un rendement de biosorption atteignant 97 %, ce qui témoigne de l'efficacité du procédé mis en œuvre.

Ce travail a permis de démontrer l'efficacité des pédicelles de datte comme biosorbant naturel pour éliminer le bleu de méthylène dans l'eau, en s'appuyant sur une méthodologie expérimentale rigoureuse (Box-Behnken). Les facteurs tels que le pH, la concentration de NaCl, la masse de biosorbant, la température et la vitesse d'agitation influencent fortement le rendement d'adsorption. Grâce à la modélisation mathématique, un rendement optimal de 97 % a été atteint. L'étude confirme ainsi le potentiel écologique, économique et local des pédicelles de datte pour le traitement des eaux polluées. Elle ouvre également des perspectives vers d'autres applications sur différents polluants et à l'échelle industrielle

Référence
bibliographique

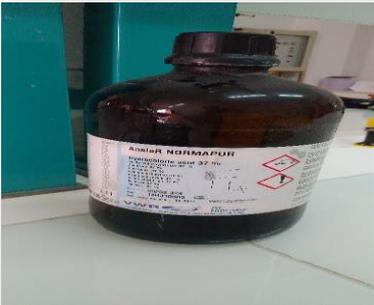
- [1] S. Lemouadda and I. Madoui, "Élimination du Bleu de Méthylène par adsorption sur les Coquilles de noix," UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03, 2018.
- [2] B. Karima, "Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales," Faculté de génie des procédés pharmaceutiques, 2013.
- [3] K. Bellir and M. Bencheikh Lehocine, "Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales," Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés ..., 2013.
- [4] D. Fatma, "Etude de l'adsorption du paracétamol sur un biochar synthétisé à partir un résidu agricole (fibre de palmier dattier)."
- [5] S. Goudjil, "Possibilité d'élimination des colorants par coagulation-floculation. Effet des paramètres réactionnels," Faculté des Sciences et de la technologie, 2023.
- [6] R. Hourri, S. Mogdad, and M. Kebaili, "Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants," 2020.
- [7] R. DJEBAR, "ETUDE DE LA DECOLORATION DU (BM) EN MILIEU HETEROGENE ET HOMOGENE ", UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2018.
- [8] L. Naidja and A. M. Malouki, "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption," 2010.
- [9] Z. OULAD LAID and H. OULAD HEDDAR, "Valorisation d'un déchet agricole local. Application environnementale par adsorption d'un colorant," université Ghardaia, 2024.
- [10] Z. CHOUIH, I. BOUGHAZI, and H. KERMET SAID, "Dégradation d'un colorant triphénylméthane par procédé d'oxydation avancée," 2022.
- [11] J.-F. F. Florence DIEVAL. (19 juil. 2022, 17/04/2025). *Colorants pour Les matériaux textiles*. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/constantes-chimiques-des-solvants-et-produits-42337210/colorants-pour-les-materiaux-textiles-k350/>
- [12] G. FERNANE, "Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des effluents," Ecole Nationale Polytechnique, 2017.
- [13] J. Lin *et al.*, "Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater," *Nature Reviews Earth & Environment*, vol. 4, no. 11, pp. 785-803, 2023/11/01 2023.
- [14] B. Sancey, "Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental," Université de Franche-Comté, 2011.
- [15] E. GUIVARCH and M. A. J. L. A. c. OTURAN, "Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-Fenton," no. 277-78, pp. 65-69, 2004.
- [16] A. KHALLADI, F. DAMANE, and O. KHELIFT, "Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption," universite Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [17] D. Nabila and S. Maroua, "Décoloration des eaux en milieu hétérogène," UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA, 2020.
- [18] H. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. J. R. d. s. d. I. e. J. o. W. S. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," (in Fr), vol. 24, no. 3, pp. 209-238, 2011.

- [19] H. B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. J. R. d. s. d. l. e. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," vol. 24, no. 3, pp. 209-238, 2011.
- [20] B. Ahlam-Hana, "Etude comparative des procédés d'élimination des colorants textiles.," ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE 2017
- [21] S. Lemouadda and I. Madoui, "Élimination du Bleu de Méthylène par adsorption sur les Coquilles de noix," 2018.
- [22] K. M. Kifuani *et al.*, "Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin," vol. 12, no. 1, pp. 558-575, 2018.
- [23] A. B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, and A. J. R. d. s. d. l. e. Yaacoubi, "Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi," vol. 23, no. 4, pp. 375-388, 2010.
- [24] M. M. Imane, "Elimination du colorant bleu de méthylène par adsorption ", université Akil Mohand Oulhadj-Bouira-, 2020
- [25] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [26] D. Imene and B. Fatima, "ETUDE D'ADSORPTION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR DEUX MATERIAUX ", Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, 2022.
- [27] D. A. A. D. T. HYDROTALCITE, "LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN-SCIENCES," UNIVERSITÉ Abdelhamid Ibn Badis MOSTAGANEM.
- [28] R. Calvet, M. Tercé, and J. J. A. A. Arvieu, "Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituents. III. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides," vol. 31, pp. 239-257, 1980.
- [29] G. H. kheira and G. Khadidja, "ISOTHERMES D'ADSORPTION D'UN POLLUANT DE L'INDUSTRIE TEXTILE ", Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem, 2021.
- [30] H. Bessaha, "Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux," Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [31] A. BENYABA, M. ALIOUA, and Y. CHERGUI, "Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B)," universite Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [32] N. N. MERZOUG, "Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques," University of Souk Ahras, 2014.
- [33] M. Benkartoussa and S. Arris, "Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant," Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés ..., 2021.
- [34] J. J. R. M. GOUPY, "LES PLANS D'EXPERIENCES," vol. 37, no. 34, 2006.
- [35] S. Meski, "Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites: Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences," Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [36] K. Kimouche and Z. Gheribi, "Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse," Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.
- [37] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John wiley & sons, 2017.

- [38] G. E. Box and K. B. Wilson, "On the experimental attainment of optimum conditions," in *Breakthroughs in statistics: methodology and distribution*: Springer, 1992, pp. 270-310.
- [39] P. Ghosh and I. S. J. B. t. Thakur, "Enhanced removal of COD and color from landfill leachate in a sequential bioreactor," vol. 170, pp. 10-19, 2014.
- [40] J. Goupy and L. Creighton, "INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPÉRIENCES," ed.
- [41] A. ZAIDI, "Investigation expérimentale et modélisation du processus de coupe en utilisant les plans d'expériences—application lors du tournage du polyamide," 2024.
- [42] P. S. Kumar, & Jena, H. M, "Removal of methylene blue dye from aqueous solution using activated biochar derived from rice husk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. 1394-1404, 2016.
- [43] K. Y. Foo and B. H. J. C. e. j. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," vol. 156, no. 1, pp. 2-10, 2010.
- [44] M. Auta and B. J. C. E. J. Hameed, "Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue," vol. 237, pp. 352-361, 2014.
- [45] A. Ahmad *et al.*, "Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater," vol. 5, no. 39, pp. 30801-30818, 2015.
- [46] F. Batzias and D. J. J. o. H. M. Sidiaras, "Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH," vol. 141, no. 3, pp. 668-679, 2007.
- [47] A. A. El-Zahhar, N. S. Awwad, and E. E. J. J. o. M. L. El-Katori, "Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite," vol. 199, pp. 454-461, 2014.

Annexes

➤ Produits et matériels

Les produits	Nom	Propriétés
	<p>Le bleu de méthylène</p>	<p>Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$ Masse molaire (g/mol) : 319,85 Utilisé : Colorant synthétique.</p>
	<p>L'acide chlorhydrique</p>	<p>Masse molaire : 36,461 g/mol. Formule : HCl. Masse volumique : environ 1,19 g cm⁻³ à 20 °C (solution à 37 %) Utilisé pour maintenir un pH</p>
	<p>L'hydroxyde de sodium</p>	<p>Masse molaire : 39.997g/mol. L'hydroxyde de sodium Formule : Na OH. Masse volumique : 2.13g/cm³. Utilisé pour rendre la solution basique.</p>

Les matériels	Nom	Les rôle
	<p>Spectrophotomètre UV-Visible (UVILINE 9400C)</p>	<p>Mesure d'absorbance</p>
	<p>pH- mètre</p>	<p>Mesure de pH</p>
	<p>Thermomètre</p>	<p>Mesure de T (température)</p>
	<p>Agitateur magnétique chauffant</p>	<p>Faire un chauffage et mélanger</p>
	<p>La centrifugeuse</p>	<p>Permet de séparer des éléments cellulaires ou solides, d'éléments liquides</p>
	<p>La balance électronique</p>	<p>Mesurer le poids</p>

➤ **Les logiciels utilisent**

Design-Expert 11

Design-Expert vous offre les dernières techniques d'analyse de données multivariées et de plans d'expériences, vous permettant ainsi de réduire votre nombre d'expériences, et donc le temps et le coût de développement de vos produits tout en vous assurant les meilleurs process. Il contient également des techniques d'analyse de données multivariées poussées, de fonctions d'optimisation élaborées et d'outils de visualisation sophistiqués (2D, 3D, rotations).



Figure 46: Design-Expert 11.

Minitab

Minitab aide à repérer les tendances, à résoudre les problèmes et à mieux comprendre les données en proposant une suite complète et performante d'outils d'amélioration de processus, d'analyse statistique et d'auto-apprentissage. Associé à une simplicité d'utilisation sans égale, Minitab facilite plus que jamais la compréhension approfondie des données.

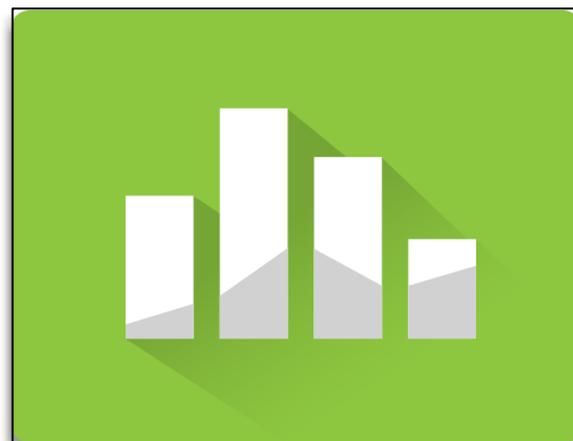


Figure 47 : Minitab version 19.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Faculté des sciences et Technologie
Département génie Des procédés

جامعة غرداية



كلية العلوم والتكنولوجيا قسم
هندسة الطرائق

Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examineur 1	RAACHE Imane	
Examineur 2	BEN TARFA Djihad	
Encadreur	BENCHIEKH Salah Eddine	 D. BENCHIEKH Salaheddine
Co-encadreur	//	//

Soussigne Mr : MATALLAH Messaouda

Président de jury des étudiant (s) : SALAHOUELHADJ Lalla

BOUKRAA Amina

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Thème : Modélisation d'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) par un déchet agro-alimentaire.

Autorise-le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le :01/07/2025

Le président de jury

Le chef de département

