

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Djilali Bounaama KHEMIS MILIANA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de la Technologie

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de

Master

En

Génie des Procédés

Option :

Génie de l'Environnement

Thème :

Optimisation des conditions opératoires pour
l'élimination des colorants par la biosorption :
Application de la méthode des plans d'expériences

Réalisées par :

Mlle BENAOUA Lemya

Mlle BENTAIBA Ghaniyya

Encadré par :

Mr N. BOUDECHICHE

Soutenue publiquement le : 19/06/2016, devant le jury composé de :

Mr D. ADDAD

M.A.A.

président

Mme S. CHERIFI

M.A.A.

Examinatrice

Mr N. BOUDECHICHE

M.A.B.

Directeur du mémoire

Année Universitaire 2015/2016

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail avec abnégation.

Mes vifs et sincères remerciements s'adressent spécialement à, Mr N. BOUDECHICHE,

Dont nous avons eu la chance de l'avoir comme Enseignant, Encadreur et qui a bien voulu nous confier ce travail riche d'expériences et nous guider dans chaque étape de sa concrétisation. Vous nous avez toujours réservé un chaleureux accueil, malgré vos obligations et les contraintes professionnelles. Vos talents ainsi que vos compétences et votre sens du devoir nous ont marqué à jamais. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse et votre patience méritent toute notre attention. Veuillez trouver ici l'expression de notre estime et notre considération.

Nous remercions profondément Mr ADDAD, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail, Qu'il soit également très vivement remercié d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions Mme CHERIFI, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier les membres du laboratoire de génie des procédés et du laboratoire des méthodes d'analyses pour le climat de sympathie et l'aide qu'ils nous ont apporté.

Enfin, A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, d'une manière directe ou indirecte à l'élaboration de ce travail de fin d'études.

Dédicace



Je tiens à dédicé ce travail à :

- * Ma mère et mon père*
- * Mes frères : Mohamed et Abd Allah*
- * Mes sœurs : Fouzia, Fethia, Malika et Hayat*
- * Mon fiancé : Ibrahim*
- * Toute la famille BENAOUDA, KELLACI et SAIDI*
- * Toutes mes amies surtout : Ghania, Ahlam et Halima.*

Lemya

Dédicace



Je tiens à dédie ce travail à :

- * Mes parents pour leurs affections sans pareille durant toutes mes études.*
- * Mes sœurs : Khadija, Fatima, Nassima, Nabila, Abir et Meryoma.*
- * Mes frères : Abd Elhak et Nadhir*
- * Mes chères amies : Lemya, Ahlam et Halima*
- * Toutes mes amies*

Ghaniyya

ملخص

في هذه الدراسة ، ممتص اقتصادي اختبر لعملية إزالة اثنين من الأصباغ (الميثيلين الأزرق و BCG- 250) بطريقة الامتزاز وقد تمت دراسة تأثير درجة الحموضة الأولية للمحلول، جرعة الممتص و التركيز الأولي من الصبغة باستخدام طريقة المخطط التجريبي. تم استخدام منهجية استجابة السطح لتطوير نموذج رياضي للتنبؤ بآثار جميع المعاملات أعلاه بشأن القضاء على كل من الأصباغ (BM و BCG-250). وأظهر تحليل النموذج كفاءة تأثير الإزالة بالتغيرات التي تطرأ على المعايير المذكورة أعلاه . النتائج المتحصل عليها تمت برمجتها بواسطة برنامج JMP 8.0. وأشارت القيم إلى معامل الارتباط الذي يناسب النتائج التجريبية مع القيم التي تم الحصول عليها من كل من نهج النمذجة. من هذه الدراسات ، يمكننا أن نستنتج أن: Albizzia lebbeck ممتص فعال واقتصادي للقضاء على الميثيلين الأزرق و الأزرق Coomassie G -250 في المحاليل المائية .

الكلمات المفتاحية : الممتص (Albizzia lebbeck)، الامتزاز، الأصباغ (الميثيلين الأزرق و BCG- 250)، المخطط التجريبي.

Résumé

Dans cette étude, un biosorbant économique et abondant dans notre pays : Albizzia Lebbeck été examiné pour le processus de biosorption de deux colorants (BM et BCG-250).

L'influence de quelques paramètres à savoir : le pH initial de la solution, la dose du biosorbant et la concentration initiale du colorant ont été étudié en utilisant la méthode des plans d'expérience. La méthodologie de surface de réponse a été utilisée pour développer un modèle mathématique pour prédire les effets de tous les paramètres ci-dessus sur l'élimination de deux colorants : le bleu de méthylène (BM) et le bleu de coomassie G-250 (BCG-250).

L'analyse du modèle a révélé que le rendement d'élimination a été affecté par les changements des paramètres précédents. Les résultats obtenus ont également été modélisés à l'aide du logiciel JMP 8.0.

Les valeurs des coefficients de détermination (R^2) indiquent que les meilleurs ajustements des résultats expérimentaux avec celles des valeurs obtenues par la méthode de plan central composite.

A partir de ces études, on peut conclure que le biosorbant : Albizzia Lebbeck est efficace et économique pour l'élimination de BM et BCG-250 dans les solutions aqueuses.

Mots clés : Biosorbant (Albizzia lebbeck), biosorption, colorants (BM et BCG-250), plans d'expérience.

Abstract

In this study, economical biosorbent , was considered for the removal process of the two dyes (MB and CBG-250).

Influence of operational parameters such as initial pH of solution, biosorbent dose and initial dye concentration were investigated using the experimental design methods. The methodology of response surface was used to develop a mathematical model to predict the effects of all the above parameters on the removal of two dyes: methylene blue (MB) and Coomassie blue (CBG-250).

The analysis of the model showed that the removal efficiency was affected by changes in the above parameters. The results were also modeled using JMP 8.0 software.

The correlation coefficient values indicated that best fits the experimental results with the values obtained from both the modeling approach. From these studies, we can conclude that the biosorbent: Albizzia Lebbeck is efficient and economical for the removal of (MB and CBG-250) in aqueous solutions.

Key words: biosorbent (Albizzia Lebbeck), biosorption, dyes (MB and CBG-250), Experiments design.

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Introduction..... 03

I.2. Généralités sur les colorants..... 03

I.3. Classification des colorants..... 03

I.3. Classification chimique..... 03

I.3.1.1. Colorants azoïques..... 04

I.3.1.2. Colorants anthraquinoniques..... 04

I.3.1.3. Colorants indigoïdes..... 04

I.3.1.4. Colorants xanthène 05

I.3.1.5. Phtalocyanines..... 05

I.3.1.6. Colorants nitrés et nitrosés 05

I.3.1.7. Colorants triphénylméthanés 06

I.3.2. Classification tinctoriale 06

I.3.2.1. Colorants acides ou anioniques 06

I.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques 07

I.3.2.3. Colorants développés ou azoïques insolubles 07

I.3.2.4. Colorants de cuve 07

I.3.2.5. Colorants réactifs..... 08

I.3.2.6. Colorants directs 08

I.3.2.7. Colorants à mordants 09

I.3.2.8. Colorants dispersés..... 09

I.4. Toxicité des colorants 09

I.5. Traitements des colorants..... 10

I.5.1. Méthodes biologiques 11

I.5.2. Méthodes physiques 12

I.5.3. Méthodes chimiques	13
I.6. Conclusion	13
Chapitre II: La biosorption	
II.1. Introduction.....	14
II.2. Définition et origines des biosorbants	14
II.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	15
II.4. Définition de l'adsorption	15
II.5. Types d'adsorption.....	15
II.5.1. Physisorption.....	16
II.5.2. Chemisorption	16
II.6. Applications.....	16
II.7. Facteurs influents de la biosorption.....	17
II.8. La cinétique d'adsorption.....	18
II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	19
II.8.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre	19
II.8.3. Modèle de la diffusion intra particule	20
Chapitre III : Optimisation par la méthode des plans d'expériences	
III.1. Introduction.....	21
III.2. Plans factoriels complets 2^k	21
III.3. Plans pour la surface de réponse	21
III.4. Analyse statistique des résultats.....	23
III.4.1. Teste de Student-t	23
III.4.2. Test de Fisher	24
III.4.3. Coefficient de détermination R^2	25
III.5. Travaux de recherches antérieures relatives à l'élimination des colorants par adsorption par la méthode de plans d'expériences	25
III.6. Conclusion	27
Chapitre IV : Matériels et méthodes	
IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Matériels utilisés	28
IV.2.1. Appareillage électrique	28
IV.2.2. Verreries.....	28
IV.2.3. Autres accessoires	28

IV.3. Produits utilisés	29
IV.3.1. Bleu de méthylène	29
IV.3.2. Bleu de coomassie G-250	29
IV.3.3. Biosorbant	30
IV.4. Méthodes d'analyse	31
IV.4.1. Courbes d'étalonnage des colorants.....	31
IV.5. Caractérisation du biosorbant	33
IV.5.1. Détermination du point de charge nulle du biosorbant.....	33
IV.5.2. Mesure de la masse volumique apparente (ρ apparente).....	33
IV.5.3. Taux d'humidité « H »	34
IV.6. Etude en système batch.....	34
Chapitre V : Résultats et discussion	
V.1. Introduction	35
V.2. Temps du contact	35
V.3. Paramètres choisis	36
V.4. Matrice d'expérience	36
V.5. Equation du modèle	37
V.6. Analyse statistique.....	38
V.6.1. Modélisation mathématique et analyse de la variance	38
V.6.2. Validation du modèle.....	40
V.6.2.1. Coefficient de détermination R^2	41
V.6.2.2. Test de Fisher	43
V.6.2.3. Teste de Student-t	44
V.7. Optimisation	45
V.7.1. Analyse des courbes d'isoreponses.....	45
V.8. Qualité du modèle.....	52
V.9. Cinétique de biosorption	52
V.9.1. Modélisation de la cinétique de biosorption.....	52
V.9.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	52
V.9.1.2. Modèle cinétique de pseudo-secon dordre	52
V.9.1.3. Modèle de diffusion intra particulaire	53
V.9.2. Résultats de la modélisation cinétique	54
V.10. Conclusion	55

Conclusion générale 56

Références bibliographiques

Annexe

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	03
Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.....	11

Chapitre III

Tableau III.1 : Analyse de la variance (ANOVA).....	24
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Caractéristiques physicochimiques du bleu de Coomassie.....	29
Tableau IV.2: Valeurs d'absorbance = f (C) pour le bleu de méthylène et le bleu de Coomassie G-250.....	30

Chapitre V

Tableau V.1 : Paramètres choisis.....	36
Tableau V.2 : domaine expérimentale.....	36
Tableau V.3 : Matrice d'expériences du plan composite centré.....	37
Tableau V.4 : Les coefficients du modèle des deux colorants.....	39
Tableau V.5 : Importance des coefficients du modèle pour le BM.....	40
Tableau V.6 : Importance des coefficients du modèle pour le BCG-250.....	40
Tableau V.7 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées à partir du modèle.....	41
Tableau V.8 : Analyse de la variance donnée par JMP pour le BM.....	43
Tableau V.9 : Analyse de la variance donnée par JMP pour le BCG-250.....	44
Tableau V.10 : Signification des coefficients du modèle du colorant de bleu de méthylène.....	44
Tableau V.11 : Signification des coefficients du modèle du colorant de bleu coomassie G-250.....	45
Tableau V.12 : Conditions opératoires des courbes d'isoréponses.....	51
Tableau V.13 : Synthèse bibliographique des rendements d'élimination de quelques colorants sur des différents adsorbants par la méthode d'expérience.....	51
Tableau V.14 : Paramètres et constantes cinétiques de biosorption de BM et BCG-250.....	55

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure d'un colorant monoazoïque.....	04
Figure I.2 : Structure d'un colorant anthraquinonique.....	04
Figure I.3 : Structure d'un colorant indigoïde.....	04
Figure I.4 : Structure d'un colorant xanthène.....	05
Figure I.5 : Structure d'un colorant Phtalocyanine.....	05
Figure I.6 : Structure d'un colorant nitré et nitrosé.....	05
Figure I.7 : Structure d'un colorant triphénylméthane.....	06
Figure I.8 : Structure d'un colorant anionique.....	06
Figure I.9 : Structure d'un colorant cationique.....	07
Figure I.10 : Structure d'un colorant azoïque insoluble.....	07
Figure I.11 : Structure d'un colorant de cuve.....	08
Figure I.12 : Structure d'un colorant réactif.....	08
Figure I.13 : Structure d'un colorant direct.....	09
Figure I.14 : Structure d'un colorant à mordant.	09

Chapitre III

Figure III.1 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs.....	22
--	----

Chapitre IV

Figure IV.1 : Structure du colorant bleu de méthylène.....	29
Figure IV.2 : Structure du colorant bleu de Coomassie G-250.....	30
Figure IV.3 : Photo de l'arbre Albizzia Lebbeck.....	31
Figure IV.4 : Feuilles d'Albizzia Lebbeck avant (a) et après (b) broyage.....	31
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le BM.....	32
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le BCG-250.....	32
Figure IV.7 : Variation du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ pour la détermination du point de charge nulle du biosorbant.....	33

Chapitre V

Figure V.1 : Courbe du temps de contact.....	35
Figure V.2 : Rendement mesuré en fonction du rendement calculé pour le BM.....	42
Figure V.3 : Rendement mesuré en fonction du rendement calculé pour le BCG-250.....	43
Figure V.4 : Courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorants (BM	

(a) et (BCG-250 (b)) en fonction de pH initial de la solution et la dose de biosorbant avec ($[BM] = [BCG-250] = 110 \text{ mg/L}$).....	46
Figure V.5 : Courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorants (BM (a) et (BCG-250 (b)) en fonction de pH initial de la solution et la concentration initiale en polluant avec la dose de biosorbant égale à 2,5 mg/g.....	48
Figure V.6 : Courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorants (BM (a) et (BCG-250 (b)) en fonction de la dose de biosorbant et la concentration initiale en poluant avec le pH = 6.....	50
Figure V.7 : Cinétique de biosorption de BM et BCG-250. Modèle de pseudo-premier ordre.....	52
Figure V.8 : Cinétique de biosorption de BM et BCG-250. Modèle de pseudo-second ordre.....	53
Figure V.9 : Cinétique de biosorption de BM et BCG-250. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	54

[BCG-250]	: Concentration initiale du bleu de coomassie (mg/L)
[BM]	: Concentration initiale du bleu de méthylène (mg/L)
a_0	: Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses
a_i	: Coefficient du paramètre i ($i = 1, 2, 3$)
a_{12}, a_{13} et a_{23}	: Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres
a_{123}	: Coefficient représentant l'effet d'interaction de trois paramètres
C_0	: Concentration initiale du colorant (mg/L)
C_t	: Concentration du colorant à l'instant t (mg/L)
F_α	: Valeur de Fisher critique
H	: Taux d'humidité
I	: Intensité du faisceau émergent
I_0	: Intensité du faisceau incident
k	: Nombre de facteurs
k_1	: Constante de vitesse de biosorption de pseudo premier ordre (min^{-1})
k_2	: Constante de vitesse de biosorption de pseudo second ordre ($\text{g}/\text{min}.\text{mg}$)
k_{int}	: Constante de la diffusion intraparticule ($\text{mg}/\text{g}.\text{min}^{1/2}$)
L	: Epaisseur de la cuve (1 cm)
m	: Masse de la biosorbant (g)
m'	: Masse de la biosorbant après séchage (g)
n_0	: Nombre des essais au centre
n	: Nombre d'expériences
n_a	: Nombre des essais du plan en étoile
n_f	: Nombre des essais du plan factoriel
p	: Nombre des coefficients du modèle
pH_{PZC}	: pH au point zéro charge
q_e	: Capacité de biosorption à l'équilibre (mg/g)
$q_{e,\text{cal}}$: Capacité de biosorption à l'équilibre calculé (mg/g)
$q_{e,\text{exp}}$: Capacité de biosorption à l'équilibre expérimentale (mg/g)
q_t	: Capacité de biosorption à l'instant t (mg/g)
R	: Rendement d'élimination (%)
R^2	: Coefficient de détermination
$R^2_{\text{ajusté}}$: Coefficient de détermination ajusté
$R(\text{exp})$: Rendement d'élimination expérimental (%)
$R(\text{cal})$: Rendement d'élimination calculé (%)
R_{max}	: Rendement d'élimination maximal (%)

t	: Temps (min)
t_{crit}	: Valeur de t Student critique
t_{obs}	: Valeur de t Student calculé
T	: Température de solution ($^{\circ}\text{C}$)
V	: Volume de la solution (L)
X_i	: Variable réduite du paramètre i ($i = 1, 2, 3$)
y_i	: Réponse mesurée (%)
\hat{y}_i	: Réponse calculée par le modèle (%)
\bar{y}	: Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses

Lettres grecques

ρ_{app}	: Masse volumique apparente (g/cm^3)
$\sigma(a_i)$: Ecart type des coefficients
α	: Valeur de risque 5%
λ_{max}	: Longueur d'onde maximale (nm)

Abréviation

Abs	: Absorbance
ANOVA	: Analyse de la variance
BM	: Bleu de méthylène
BCG-250	bleu de coomassie G-250
DCO	: Demande chimique en oxygène (mg/L)
DBO ₅	: Demande biologique en oxygène pendant 5 jours (mg/L)
NS	: Non significatif
PAID	Termes du premier degré et termes d'interactions
Prob	: Probabilité
SCT	: Somme des carrés totale
SCM	: Somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées
SCE	: Somme des carrés des écarts entre les réponses mesurées et estimées

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quelque soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux de rejet sont difficilement biodégradables. Le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leur accumulation dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [1].

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc. L'environnement et l'eau représentent désormais à eux seuls 3% des investissements globaux des entreprises. Malheureusement, on estime qu'encre seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel [2].

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes. Dans ce contexte, la biosorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant basique : le bleu de méthylène (BM) et un colorant anionique : le bleu de coomassie G-250 (BCG-250), à partir des solutions aqueuses synthétiques à l'aide d'un biosorbant d'origine agricole : *Albizia Lebbeck*. Concernant le biosorbant, il existe localement en quantité importantes souvent non valorisé. Dans cette étude est d'étudier l'influence de la concentration initiale en colorant, le pH initial de la solution et la dose de biosorbant sur le rendement d'élimination des deux

polluants par la méthode des plans d'expériences : plan central composite en utilisant le mode batch.

Le chapitre I portera sur une synthèse bibliographique sur les colorants. Le phénomène d'adsorption et le biosorbant seront développés dans le chapitre II.

Dans le chapitre II, nous présentons une étude bibliographique de la méthode des plans d'expériences.

Le chapitre IV est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique.

Enfin, le chapitre V concerne la modélisation des rendements d'élimination des colorants traités par biosorption en utilisant un plan d'expériences : plan central composite. Pour cela a conduit à l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires (pH de la solution, dose de biosorbant et concentration initiale du colorant : BM et BCG-250), afin de mieux comprendre la variation du rendement en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables.

Cette approche multivariable, nous a permis de modéliser les rendements d'élimination du BM et le BCG-250 et de déduire les valeurs de ces rendements en chaque point du domaine expérimental, sans avoir recours à des expériences.

CHAPITRE I

Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer. Une couleur est définie par sa longueur d'onde, ou par un plusieurs longueurs d'onde. Le spectre de la décomposition de la lumière blanche pourrait se résumer à trois couleurs dites « primaires » de la lumière : le rouge, le jaune, et le bleu [3].

I.2. Généralités sur les colorants

Les colorants sont des composés organiques de structure complexe, ils sont largement utilisés dans différents domaines tels que les industries du textile, du caoutchouc, de la céramique et de l'alimentation. Toutefois, l'utilisation intensive ou anarchique de ces colorants a engendré une pollution très marquée dans les eaux de rejet [4].

I.3. Classification des colorants

I.3.1. Classification chimique

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [5].

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1 [6].

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

I.3.1.1. Colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo [7].

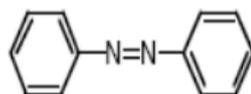


Figure I.1 : Structure d'un colorant monoazoïque.

I.3.1.2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [7].

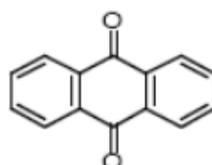


Figure I.2 : Structure d'un colorant anthraquinonique.

I.3.1.3. Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [7].

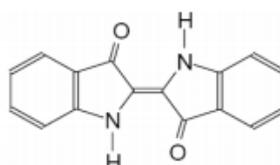


Figure I.3 : Structure d'un colorant indigoïde.

I.3.1.4. Colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [7].

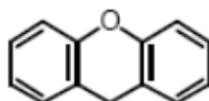


Figure I.4 : Structure d'un colorant xanthène.

I.3.1.5. Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [7].

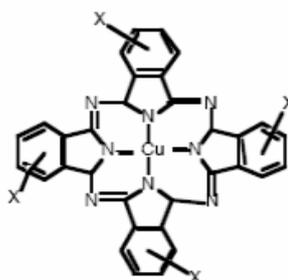


Figure I.5 : Structure d'un colorant Phtalocyanine.

I.3.1.6. Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [7].

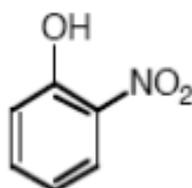


Figure I.6 : Structure d'un colorant nitré et nitrosé.

I.3.1.7. Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [7].

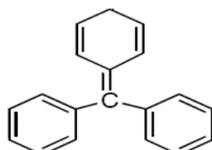


Figure I.7 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.3.2.1. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [2].

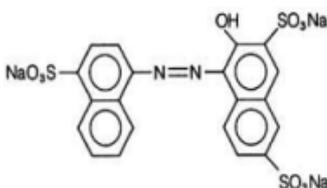


Figure I.8 : Structure d'un colorant anionique.

I.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [2].

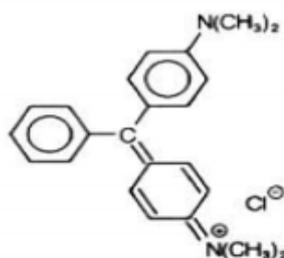


Figure I.9 : Structure d'un colorant cationique.

I.3.2.3. Colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [2].

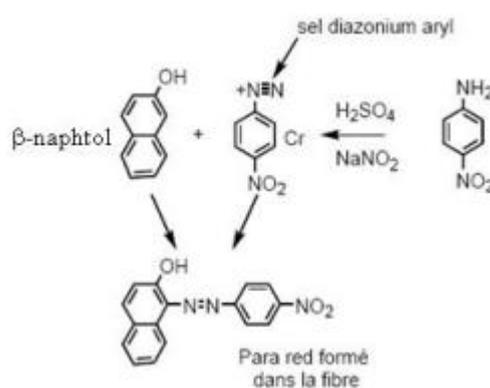


Figure I.10 : Structure d'un colorant azoïque insoluble.

I.3.2.4. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme

insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [2].

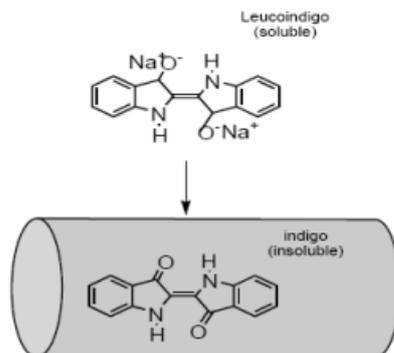


Figure I.11 : Structure d'un colorant de cuve.

I.3.2.5. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [2].

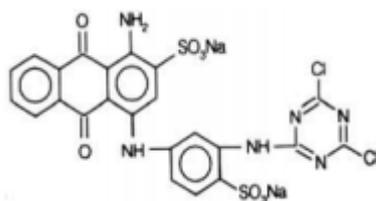


Figure I.12 : Structure d'un colorant réactif.

I.3.2.6. Colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [2].

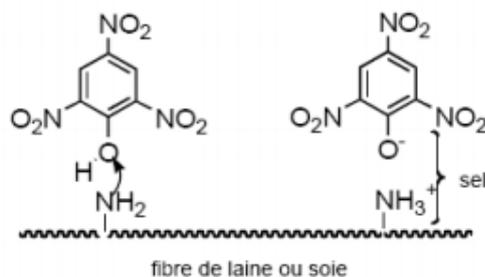


Figure I.13 : Structure d'un colorant direct.

I.3.2.7. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [2].

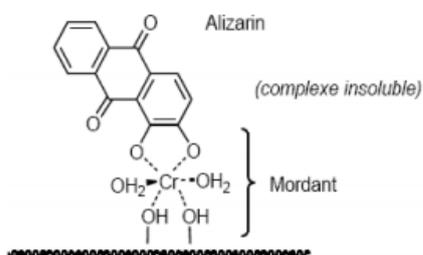


Figure I.14 : Structure d'un colorant à mordant.

I.3.2.8. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [2].

I.4. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires [8].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. En effet, il a été prouvé que quelques

colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [8].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité. Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [8].

I.5. Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer [2].

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.

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

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley et Kurbus et al. se divisent en trois types [2] :

I.5.1. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces techniques sont adaptées à un nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînent la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr, la biodégradabilité est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DBO5/DCO > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport devient inférieur à 0,2. Ce rapport, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées [9].

I.5.2. Méthodes physiques

➤ **Coagulation – floculation**

La coagulation – floculation est un processus physico-chimique par lequel des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, à l'aide des coagulants et flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les particules colloïdales sont déstabiliser tout d'abord par l'addition des sels tels que $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Les flocculant facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation des floccs. Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [9].

➤ **Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après TAYLOR et JACOBS, parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon CALABRO, l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de 22 DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [9].

➤ **Adsorption (sur charbon actif)**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur,

mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs, pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides [9].

I.5.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étapes de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation. Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 , Cl_2 et O_3 . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant moyennement fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est oxydée, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [9].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de faire une étude bibliographique sur les colorants, leurs classification, leur toxicité et la nécessité de traiter les effluents textiles. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux usées contaminées par ces effluents. Puis que, certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques.

CHAPITRE II

La biosorption

II.1. Introduction

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques et végétaux ayant un grand potentiel de fixation des polluants par différents mécanismes. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes en utilisant des matériaux naturels comme sorbants. Le terme « bio » consiste donc en l'utilisation de matériaux d'origine biologique ; ces matériaux peuvent être utilisés soit à l'état natif ou après un traitement chimique, physique ou thermique [10].

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant etc [11].

Le terme biomasse (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus des transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose) [12].

II.2. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériaux vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la

biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds; la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier; déchet de thé, cendre d'enveloppe de riz; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane, la sciure de bois, des écorces d'ail, marc de café, de papaye, des fibres marines. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès [12].

II.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes. L'intérêt de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants [12].

II.4. Définition de l'adsorption

L'adsorption est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide (ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface adsorbante est l'adsorbant [13].

II.5. Types d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes; il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes tout à fait différentes d'adsorption [13].

II.5.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par [13]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

II.5.2. Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par [13]:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

II.6. Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir [13] :

- ❖ La rétention des très petites particules ;
- ❖ La rétention des composants à très faible concentration ;
- ❖ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse.

II.7. Facteurs influents l'adsorption

L'équilibre de l'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants [4]:

II.7.1. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [14].

II.7.2. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [15].

II.7.3. Nature de l'adsorbât

D'après la règle de Lundenius « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'optimisation des paramètres analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement l'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses.

II.7.4. Nature et choix de l'adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre paramètres essentiels qui sont :

- ✓ Tailles des particules
- ✓ Facteur de forme

- ✓ Distribution de la taille des pores
- ✓ Surface spécifique

II.7.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques peu solubles en milieu aqueux est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [16].

II.7.6. pH

Le pH possède un effet sur le rendement de l'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats anioniques et aux pH basiques pour les adsorbats cationiques, en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant [14].

II.7.7. Température

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique il n'y a pas de modifications significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20 °C. La vitesse de l'adsorption varie en fonction de la température, généralement elle obéit à la loi d'Arrhenius [4].

II.8. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

q_t : est la capacité d'adsorption (mg/g) ;

C_0 : est la concentration initiale de colorant (mg/L) ;

C_t : est la concentration du colorant à l'instant t (mg/L) ;

V : est le volume de la solution traité (L) ;

m : est la masse de biosorbant (g).

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :

R : est le rendement d'élimination (%).

II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [17] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

Avec k_1 la constante de vitesse du pseudo premier ordre [min^{-1}], q_e , q_t : les capacités d'adsorption à l'équilibre, et en fonction du temps [mg d'adsorbat/ g d'adsorbant], respectivement. L'intégration de l'équation II.3 donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{II.4})$$

II.8.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [17] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

L'intégration de l'équation II.5 donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.6})$$

Avec k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$], q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat/g d'adsorbant] et q_e capacité d'adsorption à l'équilibre [mg d'adsorbat/g d'adsorbant].

II.8.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [17] :

$$q_t = k_{\text{int}} \cdot t^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

Avec k_{int} la constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule [$\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$], q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat/ g d'adsorbant], t le temps [min].

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

CHAPITRE III

Optimisation de la biosorption

par la méthode des plans d'expériences

III.1. Introduction

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et le développement industriel. Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction de facteurs de variabilité, selon un modèle présumé. Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XX^e siècle, avec les travaux de Fisher pour l'agronomie [18].

III.2. Plans factoriels complets 2^k

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par -1). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par +1). Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées [19].

La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs [19].

III.3. Plans pour la surface de réponse

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle PDAI (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties [19]:

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.

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

Le nombre total (n) d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (n_f), des essais du plan en étoile (n_a) et des essais au centre (n_0). Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n_f + n_a + n_0 \tag{III.1}$$

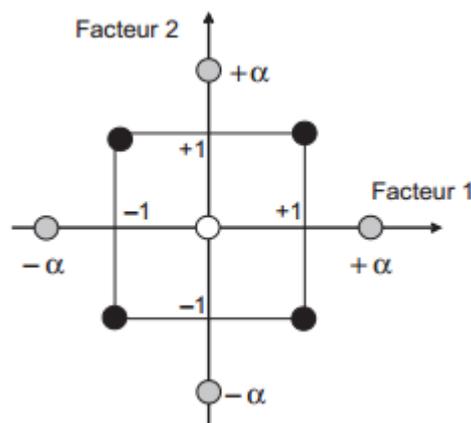


Figure III.1 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs. Les points factoriels sont en noirs, les points en étoile sont en gris clair, les points centraux sont en blanc.

L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs s'écrit sous la forme :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 \tag{III.2}$$

Où :

- y est la réponse ;
- X_i représente le niveau du facteur i ;
- X_j représente le niveau du facteur j ;
- X_k représente le niveau du facteur k ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_i est le coefficient du facteur i , (l'effet du facteur i) ;

- a_{ij} est le coefficient du terme x_1x_2 , (l'interaction entre les facteurs i et j) ;
- a_{ijk} est le coefficient du terme $x_1x_2x_3$, (l'interaction entre les facteurs i, j et k) ;
- n est le nombre d'expériences.

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{III.3})$$

$$a_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i y_i \quad (\text{III.4})$$

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n X_i X_j y_i \quad (\text{III.5})$$

III.4. Analyse statistique des résultats

Les tests statistiques sont des outils d'aide à la décision. Un test statistique compare toujours deux hypothèses. La première est appelée hypothèse nulle et notée H_0 . La seconde est appelée hypothèse alternative et notée H_1 . A l'issue du test, on aboutit à l'une des conclusions suivantes :

- acceptation de H_0 et par conséquent rejet de H_1 .
- rejet de H_0 et acceptation de H_1 .

On appelle seuil du test (noté α), la probabilité d'erreur de première espèce, il correspond à la probabilité de rejeter H_0 à tort, à cette erreur on associe un intervalle de confiance au seuil $1 - \alpha$ [20]. En pratique, on se donne généralement une limite supérieure du risque de première espèce, le plus souvent 5%, 1% ou 0,1%. Cette limite est aussi le niveau de signification du test, qui permet de définir la condition de rejet de l'hypothèse nulle [21].

III.4.1. Teste de Student-t

$$H_0 : a_i = 0$$

$$H_1 : a_i \neq 0$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur critique d'un Student à $n - p$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $n - p$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t critique ($\alpha, n - p$). On rejette H_0 lorsque $t_{\text{obs}} > t_{\text{crit}}$ [21]. Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05,

significativement différent de 0 et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

Le t de Student pour chaque effet se calcule de la manière suivante [19] :

$$t_i = \frac{a_i}{\sigma_{a_i}} \tag{III.6}$$

$$\sigma_{a_0} = \sqrt{\frac{\text{carré moyen des résidus}}{n}} \tag{III.7}$$

$$\sigma_{a_i} = \sqrt{\frac{\text{carré moyen des résidus}}{p}} \tag{III.8}$$

III.4.2. Test de Fisher

On note $F_\alpha(p - 1 ; n - p)$ la valeur critique au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $p - 1$ et $n - p$ degrés de liberté. On teste l'hypothèse suivante :

H_0 : variance du modèle = variance des résidus

H_1 : variance du modèle > variance des résidus

On rejette H_0 si $F > F_\alpha(p - 1; n - p)$ [20].

Tableau III.1 : Analyse de la variance (ANOVA).

Source de variation	Variation	Degré de liberté	Carré moyen	Fisher
Modèle	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$		

Où :

n : est le nombre d'expériences,

p : est le nombre de coefficients,

y_i : rendement mesuré (%),

\hat{y}_i : rendement calculé (%),

\bar{y} : rendement moyen (%).

III.4.3. Coefficient de détermination R^2

L'analyse de la variance permet de calculer une statistique très utile : le R^2 ou R carré. Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigées de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrigées de la moyenne) [19]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{III.9})$$

$R^2 = 1$, indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative. Cependant, dans le contexte de la régression multiple, cela pose le problème de la paramétrisation du modèle. Plus l'on ajoute de variables explicatives, plus le R^2 augmente. Pour éviter ce phénomène, on calcule le coefficient de détermination ajusté :

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{\frac{\text{SCE}}{n-p}}{\frac{\text{SCT}}{n-1}} \quad (\text{III.10})$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R^2_{\text{ajusté}}$ sera proche de 1.

III.5. Travaux de recherches antérieurs relatifs à l'élimination des colorants par adsorption en utilisant la méthode de plans d'expériences

Barka et al. (2011) [37], ont étudié la biosorption de deux colorants le bleu de méthylène (BM) et l'Eriochrome noir T en milieu aqueux en utilisant un biosorbant à faible coût, naturel et écologique : *Scolymushispanicus* L. Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich, Toth et Temkin. Le meilleur ajustement a été obtenu par le modèle de Toth ($R^2 > 0,99$). Le modèle de Langmuir a également donné un bon ajustement des données expérimentales avec une capacité de biosorption maximale de 263,92 mg/g pour le bleu de méthylène et 165,77 mg/g pour l'Eriochrome noir T ($R^2 = 0,98-0,99$).

Belala et al. (2011) [38], ont réalisé un travail de recherche portant sur l'élimination du Bleu de Méthylène en milieu aqueux par biosorption en discontinu sur les noyaux de dattes et les déchets de palmiers. Les essais expérimentaux ont été effectués pour une concentration initiale en colorant de 100 mg/L, une dose du biosorbant de 10 g/L, un pH naturel (6,3) et une température de 20°C. L'étude cinétique montre que le modèle du pseudo second ordre est bien corrélé pour les deux biosorbants utilisés. Les expériences relatives à la détermination des isothermes de biosorption sont réalisées dans des gammes de températures et concentrations initiales en colorant très étendues : (20 – 70 °C) et (100 – 700 mg/L). Les résultats des essais effectués ont montré que les valeurs expérimentales sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir, les capacités maximales de biosorption ont été estimées pour les noyaux de dattes et les déchets de palmiers à 43,5 et 39,5 mg/g, respectivement.

Abbas. M et al. (2015) [24], ont étudié l'élimination du bleu de coomassie G-250 par biosorption sur les noyaux d'abricot. Les expériences sont réalisées dans des gammes de concentrations initiales en colorant (10 -100 mg/L), des doses du biosorbant (1 -7 g/L), de pH initial de solution (2 -10) et des températures (22-56 °C). Les résultats des expériences de la biosorption en batch ont montré que l'élimination maximale se produit pour un pH= 2 et une température = 50°C, et avec une capacité d'adsorption maximale de 98,022 mg/g. Le processus de la biosorption suit une cinétique du 2^{ème} ordre. Les paramètres cinétiques en fonction de la concentration initiale et de la température ont été utilisés pour décrire le comportement de la biosorption du colorant sur la biomasse. Les données à l'équilibre ont été bien décrites par l'isotherme de Freundlich.

Yi Liu et al. (2012) [28], ont réalisé un travail de recherche sur l'élimination du Bleu de Méthylène en milieu aqueux par adsorption utilisant la méthode des plans d'expérience : Box Behnken. L'influence des trois paramètres sur la capacité d'adsorption qui sont : le chlorite de sodium contenu dans la solution (0,3 – 1,9 g), l'acide acétique (0,1 – 1,9 ml) et la température (60 – 90°C). Les résultats des essais effectués ont montré que la valeur maximale de la capacité d'adsorption calculée par le modèle mathématique (105,48 mg/g) est très proche à celle trouvée expérimentalement (110,13 mg/g), ce résultat est obtenu pour des conditions optimales de $m(\text{NaClO}_2) = 0,93\text{g}$, $V(\text{HAc}) = 1,42\text{ ml}$ et $T^\circ = 90^\circ\text{C}$. Le processus de l'adsorption suit une cinétique du 2^{ème} ordre.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique sur la méthode des plans d'expériences qui est utilisé pour l'optimisation des conditions opératoires et plus spécifiquement pour minimiser le nombre des essais lors d'une étude expérimentale quelconque.

Cette méthode consiste à faire des analyses statistiques tels que :

- ✓ Le coefficient de détermination R^2 ;
- ✓ Le test de Fisher ;
- ✓ Le teste de Student-t.

CHAPITRE IV

Matériels et méthodes

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- ✓ Une description rigoureuse du matériel et dispositifs,
- ✓ Une caractérisation des produits chimiques et naturels utilisés,
- ✓ Un rappel des techniques analytiques utilisées.

IV.2. Matériels utilisés

IV.2.1. Appareillage électrique

- ✦ pH mètre (Waterproof pH Tester 30) ;
- ✦ Spectrophotomètre UV-visible (Spectrophotomètre UV-2005 SELECTAP (spain)) ;
- ✦ Agitateur magnétique (Agimatic-N) ;
- ✦ Etuve (SELECTAP (spain)) ;
- ✦ Balance (FA2204B) ;
- ✦ Centrifugeuse (Agimatic-N).

IV.2.2. Verreries

- ✦ Bêchers (100, 500, 10000 ml) ;
- ✦ Eprouvettes (10, 20, 50 ml) ;
- ✦ Pipettes (5, 10 ml) ;
- ✦ Fioles (50, 100, 500, 1000 ml) ;
- ✦ Tubes à essais ;
- ✦ Entonnoir.

IV.2.3. Autres accessoires

- ✦ Cuve ;
- ✦ Mortier ;
- ✦ Barreaux magnétiques ;
- ✦ Pissette ;
- ✦ Spatule ;
- ✦ Papiers à filtre ;
- ✦ Pro-pipette.

IV.3. Produits utilisés

IV.3.1. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$, sa masse molaire est de 319,85 g/mol et sa longueur d'onde maximale est de $\lambda_{max} = 663$ nm [22]. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [23].

La structure de bleu de méthylène est donnée par la figure IV.1.

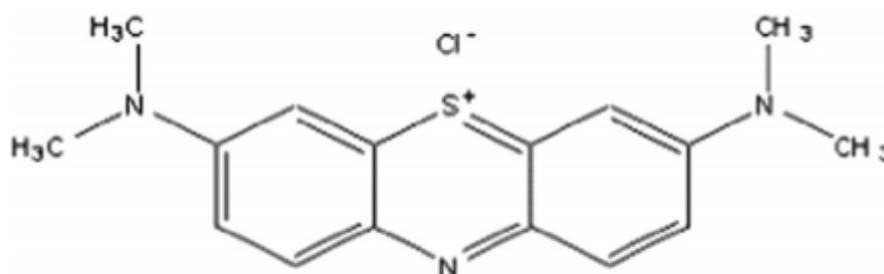


Figure IV.1: Structure du colorant bleu de méthylène.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physicochimiques du Bleu de méthylène.

Nom commercial	Bleu de méthylène C.I.52015
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde d'absorption λ_{max} (nm)	663
Point de fusion	100 - 110 °C

IV.3.2. Bleu de coomassie G-250

Le deuxième colorant que nous avons choisi comme polluant est le bleu de Coomassie G-250 est un colorant anionique de pureté 99.99 %.

La structure du bleu de Coomassie G-250 est représentée par la figure IV.2.

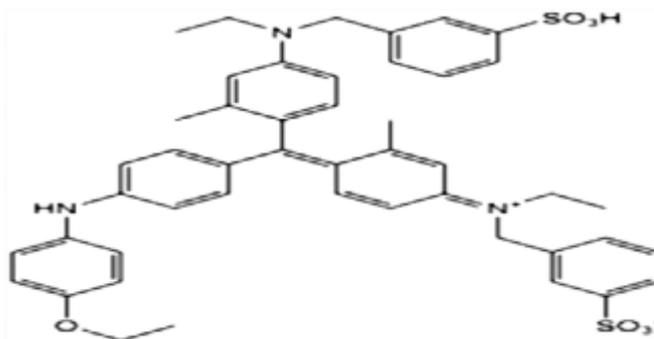


Figure IV.2: Structure du colorant bleu de Coomassie G-250.

Tableau IV.2 : Caractéristiques physicochimiques du bleu de Coomassie [24].

Nom commercial	Coomassie Brillant Bleu (G-250)
Formule brute	$C_{47}H_{49}N_3NaO_7S_2$
Masse molaire (g/mol)	855,028
Masse volumique (g/mL)	0,96
Longueur d'onde d'absorption λ_{max} (nm)	595
Indice de réfraction	1,334

Pour réaliser les différentes expériences de biosorption, on a préparé des solutions mères en colorants (BM et BCG-250) d'un volume de 2 L à une concentration $C_0 = 500$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 1 g de colorant dans 2 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

IV.3.3. Biosorbant

IV.3.3.1. Description

La plante qu'on va utiliser comme biosorbant est appelée « Albizzia lebbeck », c'est un arbre à feuilles caduques, fleurs blanches odorantes, à cosses longues, brillantes, jaune pâle (20 mètres de haut) [25].

IV.3.3.2. Habitat et culture

Origine du sous-continent indien, le bois noir pousse dans les forêts de tecks humides. Il se cultive également dans des autres pays [25].



Figure IV.3 : Photo de l'arbre Albizzia Lebbeck.

IV.3.3.3. Préparation du biosorbant

Après séchage au soleil à l'air libre pendant quelques jours, une certaine masse des feuilles de biosorbant a été mise en contact avec l'eau de robinet pendant une durée assez suffisante pour que la couleur de la solution disparaisse, en changeant à chaque fois l'eau. Puis cette masse a été bouillie trois fois pour l'élimination de la matière organique. Ensuite, il a été rincé avec l'eau distillée (2 litres). Après, ce matériel a été remis pour séchage de nouveau dans l'étuve à une température de 100 °C pendant 5 heures. Quand la durée du traitement était atteinte, le biosorbant a été broyé à l'aide d'un mortier. On a l'utilisé sous forme de poudre [26].



(a)



(b)

Figure IV.4 : Feuilles d'Albizzia Lebbeck avant (a) et après (b) broyage.

IV.4. Méthodes d'analyse

IV.4.1. Courbes d'étalonnage des colorants

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 0 et 10 mg/L pour les deux colorants (BM et BCG-250). A titre d'exemples, des valeurs absorbance = f (Concentration) sont présentés respectivement sur les Figures IV.5 et 6.

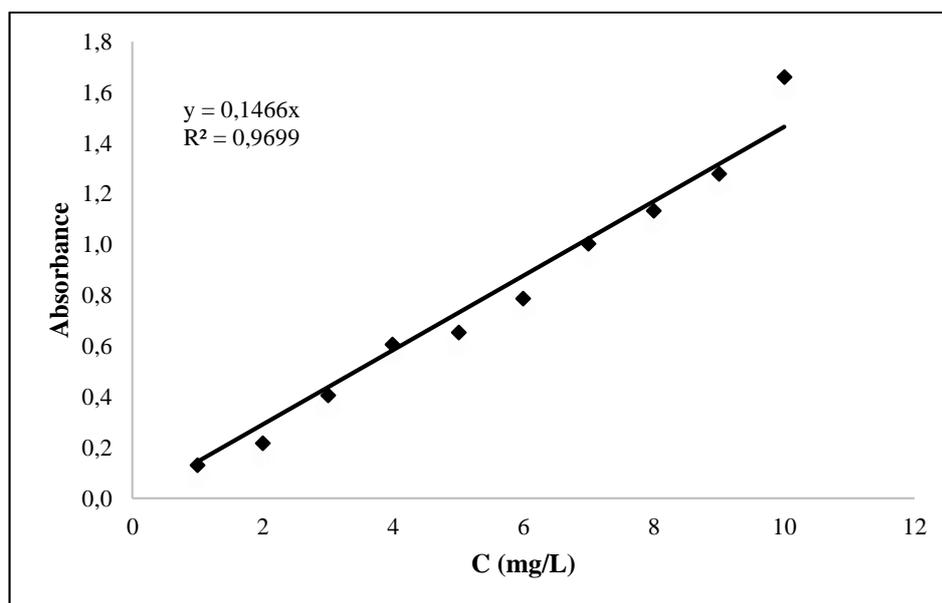


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le bleu de méthylène.

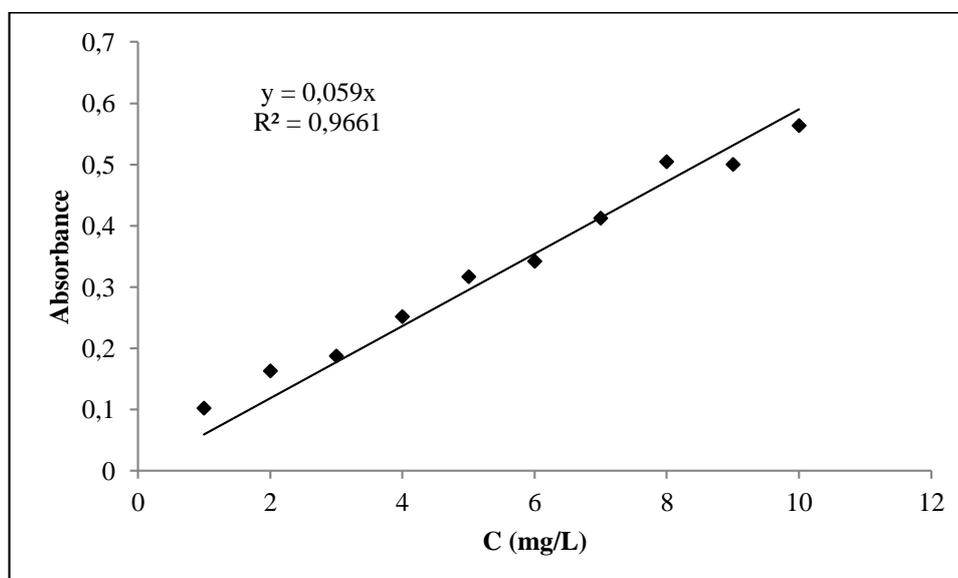


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre avec le bleu de Coomassie G-250.

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour la détermination des concentrations résiduelles du colorant est de type «Spectrophotomètre UV-2005 SELECTAP (spain)», il est muni d'une cuve de 1 cm de largeur. La courbe d'étalonnage est réalisée à des longueurs d'onde de 663 nm pour le bleu de méthylène et 595 nm pour le bleu de coomassie G-250, elle obéit à la loi de Beer-Lambert pour des concentrations comprises entre 0 et 40 mg/L. Les concentrations résiduelles des colorants sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage qui ont pour équation :

✦ $Abs = 0,146 C$, où le coefficient de détermination R^2 vaut 0.969 pour le BM,

✦ Abs = 0,059 C, où le coefficient de détermination R^2 est de 0,966 pour le BCG-250.

IV.5. Caractérisation du biosorbant

IV.5.1. Détermination du point de charge nulle du biosorbant

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) de biosorbant a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S.Altenor et al. [27].

Pour cela, on a placé 100 mL de solution de KNO_3 0.01M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1M. On a ajouté ensuite, à chaque bécher, 0.5 g d'échantillon de matériel à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 48 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{pzc} est le point où la courbe $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$.

La figure IV.7 montre que le point de charge nulle est égal à 9,6.

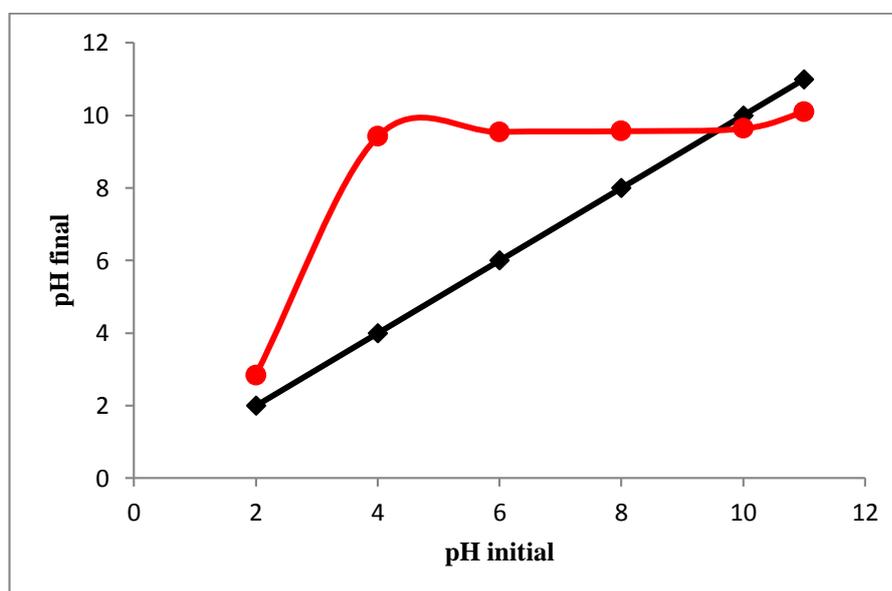


Figure IV.7. Variation du pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ pour la détermination du point de charge nulle du biosorbant.

IV.5.2. Mesure de la masse volumique apparente (ρ apparente)

On remplit une éprouvette gradué de volume $V = 10$ mL et d'une masse m_0 avec le biosorbant et on note la masse (éprouvette + biosorbant), on déduit la masse du biosorbant m .

$$\rho_{(ap)} = \frac{m}{V} \quad (\text{IV.1})$$

$$\rho_{(ap)} = \frac{2,185}{10} = 0,2185 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

IV.5.3. Taux d'humidité « H »

Le taux d'humidité est un paramètre qui peut être déterminé par une simple expérience en suivant la perte de masse en fonction du temps à une température de 105 °C. Une prise d'essai de masse m de la poudre du biosorbant est séchée à l'étuve pendant 24 heures. Après séchage, la quantité de biosorbant séchée de masse m' est pesée à nouveau. La différence entre la masse initiale et la masse finale par rapport à la masse initiale (humide) et sèche (finale) permettent de déduire le taux d'humidité.

Pour notre biosorbant nous avons trouvé les résultats ci-dessous :

$$m = 1 \text{ g}$$

$$m' = 0,912 \text{ g}$$

$$H = \frac{m - m'}{m} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

$$H = \frac{1 - 0,912}{1} \times 100 = 8,8\%$$

IV.6. Etude en système batch

L'étude en mode batch est réalisée dans des béchers de 500 mL dans lesquels est introduit un volume d'une solution de colorant « bleu de méthylène ou bleu de Coomassie » de concentration connue, préparée à partir d'une solution standard de 50 mg/L et une masse connue de biosorbant. Le mélange est soumis à une agitation magnétique jusqu'à un temps d'équilibre. Après, la solution est centrifugé à une vitesse de 15 00 tours / min pendant 15 min à l'aide d'une centrifugeuse de marque «Agimatic-N» pour éliminer toutes les particules en suspension du biosorbant. Leur présence peut provoquer des fluctuations des mesures des concentrations résiduelles de colorant.

CHAPITRE V

Résultats et discussion

V.1. Introduction

Dans ce chapitre on va discuter nos résultats en appliquant la méthode des plans d'expériences qui est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences.

V.2. Temps du contact

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la biosorption des colorants BM et BCG-250, nous avons maintenu constants les paramètres suivants : la vitesse d'agitation = 700 tr/min, le pH initial de la solution = 5,80, le volume de la solution à traiter = 500 mL, la concentration initiale en colorant ($[BM] = 50 \text{ mg/L}$, $[BCG-250] = 50 \text{ mg/L}$) et la dose du biosorbant = 1 g/L.

D'après les résultats consignés dans la figure V.1, nous remarquons une augmentation du rendement d'élimination en fonction du temps de contact. Le meilleur rendement d'élimination pour le bleu de méthylène est 80% et pour le bleu de coomassie G-250 est 40%, ils sont obtenus pour un temps de contact de 90 min. Au delà de cette durée, le rendement demeure constant.

Ce temps correspond à la durée nécessaire pour fixer les molécules du colorant sur la surface du biosorbant, ceci à fin d'obtenir l'état d'équilibre.

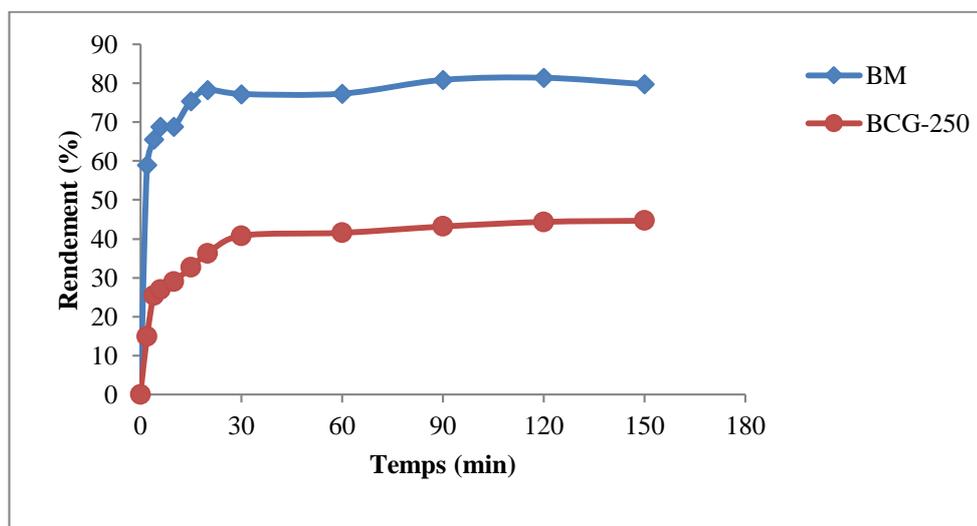


Figure V.1 : Courbe du temps de contact.

($T = 21^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,8$, $[BM] = 50 \text{ mg/L}$, $[BCG-250] = 50 \text{ mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$).

V.3. Paramètres choisis

Dans cette étude, nous avons choisi les trois facteurs qui sont : le pH initial du milieu aqueux, la dose du biosorbant et la concentration initiale du colorant [28].

Ces facteurs sont ceux qui ont à priori une influence directe sur la biosorption du colorant c'est à dire sur le rendement d'élimination et sur la capacité de biosorption. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Les paramètres choisis.

Paramètres	Notation	Unité
pH initial de la solution	pH	-
Dose du biosorbant	m	g/L
Concentration initiale du colorant	[BM] [BCG-250]	mg/L

V.4. Matrice d'expérience

Le domaine de variation des paramètres est illustré dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : domaine expérimentale.

Paramètres	Niveau inférieur (-1)	Point au centre (0)	Niveau supérieur (+1)
X₁	2	6	10
X₂ (g/L)	1	3	5
X₃ (mg/L)	20	110	200

Où :

- X₁ : pH initial de la solution,
- X₂ : Dose de biosorbant (g/L),
- X₃ : Concentration initiale du colorant (mg/L).

Les conditions opératoires des essais planifiés par le plan composite centré sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.3 : Matrice d'expériences du plan composite centré.

Essai	Coordonnées réelles			Coordonnées réduites			Résultats BM	Résultats BCG-250
	pH	m (g/L)	[BM](mol/l)	X ₁	X ₂	X ₃	R (%)	R (%)
1	2	1	20	-1	-1	-1	88,602	29,25
2	10	1	20	+1	-1	-1	84,412	36,203
3	2	5	20	-1	+1	-1	93,831	56,122
4	10	5	20	+1	+1	-1	91,834	55,205
5	2	1	200	-1	-1	+1	77,152	2,308
6	10	1	200	+1	-1	+1	79,035	20,852
7	2	5	200	-1	+1	+1	90,591	29,754
8	10	5	200	+1	+1	+1	90,958	29,551
9	2	3	110	-1	0	0	89,248	34,653
10	6	1	110	0	-1	0	85,034	23,009
11	6	3	20	0	0	-1	90,726	48,425
12	10	3	110	+1	0	0	90,574	29,213
13	6	5	110	0	+1	0	92,683	52,21
14	6	3	200	0	0	+1	84,569	16,538
15	6	3	110	0	0	0	89,689	39,751
16	6	3	110	0	0	0	91,168	37,991

V.5. Equation du modèle

Pour cette étude d'optimisation il est nécessaire d'utiliser un modèle polynomial de degré au moins 2. Parmi les plans permettant l'utilisation d'un modèle polynomial du degré 2, nous avons choisi un plan composite centré qui permet des qualités optimales quant à la prévision de la réponse calculée en tous points du domaine.

Le polynôme à tester pour cette étude devient :

$$y(\%) = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 \quad (\text{V.1})$$

Où :

- y est la réponse (le rendement d'élimination du colorant) ;
- X_i représente le niveau du facteur i ;
- X_j représente le niveau du facteur j ;
- X_k représente le niveau du facteur k ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_i est le coefficient du facteur i , (l'effet du facteur i) ;
- a_{ij} est le coefficient du terme $x_1 x_2$, (l'interaction entre les facteurs i et j) ;
- a_{ijk} est le coefficient du terme $x_1 x_2 x_3$, (l'interaction entre les facteurs i , j et k).
- n est le nombre d'expériences.

V.6. Analyse statistique

V.6.1. Modélisation mathématique et analyse de la variance

L'analyse de la variance permet d'évaluer l'influence des différents facteurs ainsi que leurs interactions et de vérifier la validité du modèle mathématique. C'est un outil indispensable vu la qualité statistique qu'elle permet d'atteindre.

Les valeurs des coefficients pour les colorants sont affichées dans le tableau V.4 :

Tableau V.4 : Les coefficients du modèle des deux colorants.

Coefficient	BM	BCG-250
a_0	90,003	36,630
a_1	-0,261	1,894
a_2	4,566	11,122
a_3	-2,700	-12,620
a_{12}	0,085	-3,327
a_{13}	1,055	1,538
a_{23}	1,589	-1,216
a_{11}	0,120	-3,577
a_{22}	-0,932	2,100
a_{33}	-2,193	-3,028

Ces résultats permettent d'écrire les modèles donnant les rendements en fonction des niveaux des trois facteurs (unités codées).

✦ Le modèle mathématique pour le bleu de méthylène :

$$\hat{y} = 90,003 - 0,261X_1 + 4,566X_2 - 2,7X_3 + 0,085X_1X_2 + 1,055X_1X_3 + 1,589X_2X_3 + 0,12X_1^2 - 0,932X_2^2 - 2,193X_3^2 \quad (\text{V.2})$$

✦ Le modèle mathématique pour le bleu de coomassie G-250 :

$$\hat{y} = 36,63 + 1,894X_1 + 11,122X_2 - 12,62X_3 - 3,327X_1X_2 + 1,538X_1X_3 - 1,216X_2X_3 - 3,577X_1^2 + 2,1X_2^2 - 3,028X_3^2 \quad (\text{V.3})$$

Tableau V.5 : Importance des coefficients du modèle pour le BM.

Coefficient	Valeur	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
a_0	90,003	0,520	172,95	<,0001*
a_1	-0,261	0,348	-0,75	0,4810
a_2	4,566	0,348	13,14	<,0001*
a_3	-2,700	0,348	-7,77	0,0002*
a_{12}	0,085	0,389	0,22	0,8348
a_{13}	1,055	0,389	2,71	0,0349*
a_{23}	1,589	0,389	4,09	0,0064*
a_{11}	0,120	0,677	0,18	0,8648
a_{22}	-0,932	0,677	-1,38	0,218
a_{33}	-2,193	0,677	-3,24	0,0177*

Tableau V.6 : Importance des coefficients du modèle pour le BCG-250.

Coefficient	Valeur	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
a_0	36,630	2,332	15,710	<,0001*
a_1	1,894	1,558	1,220	0,270
a_2	11,122	1,558	7,140	0,0004*
a_3	-12,620	1,558	-8,100	0,0002*
a_{12}	-3,327	1,742	-1,910	0,105
a_{13}	1,538	1,742	0,880	0,411
a_{23}	-1,216	1,742	-0,700	0,511
a_{11}	-3,577	3,034	-1,180	0,283
a_{22}	2,100	3,034	0,690	0,515
a_{33}	-3,028	3,034	-1,000	0,357

V.6.2. Validation du modèle

La validation du modèle consiste à s'assurer que les réponses calculées pour les points expérimentaux sont à peu près les mêmes que les réponses mesurées. Le tableau IV.7 rassemble les résultats expérimentaux et les résultats calculés à l'aide du logiciel JMP 8.0 avec les résidus. Si on tient compte de l'erreur expérimentale de l'analyse chimique qui est de l'ordre de 5% la comparaison entre ces deux résultats montre qu'on a une très bonne estimation du modèle. Il peut donc être adapté pour l'interprétation des essais et l'établissement des graphiques.

Tableau V.7 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées à partir du modèle.

N°	BM			BCG-250		
	R (exp)	R (cal)	Résidus	R (exp)	R (cal)	Résidus
1	88,602	88,122	0,480	29,25	28,725	0,525
2	84,412	85,321	-0,909	36,203	36,090	0,113
3	93,831	93,907	-0,076	56,122	60,055	-3,933
4	91,834	91,445	0,389	55,205	54,112	1,093
5	77,152	77,435	-0,283	2,308	2,840	-0,532
6	79,035	78,852	0,183	20,852	16,358	4,494
7	90,591	89,576	1,015	29,754	29,306	0,448
8	90,958	91,332	-0,374	29,551	29,516	0,035
9	89,248	90,385	-1,137	34,653	31,160	3,493
10	85,034	84,505	0,529	23,009	27,608	-4,599
11	90,726	90,511	0,116	48,425	46,222	2,203
12	90,574	89,863	0,711	29,213	34,947	-5,734
13	92,683	93,637	-0,954	52,21	49,852	2,358
14	84,569	85,111	-0,542	16,538	20,982	-4,444
15	89,689	90,003	-0,314	39,751	36,630	3,121
16	91,168	90,003	1,165	37,991	36,630	1,361

V.6.2.1. Coefficient de détermination R^2

Le coefficient de détermination R^2 fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Dans notre étude, l'analyse qui se fait à l'aide du logiciel JMP 8.0 donne les résultats suivants :

A. Pour le bleu de méthylène

La valeur de R^2 vaut 0,98 et R^2 ajusté vaut 0,95, ce qui signifie que le modèle polynomiale du second degré explique bien les résultats expérimentaux.

Ceci est illustré dans la figure V.2. Les résultats obtenus sont similaire avec d'autres travaux [29, 30].

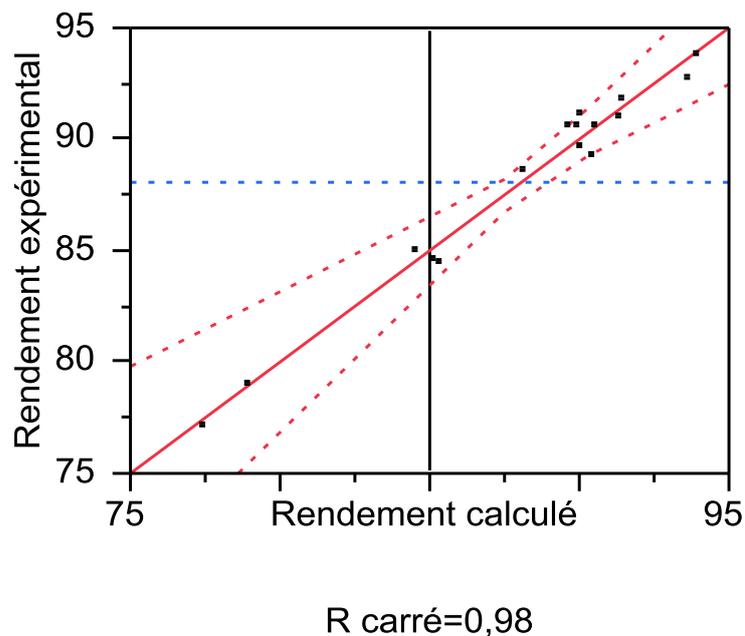


Figure V.2 : Rendement mesuré en fonction du rendement calculé pour le BM.

B. Pour le bleu de coomassie G-250

La figure (V.2) montre que le coefficient de détermination pour ce colorant $R^2 = 0,95$ et R^2 ajusté = 0,89.

Avec un coefficient de détermination de 0,95, le modèle mathématique obtenu est de bonne qualité et peut être accepté puisque il est proche de 1. Les résultats obtenus ont été rapporté par (Moussa A. et al) [24] dans l'élimination du colorant par adsorption sur les noyaux d'abricot.

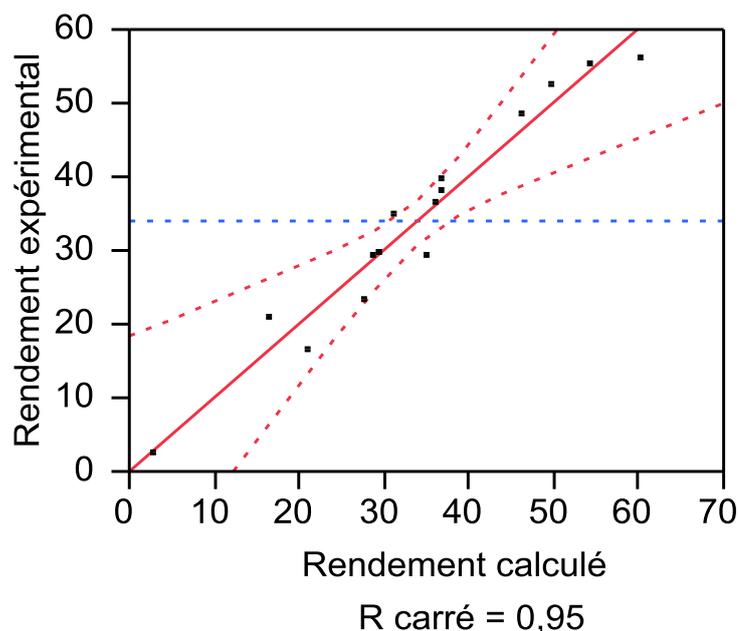


Figure V.3 : Rendement mesuré en fonction du rendement calculé pour le BCG-250.

IV.6.2.2. Test de Fisher

On note $F_{\alpha}(p-1; n-p)$ la valeur critique au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $p-1$ et $n-p$ degrés de liberté. On teste l'hypothèse suivante :

H_0 : variance du modèle = variance des résidus

H_1 : variance du modèle > variance des résidus

On rejette H_0 si $F > F_{\alpha}(p-1; n-p)$ [20].

A. Pour le bleu de méthylène

On compare $F = 31,122$ à la valeur fournie par une table de Fisher-Snedecor. On peut donc comparer la valeur observée à la valeur tabulée de $F(9; 6)$ qui est égale à 4,10. Dans ce cas on rejette l'hypothèse H_0 .

Tableau V.8 : Analyse de la variance donnée par JMP pour le BM.

Source de variation	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Fisher
Modèle	9	338,42100	37,6023	31,1220
Résidus	6	7,24935	1,2082	
Total	15	345,67035		0,0002*

B. Pour le bleu de coomassie G-250

Dans ce cas on a $F = 14,069$ et la valeur tabulée de $F(9 ; 6)$ est égale à 4,10 donc on rejette l'hypothèse H_0 .

Tableau V.9 : Analyse de la variance donnée par JMP pour le BCG-250.

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	3073,1094	341,457	14,0692
Résidus	6	145,6188	24,270	Prob. > F
Total	15	3218,7282		0,0022*

V.6.2.3. Teste de Student-t

La table de Student donne pour un risque $\alpha = 5\%$ et $n - p = 6$, $t_{crit}(0,05 ; 6) = 2,447$. Un effet sera donc significatif au risque de 5% si son t_i (en valeur absolue) est supérieur à 2,447.

Tableau V.10 : Signification des coefficients du modèle du colorant de bleu de méthylène.

Terme	Estimation	Écart-type	t de Student	Signification
a_2	4,5662	0,347595	13,14	*
a_3	-2,7001	0,347595	-7,77	*
a_{23}	1,588875	0,388623	4,09	*
a_{33}	-2,19269	0,676973	-3,24	*
a_{13}	1,054625	0,388623	2,71	*
a_{22}	-0,93219	0,676973	-1,38	NS
a_{12}	0,084625	0,388623	0,22	NS
a_{11}	0,1203103	0,676973	0,18	NS
a_1	-0,2611	0,347595	-0,75	NS

* : significatif

NS : non significatif.

Tableau V.11 : Signification des coefficients du modèle du colorant de bleu coomassie G-250.

Terme	Estimation	Écart-type	t de Student	Signification
a_3	-12,6202	1,557877	-8,10	0,0002*
a_2	11,122	1,557877	7,14	0,0004*
a_{12}	-3,327125	1,741759	-1,91	0,1047
a_1	1,8937	1,557877	1,22	0,2698
a_{11}	-3,5765	3,034104	-1,18	0,2831
a_{33}	-3,028	3,034104	-1,00	0,3568
a_{13}	1,538125	1,741759	0,88	0,4112
a_{23}	-1,216125	1,741759	-0,70	0,5112
a_{22}	2,1	3,034104	0,69	0,5147

* : significatif

NS : non significatif.

V.7. Optimisation

Le but de cette optimisation est de répondre à un objectif qui est dans notre cas : la biosorption des colorants (BM et BCG-250). Elle consiste donc à trouver l'ensemble des valeurs des variables opératoires (facteurs) qui entraîne la réponse souhaitée, en nous basant sur des contraintes économiques. Après analyse du système et modélisation de la réponse en fonction des différents facteurs, l'optimum peut être localisé par la méthode du tracé des courbes isoréponse.

V.7.1. Analyse des courbes d'isoréponses

La représentation graphique du modèle préétabli, dans l'espace des variables permet d'obtenir des courbes isoréponses. Ces dernières nous permettent la visualisation de la réponse en fonction des différents paramètres de synthèse. Leur analyse met en évidence l'influence des facteurs sur la réponse et permet aussi de déterminer une région optimale où le rendement de l'adsorption est optimal.

La figure V.4 présente deux courbes d'isoréponse du rendement d'élimination du colorant (a : BM, b : BCG-250) en fonction de la dose de biosorbant et le pH initial de la solution .

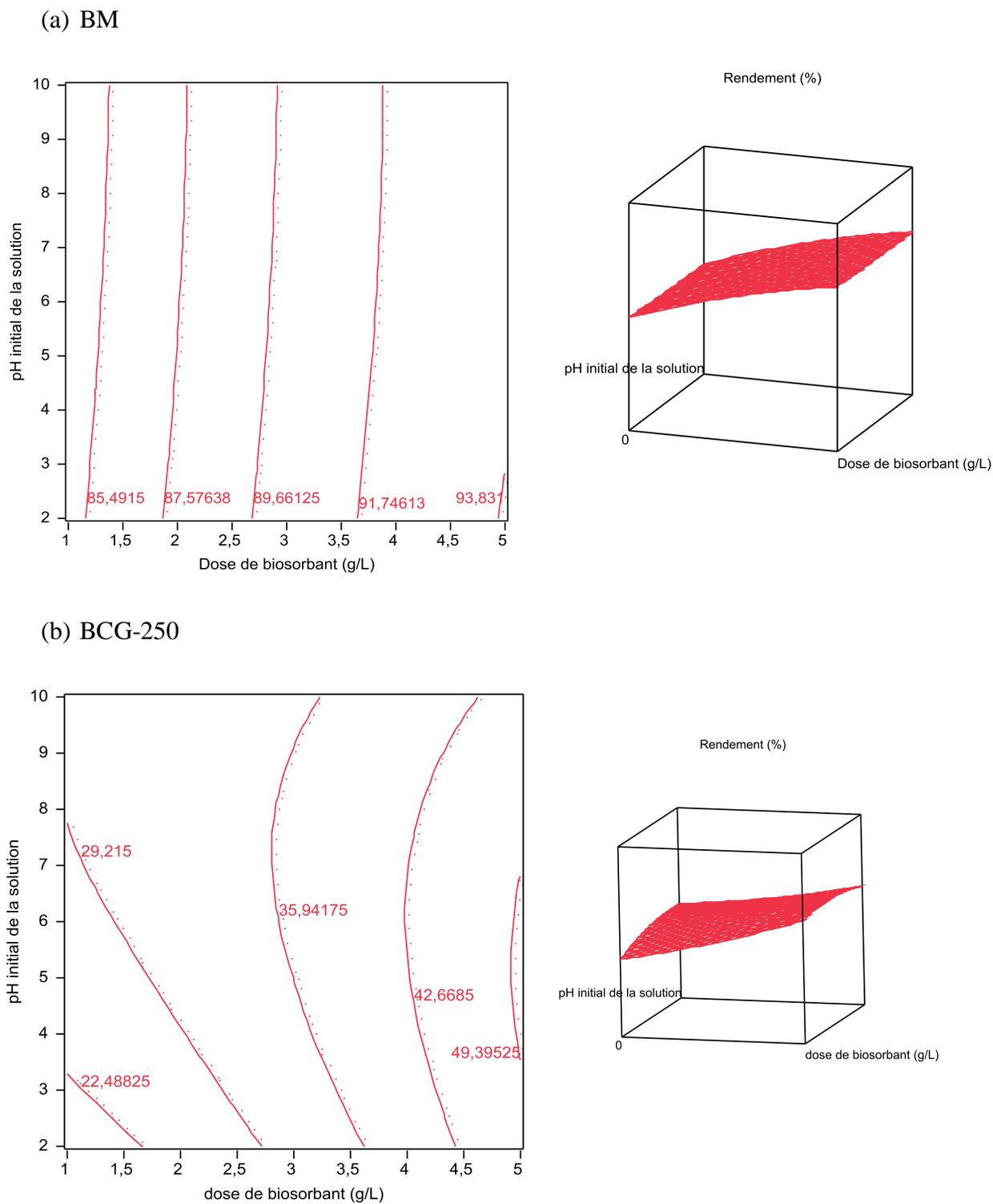


Figure V.4 : Courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorants (BM (a) et (BCG-250 (b)) en fonction de pH initial de la solution et la dose de biosorbant avec ([BM] = [BCG-250] = 110 mg/L).

Lorsque nous augmentons la dose de biosorbant en gardant le pH initial de la solution, nous remarquons une augmentation de la réponse jusqu'à un rendement qui égale à 93,831% pour le BM et 49,395% pour le BCG-250.

La figure V.5 présente deux courbes d'isoreponse du rendement d'élimination du colorant (a : BM, b : BCG-250) en fonction de la concentration initiale en polluant et le pH initial de la solution.

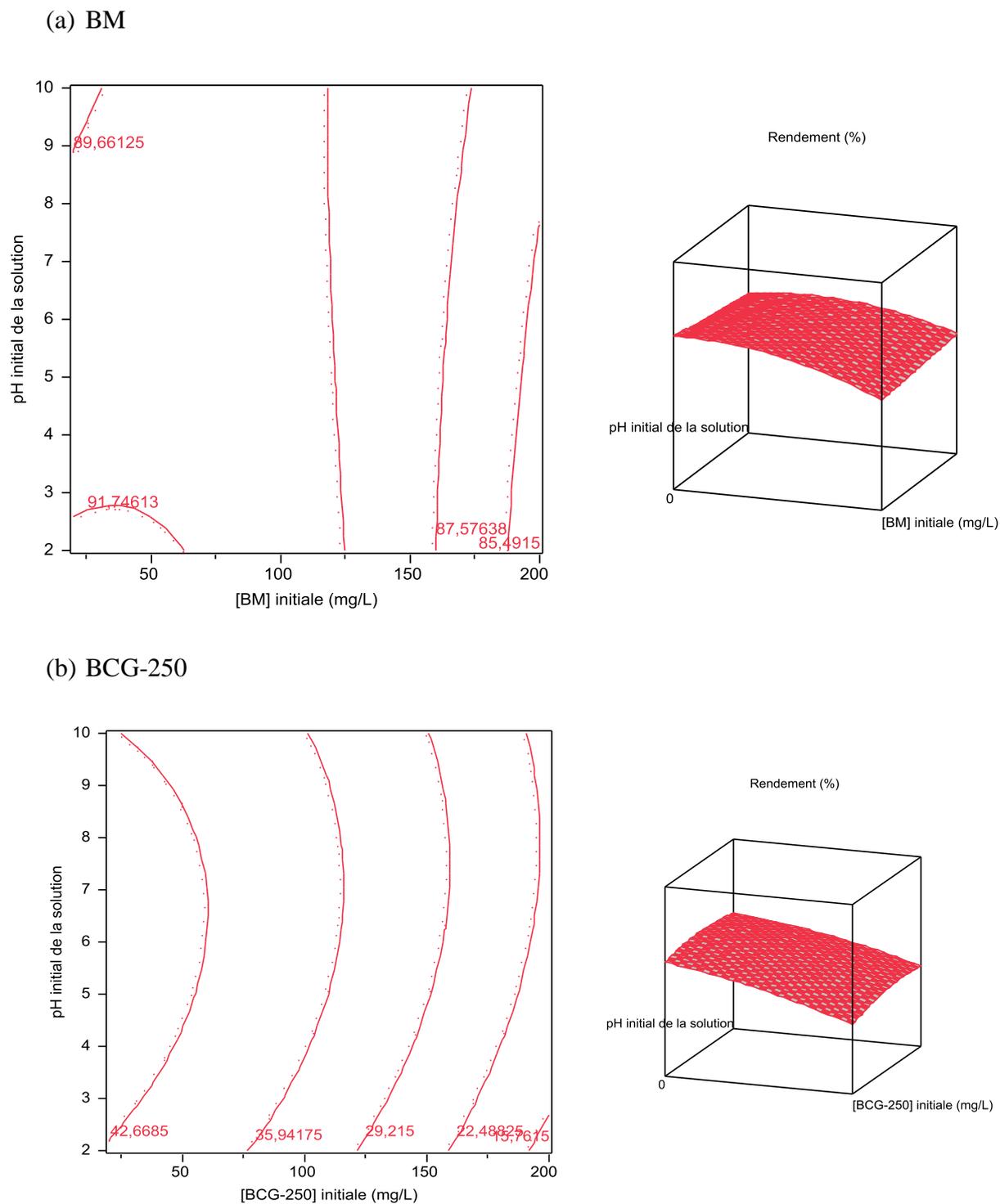


Figure V.5 : Courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorants (BM (a) et (BCG-250 (b)) en fonction de pH initial de la solution et la concentration initiale en polluant avec la dose de biosorbant égale à 2,5 g/L.

Il apparaît sur la courbe d'isoréponses du premier colorant, trois domaines de variation de la réponse.

Un premier domaine où nous notons une légère augmentation de la réponse, un deuxième domaine où la réponse reste pratiquement constante puis un troisième domaine où la réponse décroît. Le rendement maximal obtenu est 91,746%.

Par contre, dans le cas de l'analyse de la courbe d'isoréponses de deuxième colorant nous observons un seul domaine de variation où la réponse diminue et nous obtenons un $R_{\max} = 42,668\%$.

La figure V.6 présente deux courbes d'isoréponse du rendement d'élimination du colorant (a : BM, b : BCG-250) en fonction de la concentration initiale en polluant et la dose de biosorbant.

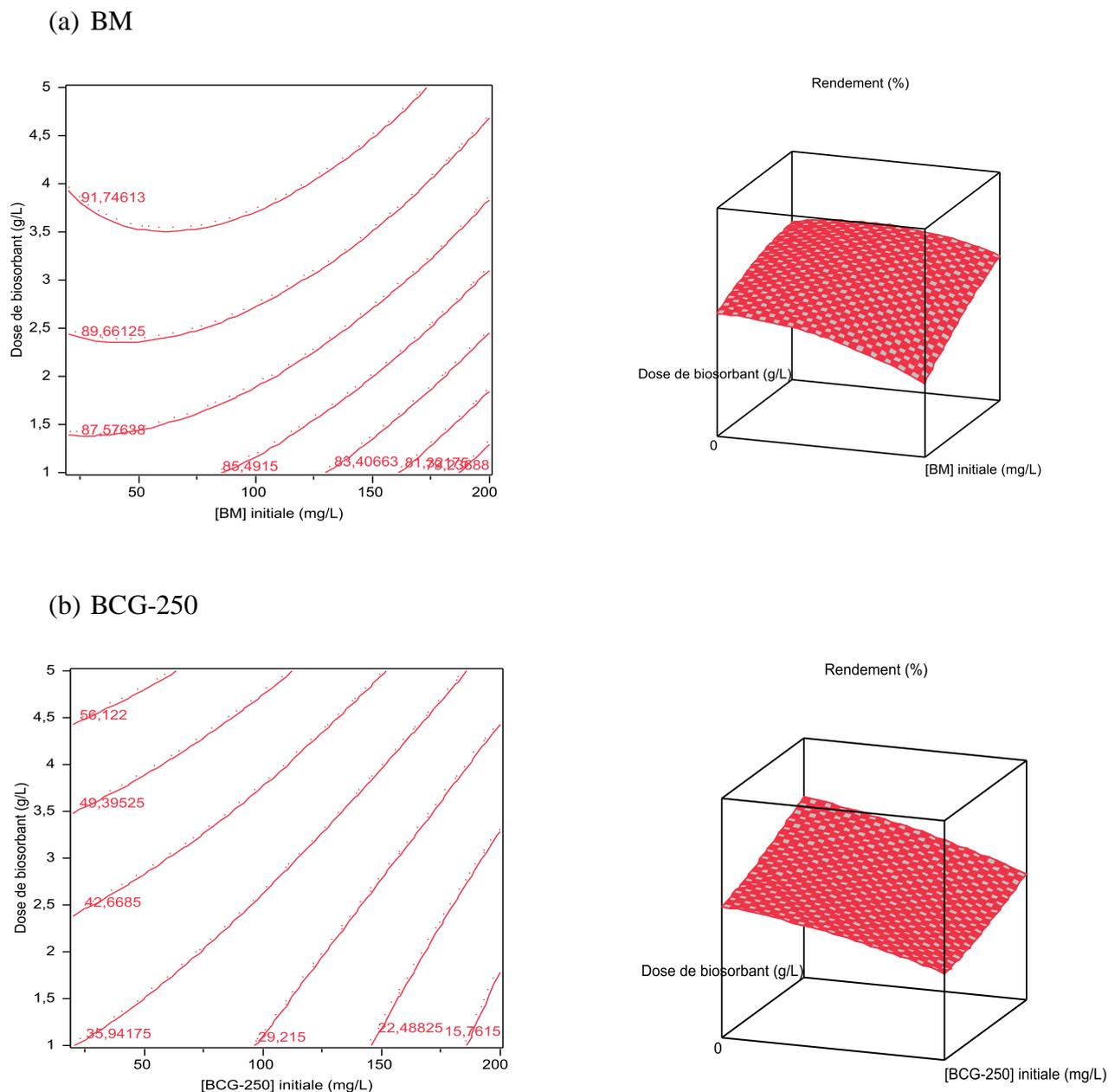


Figure V.6 : Courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorants (BM (a) et (BCG-250 (b)) en fonction de la dose de biosorbant et la concentration initiale en polluant avec le pH = 6.

Lorsque nous gardons la dose de biosorbant et nous augmentons la concentration initiale en colorant nous notons un vaste intervalle de la diminution du rendement d'élimination. Il varié entre 91,746% et 79% pour le BM et entre 56,122% et 15,761% pour le BCG-250.

Les conditions qui donnent les résultats précédentes sont illustrées dans le tableau V.12.

Tableau V.12 : Conditions opératoires des courbes d'isoréponses.

Interaction des facteurs		BM	BCG-250	
Figure V.4	X1=f(X2) X3 = 0	pH initial de la solution	[2 – 2,7]	[3,5 – 6,7]
		dose de biosorbant (g/L)	[4,9 – 5]	[4,9 – 5]
Figure V.5	X1=f(X3) X2 = 0	pH initial de la solution	[2 - 2,5]	[2 – 10]
		concentration initiale du colorant (mg/L)	[20 - 60]	[20 – 60]
Figure V.6	X2=f(X3) X1 = 0	dose de biosorbant (g/L)	[3,5 – 5]	[4,4 – 5]
		concentration initiale du colorant (mg/L)	[20 – 175]	[20 – 60]

L'analyse des courbes d'isoréponses du rendement d'élimination du colorant (BM et BCG-250) indiquent que nous avons des rendements maximaux qui égalent à 93,831% et 56,122% respectivement.

Tableau V.13 : Synthèse bibliographique des rendements d'élimination de quelques colorants sur des différents adsorbants par la méthode d'expérience.

Adsorbants	Colorants	R (%)	Références
Albizzia lebbeck	Bleu de méthylène	93,831	Notre étude
Albizzia lebbeck	Bleu de coomassie G-250	56,122	Notre étude
Charbon actif	Orange G	99,000	[28]
Charbon actif	Bleu de méthylène	83,17	[31]
Charbon actif	Acide bleu	79,96	[31]
Charbon actif préparé à partir de cashew nut shell	Bleu de méthylène	94,056	[32]
Les graines de Ficus religiosa	Cristal violet	> 99,00	[33]

V.8 Qualité du modèle

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes obtenus permettent de considérer le modèle du second degré comme un bon modèle pour représenter les résultats du plan d'expériences. Ce modèle permettra de faire des prévisions dans le domaine d'études.

V.9. Cinétique de biosorption

V.9.1. Modélisation de la cinétique de biosorption

V.9.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle assume que la vitesse cinétique est proportionnelle à la concentration résiduelle du soluté dans le liquide. La validité de l'équation de ce modèle (Eq. II.4) est testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . Si la corrélation des droites obtenues est bonne alors les pentes (négatives) nous donnent les valeurs de k_1 pour les deux colorants. Parallèlement, les différentes ordonnées à l'origine (égales à $\ln(q_e)$) permettent d'accéder à q_e (figure V.7). Pour les deux polluants, les résultats de la modélisation sont reportés sur le tableau V.14.

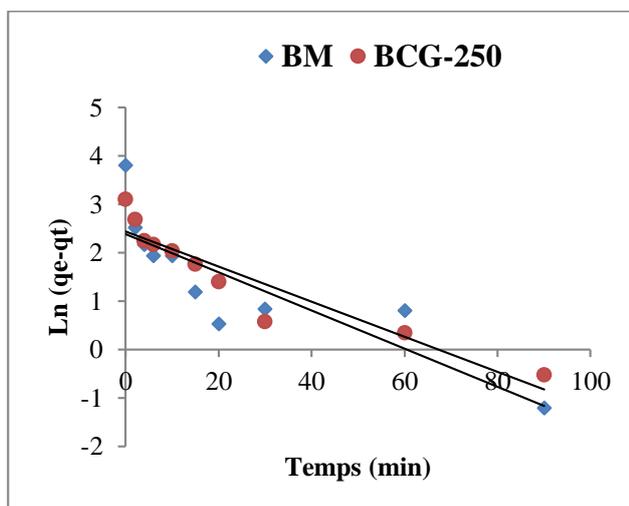


Figure V.7 : Cinétique de biosorption de BM et BCG-250. Modèle de pseudo-premier ordre (T = 21°C, pH = 5,8, [BM] = 50 mg/L, [BCG-250] = 50 mg/L, m = 1 g/L).

V.9.1.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. Ainsi, à partir de l'équation représentant cette cinétique sous sa forme linéaire (Eq. II.6), la constante de vitesse k_2 de biosorption de BM et BCG-250 peut être calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t . La même équation permet de

déterminer graphiquement q_e étant donné que l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Les représentations graphiques des données expérimentales sont illustrées sur la figure V.8. Les résultats des calculs sont dressés dans le tableau V.14.

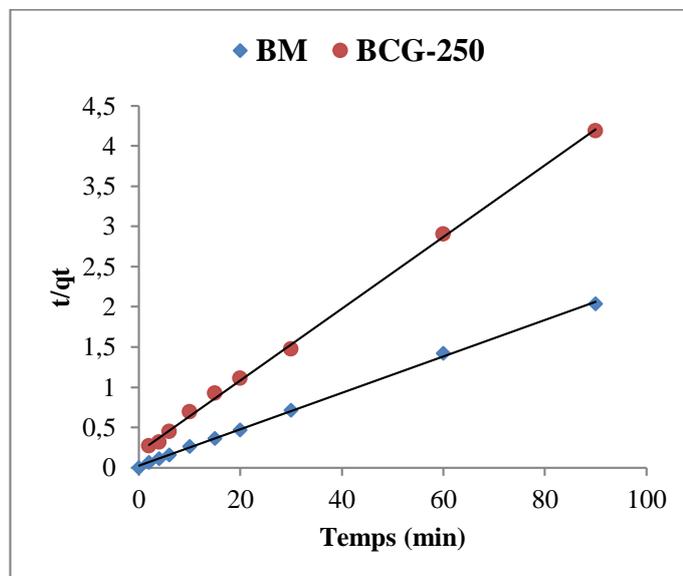


Figure V.8 : Cinétique de biosorption de BM et BCG-250. Modèle de pseudo-second ordre
($T = 21^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,8$, $[\text{BM}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{BCG-250}] = 50\text{mg/L}$, $m = 1 \text{ g/L}$).

V.9.1.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Afin de prédire l'étape limitante dans une opération de fixation de molécules d'un soluté sur un support solide, le modèle de diffusion intra-particulaire est souvent appliqué. L'équation de ce modèle (Eq. II.7), décrivant les données expérimentales d'élimination des deux colorants textiles (figure V.9) permet, en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$ d'évaluer la constante de vitesse de la diffusion intra particulaire, soit k_{int} . Les différents calculs pour les deux polluants sont reproduits dans le tableau V.14.

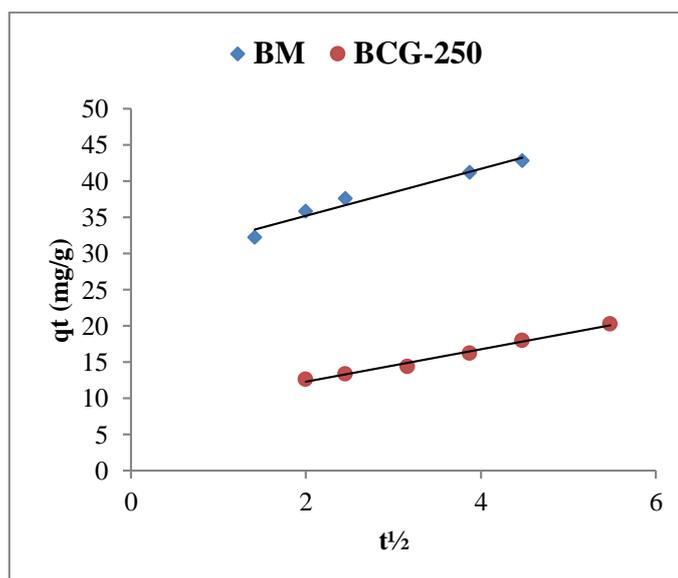


Figure V.9 : Cinétique de biosorption de BM et BCG-250. Modèle de diffusion intraparticulaire ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,8$, $[\text{BM}] = 50\text{ mg/L}$, $[\text{BCG-250}] = 50\text{ mg/L}$, dose du biosorbant=1 g/L).

V.9.2. Résultats de la modélisation cinétique

Le tableau V.14 présente les constantes de vitesse des trois modèles cinétiques détaillés ci-dessus. Aussi, les valeurs du coefficient de détermination (R^2) et les quantités adsorbées à l'équilibre théoriques ($q_{e,\text{cal}}$) et expérimentales ($q_{e,\text{exp}}$).

A première vue, les coefficients de détermination du modèle de pseudo premier ordre présentent des valeurs de 73,4% et 88,2% pour une concentration de 50 mg/L en bleu de méthylène et en bleu de coomassie G-250 respectivement. On peut donc conclure, sans comparer les quantités sorbées théoriques et expérimentales, que cette équation ne s'adapte pas cinétiquement aux résultats expérimentaux de biosorption des deux colorants sur la biomasse. L'application des deux autres modèles à la cinétique d'abattement de BM et BCG-250 conduit, quant à eux, à des valeurs de R^2 supérieures à 96 %. Ces valeurs considérées comme satisfaisantes nous renvoie à comparer les valeurs expérimentales de q_e et celles estimées graphiquement. Dans le cas des deux polluants, les quantités expérimentales et théoriques sont très proches les unes des autres. En revanche, la différence entre $q_{e,\text{cal}}$ et $q_{e,\text{exp}}$ est très petite dans le cas du modèle de pseudo-second ordre. Ainsi, on peut conclure que les données expérimentales de biosorption de BM et BCG-250 dans les conditions de la présente étude sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Ces résultats concordent bien avec ceux rapportés dans diverses études relatant de la biosorption de colorants textiles [34-36]. Par ailleurs, en vue d'analyser l'importance de la diffusion à l'intérieur de la biomasse, les résultats montrent que la diffusion intra particulaire n'est pas l'étape limitante du présent phénomène étant donné que la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ est linéaire pour les deux colorants. Cependant, Cette fonction ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$); on peut donc dire globalement que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitante qui contrôle la vitesse de biosorption de BM et de BCG-250.

Tableau V.14 : Paramètres et constantes cinétiques de biosorption de BM et BCG-250.

	BM	BCG-250
Pseudo premier ordre		
k_1 (min^{-1})	0,039	0,036
$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	10,794	2,433
$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	44,550	22,079
R^2	0,734	0,882
Pseudo seconde ordre		
k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,022	0,009
$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	45,454	22,727
$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	44,550	22,079
R^2	0,999	0,999
Diffusion intra-particulaire		
k_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	3,232	2,243
C	28,79	7,847
R^2	0,963	0,988

V.10. Conclusion

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination des colorants (BM et BCG-250) par biosorption en fonction des paramètres opératoires (pH, dose de biosorbant et concentration initiale en colorant BM et BCG-250) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de concentration de 20 - 200 mg/L, à un pH de la solution variant de 2 à 10 et une dose de biosorbant varié de 1 et 5 g/L. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur le rendement d'élimination et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

A fin de ce chapitre on peut conclure aussi que nos résultats sont bien décrits par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La première partie du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une recherche bibliographique sur les colorants, la biosorption et la méthode des plans d'expériences.

Dans la deuxième partie de ce travail et dans le but de déterminer les conditions optimales du rendement d'élimination de chacun des deux colorants, nous avons été amenés à réaliser une recherche expérimentale planifiée. Ainsi, un plan composite centré a été défini, dans lequel on a tenu compte de l'influence des facteurs importants tels que : le pH de la solution (X_1), la dose de biosorbant (X_2) et la concentration initiale en colorant (X_3).

Les facteurs influents étant choisis, nous avons pu représenter par une équation polynomiale du second degré les variations de la réponse Y (rendement d'élimination) en fonction de ces facteurs. Les coefficients ont été déterminés grâce aux essais réalisés, par un calcul de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le modèle empirique retenu est :

✦ Dans le cas de premier colorant qui est le bleu de méthylène

$$\hat{y} = 90,003 - 0,261X_1 + 4,566X_2 - 2,7X_3 + 0,085X_1X_2 + 1,055X_1X_3 + 1,589X_2X_3 + 0,12X_1^2 - 0,932X_2^2 - 2,193X_3^2$$

✦ Dans le cas de deuxième colorant qui est le bleu de coomassie G-250

$$\hat{y} = 36,63 + 1,894X_1 + 11,122X_2 - 12,62X_3 - 3,327X_1X_2 + 1,538X_1X_3 - 1,216X_2X_3 - 3,577X_1^2 + 2,1X_2^2 - 3,028X_3^2$$

L'étude des courbes d'isoreponses qui sont la représentation graphique de la réponse Y (rendement d'élimination) dans l'espace des variables, nous a permis de déterminer des conditions optimales de synthèse pour chacun des colorants et qui sont :

✦ Dans le cas de premier colorant (BM)

- pH = [2 - 2,7].
- Dose de biosorbant = [4,9 - 5] (g/L).
- [BM] = 110 mg/L.

✦ Dans le cas de deuxième colorant (BCG-250)

- Dose de biosorbant = [4,4 - 5] (g/L).
- [BCG-250] = [20 - 60] (mg/L).

- pH = 6.

La deuxième partie de ce mémoire regroupait aussi une étude cinétique de la biosorption des deux colorants qui montrait que le modèle cinétique de pseudo-second ordre était bien décrit ce présent phénomène avec un R^2 égale à 0,999 pour les deux colorants, ainsi que la diffusion intra particulaire n'était pas la seule étape limitante qui contrôle la vitesse de biosorption de BM et de BCG-250 car la fonction $q_t = f(t^{1/2})$ est linéaire et ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$).

Recommandations

Pour améliorer cette étude qui a l'objectif d'optimiser des conditions opératoires pour l'élimination des colorants par la biosorption en utilisant la méthode des plans d'expériences, il est souhaitable :

- ✓ D'ajouter l'étude des paramètres qui ont une influence sur la biosorption tels que : la température, la vitesse d'agitation et la taille des particules, etc.
- ✓ De faire des analyses et des testes sur le biosorbant pour mieux interpréter les résultats obtenues.
- ✓ De faire une étude sur les deux colorants en mélange c'est-à-dire un système binaire sur notre biosorbant.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : Gaballah, G. Kilbertus, "Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks", J. Geochemistry Exploration .V 62,241-286, (1998).
- [2] : NaidjaL, "Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ", Thèse de magister de l'université deMentouri de Constantine, (2010).
- [3] : Guendouz S, " Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau ", Thèse de Doctorat de l'universitéBadji Mokhtar-Annaba,(2014).
- [4] : Abbas M., " Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux ", Thèse de Doctorat de l'université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES (2015).
- [5] : MAJAULT J., " Textiles chimiques, fibres modernes". Editions Eyrolles, 161.
- [6] : Servais P. " La matière organique dans les milieux naturels". Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, p. 49, Octobre (1999).
- [7] : Guivarch E." Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [8] : Hammami S., "Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ", Mémoire de doctorat de l'université de PARIS EST, Tunis (2008).
- [9] : Bouafia S, " Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application à la dépollution des rejets industriels ", Thèse de Doctorat de l'université deSaâdDahlab, Blida, (2010).
- [10] : Vieira R., Volesky B., "Biosorption: a solution to pollution", Internat.Microbiol., (3):17- 24, (2000).
- [11] : Ahalya N., Ramachandra T.V, Kanamadi R.D, "Biosorption of heavy metals", Res. J. Chem. Environ. 7, 71–79 (2003).
- [12] : Khalfaoui A., " Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane", Thèse du doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2012).

- [13] : Koller E., " Aide-mémoire Génie chimique ", 3^e édition, Paris, (2009).
- [14] : Xiao B., Sun X.F, Sun R., " The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems", *Polymer Degradation and Stability* V 71, 223-231, (2001).
- [15] : Sawalha M.F., Peralta-Videa J. R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., GardeaTorres J. L., " Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*)", *Journal Chemistry. Thermodynamic*, V 39, 488-492, (2007).
- [16] : Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., " Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics", *J. of Hazardous Materials*, V 141, 77-85, (2007).
- [17] : SLEJKO E.L., DEKKER M. " Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and Application", Ed M. DEKKER, New York, (1985).
- [18] : Saporta G., Drosbeke J. " Plans d'expériences applications à l'entreprise", Paris : TECHNIP, (1997).
- [19] : Goupy J., Creighton L. " Introduction aux plans d'expériences", Paris : DUNOD, (2006).
- [20] : Roger P., " Probabilités, statistique et processus stochastiques", Paris : PEARSON Education, p.p 116-153, (2004).
- [21] : Dagnelie P., " Théorie et méthodes statistiques", Gembloux (Belgique) : Les presses agronomiques de Gembloux, vol.2, p.p 23, (1975).
- [22] : Emad N. El Qada, Stephen J. Allen, Gavin M. Walker, " Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons", *Chemical Engineering Journal* 135 174-184, (2008).
- [23] : Zhenwang L., Zhenluc L., Jranjan L. " The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism", 15th world conference on non-destructive testing 15-21 October (2000).
- [24] : Abbas M., Cherfi A., Kaddour S., Aksil T., Trari M., " Kinetic and Equilibrium Studies of Coomassie Blue G-250 Adsorption on Apricot Stone Activated Carbon". *J Environ Anal Toxicol* 5, (2015).
- [25] : Larousse des plantes médicinales, identification, préparation et soins, Edition Larousse, 163 P, (2007).

- [26] : Benaissa A., "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie, 2012.
- [27] : Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gaspard S., "Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation". *Journal of Hazardous Materials*, (2008).
- [28] : Arulkumar M., Sathishkumar P., Palvannan T., "Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesiapopulnea* pods using response surface methodology ", *Journal of Hazardous Materials*, 186, 827–834, (2011).
- [29] : Liu Y., Wang J., Zheng Y., Wang A., "Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology", *Chemical Engineering Journal*, 184, 248–255, (2012).
- [30] : Ravikumar K., Deebika B., Balu K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *Journal of Hazardous Materials B122*, 75–83, (2005).
- [31] : Auta M., Hameed B.H., "Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology", *Chemical Engineering Journal* 175, 233–243, (2011).
- [32] : Kumar Ponnusamy S., Subramaniam R., "Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology", *Water Resources and Industry* 11, 64–70, (2015).
- [33] : NarayanaSaibaba K.V, P.king, AppalanaiduD., "Development of models for dye removal process using response surface methodology and artificial neural networks", *international journal of general engineering and technology*, 1-8, (2012).
- [34] : Won S.W., Kim H.J., Chou SH., "Performance, kinetics equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *corynebacteriumglutamicum* as a low cost biosorbent". *Chem. Eng. J*: 37-43, (2006).
- [35] : Sivarajasekar N., Baskar R., BalakrishnanV., "Biosorption of an azo dye from aqueous solutions onto *spirogyra*", *J. Univ. Chem. Technol. Metal.*, 44, Vol. (2): 157-164, (2009).
- [36] : Kadouche S., "Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, Algérie, (2013).

- [37]: Barka N. ; « L'élimination Des Colorants De Synthèse Par Adsorption Sur Un Phosphate Naturel Et Par Dégradation Photocatalytique Sur TiO₂ Supporté » ; Thèse De Doctorat ; Université Ibn Zohr Faculté Des Sciences Agadir ,2008.
- [38]: Belala Z. ,Gwenaëlle Trouvé cBiosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies Desalination, 271, 80–87, (2011).

Annexe

Tableau 1: Valeurs d'absorbance = f (C) pour le bleu de méthylène et le bleu de Coomassie G-250.

C (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs (BM)	0,130	0,218	0,405	0,607	0,653	0,789	1,004	1,134	1,279	1,662
Abs (BCG-250)	0,103	0,164	0,188	0,252	0,317	0,343	0,413	0,505	0,501	0,564

Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution alors que l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert donnée par la relation :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.C \quad (1)$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident,

I est l'intensité du faisceau émergent,

C est la concentration de la solution à analyser,

ε est le coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

L est l'épaisseur de la cuve (1 cm).

On appelle absorbance (Abs) ou densité optique, l'expression $\log \frac{I_0}{I}$; ainsi l'équation

(1) devient comme :

$$Abs = \varepsilon.L.C \quad (2)$$

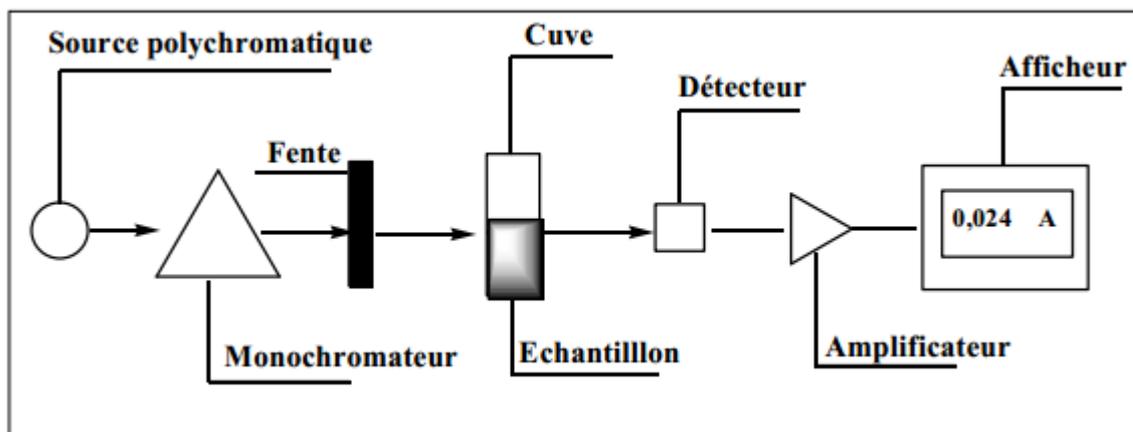


Figure 1 : Schéma de principe du spectrophotomètre.

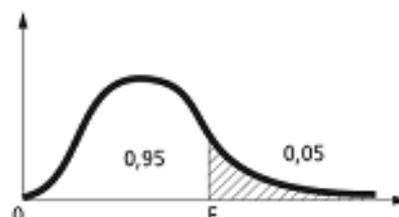
L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière ; elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde (λ_{\max}) pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé «domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage. Dans notre étude l'analyse spectrophotométrique UV-vis est utilisée pour le dosage des colorants en phase aqueuse.

Tableau 2 : Valeurs tabulées du critère de Fisher.

Loi du F de Fisher-Snedecor

Table de l'écart ayant une probabilité 0,05 de dépassement

En fonction des nombres de degrés de liberté v_1 et v_2 : valeur de l'écart de la variable $F(v_1, v_2)$ qui possède la probabilité 0,05 d'être dépassée.



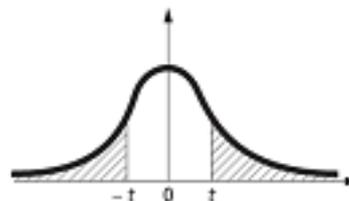
$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	40	50	100	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	250	251	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,62	8,59	8,58	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,75	5,72	5,70	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,50	4,46	4,44	4,41	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,81	3,77	3,75	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,38	3,34	3,32	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,08	3,04	3,02	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,27	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,86	2,83	2,80	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,70	2,66	2,64	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,57	2,53	2,51	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,47	2,43	2,40	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,38	2,34	2,31	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,31	2,27	2,24	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,25	2,20	2,18	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,23	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,19	2,15	2,12	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,15	2,10	2,08	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,11	2,06	2,04	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,07	2,03	2,00	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,04	1,99	1,97	1,91	1,84
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,92	1,87	1,84	1,78	1,71
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,84	1,79	1,76	1,70	1,62
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11	2,04	1,96	1,88	1,79	1,74	1,70	1,63	1,56
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,74	1,69	1,66	1,59	1,51
45	4,05	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05	1,97	1,89	1,81	1,71	1,66	1,63	1,55	1,47
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,95	1,87	1,78	1,69	1,63	1,60	1,52	1,44
55	4,02	3,16	2,77	2,54	2,38	2,27	2,18	2,11	2,06	2,01	1,93	1,85	1,76	1,67	1,61	1,58	1,50	1,41
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,65	1,59	1,56	1,48	1,39
65	3,99	3,14	2,75	2,51	2,36	2,24	2,15	2,08	2,03	1,98	1,90	1,82	1,73	1,63	1,58	1,54	1,46	1,37
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,89	1,81	1,72	1,62	1,57	1,53	1,45	1,35
75	3,97	3,12	2,73	2,49	2,34	2,22	2,13	2,06	2,01	1,96	1,88	1,80	1,71	1,61	1,55	1,52	1,44	1,34
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,88	1,79	1,70	1,60	1,54	1,51	1,43	1,32
85	3,95	3,10	2,71	2,48	2,32	2,21	2,12	2,05	1,99	1,94	1,87	1,79	1,70	1,59	1,54	1,50	1,42	1,31
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,86	1,78	1,69	1,59	1,53	1,49	1,41	1,30
95	3,94	3,09	2,70	2,47	2,31	2,20	2,11	2,04	1,98	1,93	1,86	1,77	1,68	1,58	1,53	1,48	1,40	1,29
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,85	1,77	1,68	1,57	1,52	1,48	1,39	1,28
150	3,90	3,06	2,66	2,43	2,27	2,16	2,07	2,00	1,94	1,89	1,82	1,73	1,64	1,54	1,48	1,44	1,34	1,22
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	2,06	1,98	1,93	1,88	1,80	1,72	1,62	1,52	1,46	1,41	1,32	1,19
300	3,87	3,03	2,63	2,40	2,24	2,13	2,04	1,97	1,91	1,86	1,78	1,70	1,61	1,50	1,43	1,39	1,30	1,15
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85	1,77	1,69	1,59	1,48	1,42	1,38	1,28	1,11
1 000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84	1,76	1,68	1,58	1,47	1,41	1,36	1,26	1,08
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,46	1,39	1,35	1,24	1,00

Tableau 3 : Valeurs tabulées du critère de Student.

Loi de Student

Table de dépassement de l'écart absolu

En fonction du nombre ddl de degrés de liberté et d'une probabilité α : valeur de l'écart t qui possède la probabilité α d'être dépassé en valeur absolue.



ddl \ α	0,50	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0001
1	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	318,31	636,62	6366,2
2	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	22,327	34,599	99,992
3	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,215	12,924	28,000
4	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610	15,544
5	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869	11,178
6	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959	9,082
7	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408	7,885
8	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041	7,120
9	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781	6,594
10	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587	6,211
11	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437	5,921
12	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318	5,694
13	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221	5,513
14	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140	5,363
15	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073	5,239
16	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015	5,134
17	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965	5,044
18	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922	4,966
19	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883	4,897
20	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850	4,837
21	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819	4,784
22	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792	4,736
23	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,768	4,693
24	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745	4,654
25	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725	4,619
30	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646	4,482
35	0,682	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	2,996	3,340	3,591	4,389
40	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551	4,321
45	0,680	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	2,952	3,281	3,520	4,269
50	0,679	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496	4,228
60	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460	4,169
70	0,678	1,294	1,667	1,994	2,381	2,648	2,899	3,211	3,435	4,127
80	0,678	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416	4,096
90	0,677	1,291	1,662	1,987	2,368	2,632	2,878	3,183	3,402	4,072
100	0,677	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	2,871	3,174	3,390	4,053
150	0,676	1,287	1,655	1,976	2,351	2,609	2,849	3,145	3,357	3,998
200	0,676	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	2,839	3,131	3,340	3,970
300	0,675	1,284	1,650	1,968	2,339	2,592	2,828	3,118	3,323	3,944
500	0,675	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	2,820	3,107	3,310	3,922
1 000	0,675	1,282	1,646	1,962	2,330	2,581	2,813	3,098	3,300	3,906
∞	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291	3,891

Annexe