



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{lle} BOUHASSOUN Sara

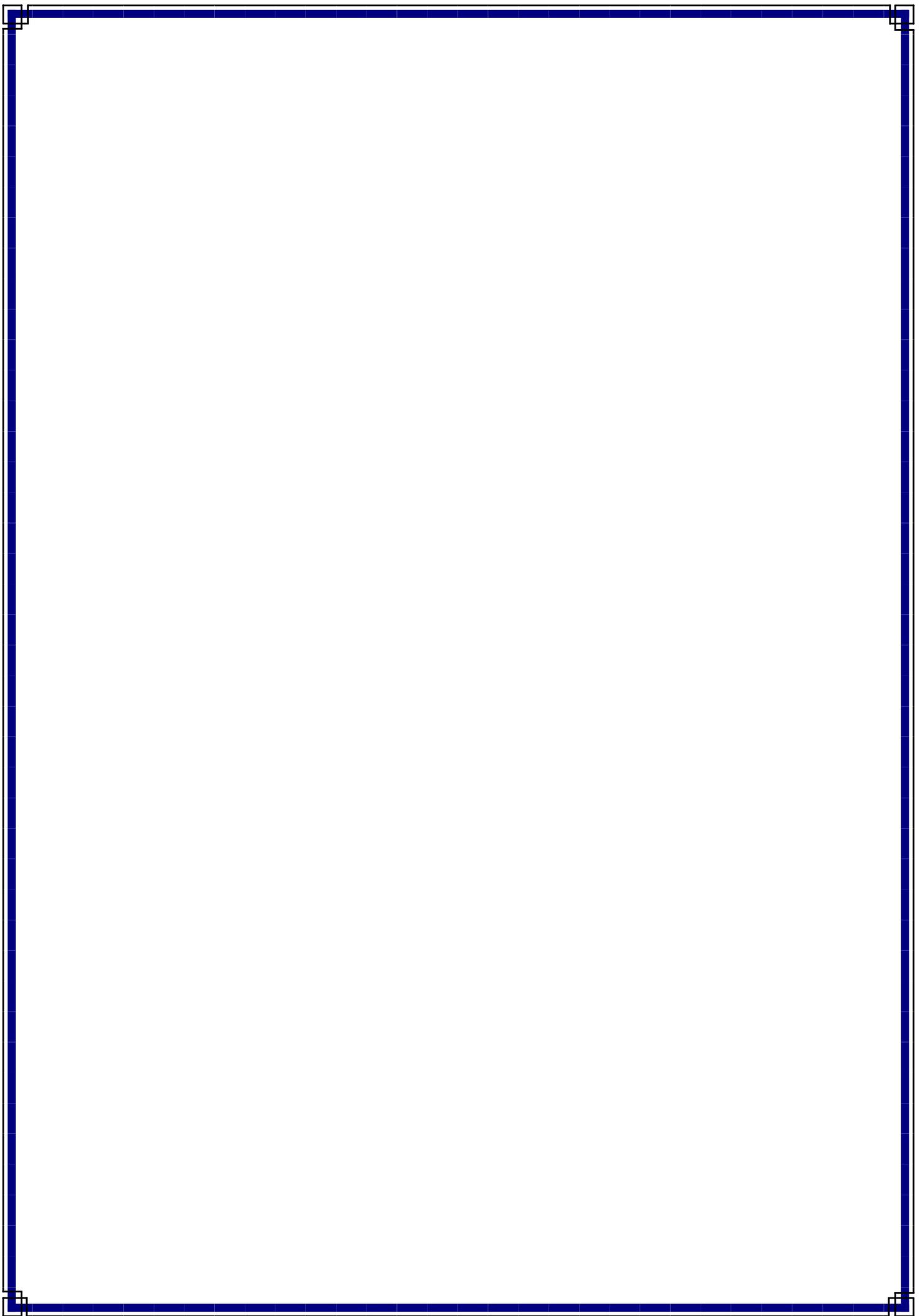
Sur le thème

Extraction liquide-solide des colorants industriels

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme DIDI Amel	MCA	Université de Tlemcen	Présidente
Mme AMARA-REKKAB Afaf	MCA	ESSA-Tlemcen	Encadrante
Mr MIRAOUI Abdelkader	MCD	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2023 ~ 2024





Dédicace

*Je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers pour moi
À mes parents pour leurs forces et leurs passions qu'ils
m'ont transmises*

À mes sœurs Asmae, Hafsa, Zineb,

Toute ma famille

*Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma
formation*

À tous mes amis

Sara

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier **Dieu** le Tout-Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen. J'adresse le grand remerciement à mon encadrant : **M^{me} AMARA- REKKAB Afaf** qui a proposé le thème de ce mémoire, ainsi que pour son aide, pour ses conseils, ses explications claires et son intérêt pour ce travail.

Tout d'abord, je remercie particulièrement notre responsable de spécialité, le **Pr. OUKEBDANE Khalil**, ainsi que le **Pr. BELKHOUCHE Nasr Eddine**, directeur du laboratoire "LTSP" à l'université de Tlemcen.

Je tiens également à remercier **M^{me} DIDI Amel**, Maître de conférences A à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté d'être la présidente de ce jury.

Mes remerciements vont également à **Mr MIRAOUI Abdelkader**, Maître de conférences A à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Vifs remerciements à lui.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers tous nos enseignants au cours de ces années.

Finalement, je tiens à exprimer ma gratitude envers ma famille pour leur soutien.

Sommaire

Dédicace.....	1
Remerciements.....	
Table des matières.....	
Liste des Tableaux.....	
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1

CHAPITRE I : Étude Bibliographique

I.1 Généralité sur les colorants.....	2
I.1.1 Introduction.....	2
I.1.2 Définition d'un colorant.....	2
I.1.3 La classification des colorants.....	2
I.1.3.1 Classification chimique.....	3
I.1.3.2 Classification tinctoriale.....	3
I.1.4 Le Bleu de Bezathréne.....	3
I.1.4.1 Généralité et utilisation.....	3
I.1.4.2 Les propriétés physique et chimique du BB.....	3
I.1.4.3 Structure chimique de BB.....	4
I.1.5 Le Bleu de Crésyl Brillant.....	4
I.1.5.1 Généralité.....	4
I.1.5.2 Les propriétés physique et chimique du BCB.....	4
I.1.5.3 Structure chimique de BCB.....	5
I.1.6 Toxicité des colorants.....	5
I.2 Généralités sur les biosorbants.....	6
I.2.1 Introduction.....	6
I.2.2 Définition des biosorbants.....	6
I.2.3 Le chitosane.....	6
I.2.4 Caractérisation du chitosane.....	7
I.2.5 Propriétés et principales application du chitosane.....	8
I.2.6 L'inule visqueuse.....	8
I.2.7 Structure générale de la plante.....	8
I.2.8 Utilisation de la plante.....	10
I.3 Généralités sur l'extraction.....	11
I.3.1 Introduction.....	11
I.3.2 Définition.....	11

I.3.3 Mécanisme de l'extraction liquide -solide	11
I.3.4 Le phénomène d'adsorption.....	11
I.3.5 Type d'adsorption	12
a. Adsorption chimique (chimisorption).....	12
b. Adsorption physique (physisorption)	12
I.3.6 Les isotherme d'adsorption.....	12
a. Isotherme de Langmuir	12
b. Isotherme de Freundlich	13
I.3.7 Cinétique d'adsorption	14
a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	14
b. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre	14
c. Modèle de diffusion	14
i. Diffusion à travers le film liquide	15
ii. Diffusion à travers le solide	15
iii. Diffusion par réaction chimique	15

CHAPITRE II : Protocole Expérimental

II.1 Introduction.....	16
II.2 Appareillages et Réactifs	16
II.2.1 Appareillages	16
II.2.2 Verreries utilisées	16
II.2.3 Réactifs chimiques utilisés	17
II.3 Préparation des solution	17
a. Préparation de la solution mère d'adsorbat BB	17
b. Préparation de la solution mère d'adsorbat BCB	18
c. Préparation de la solution basique (0,1 M)	18
d. Préparation de la solution acide (0,1 M).....	18
II.4 Préparation du biosorbant.....	19
II.5 Dosage des solution par le spectrophotomètre UV-Visible	19
II.5.1 Principe et loi de Beer Lambert	20
II.6 Procédure d'extraction des colorants « BB et BCB ».....	21
II.7 Etude paramétrique	22
II.7.1 Effet de temps d'agitation.....	22
II.7.2 Effet de pH.....	22
II.7.3 Effet de concentration initiale du mélange	22

II.7.4 Effet de masse	23
II.7.5 Effet de vitesse d'agitation	23

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction	24
III.2 Etude de l'extraction liquide –solide du bleu de bézathrène par le chitosane.....	24
III.2.1 Courbe d'étannolage	24
III.2.2 Etude cinétique	25
a. Détermination du temps d'équilibre	25
b. Application des modèles cinétique	26
c. Etudes diffusionnelles	28
III.2.3 Etude paramétrique	30
III.2.3.1 Effet de pH sur l'extraction	30
III.2.3.2 Effet de la masse d'adsorbant	32
III.2.3.3 Effet de la vitesse d'agitation	32
III.2.3.4 Effet de la concentration initiale du mélange	33
III.2.3.4.1 Etude isothermique	34
III.2.4 Les plans d'expériences par la méthode DOEHLERT	36
III.2.4.1 Introduction	36
III.2.4.2 Analyse des résultats de l'extraction du colorant Bleu de Bezathrène utilisant les plans de DOEHLERT	37
III.2.4.3 Détermination des coefficients du modèle à quatre facteurs.....	38
III.2.4.4 Diagramme des coefficients	38
III.2.4.5 Le diagramme de surface de réponse	40
III.2.4.6 Analyse de la variance	40
III.2.4.7 Optimisation	41
III.3 Etude de l'extraction liquide –solide du bleu de crésyl brillant par l'inule visqueuse	41
III.3.1 Courbe d'étannolage	41
III.3.2 Etude cinétique	42
a. Détermination du temps d'équilibre	42
b. Application des modèles cinétique	43
c. Etudes diffusionnelles	45
III.3.3 Etude paramétrique	47
III.3.3.1 Effet de pH sur l'extraction	47
III.3.3.2 Effet de la masse d'adsorbant	47
III.3.3.3 Effet de la vitesse d'agitation	48
III.3.3.4 Effet de la concentration initiale du mélange	49
III.3.3.4.1 Etude des isothermes	50

III.3.4 Analyse des résultats de l'extraction du colorant Bleu de Bezathrène utilisant les plans de DOEHLERT	52
III.3.4.1 Diagramme des coefficients	53
III.3.4.2 Le diagramme de surface de réponse	54
III.3.4.3 Analyse de la variance	55
III.3.4.4 Optimisation	55
CONCLUSION GENERALE	56
Références.....	57
Résumé	

Liste des tableaux

Tableau I.1 Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	2
Tableau I.2 Les principales propriétés physique et chimique du BB.....	4
Tableau I.3 Les principales propriétés physique et chimique du BCB	5
Tableau I.4 Caractéristiques du Chitosane	7
Tableau I.5 Propriétés et application du chitosane	8
Tableau II.1 Caractéristiques des réactifs utilisés.....	17
Tableau III.1 Les données cinétiques de sorption de BB par le chitosane	28
Tableau III.2 Paramètres cinétiques de la diffusion de BB dans le chitosane	30
Tableau III.3 Paramètres des isothermes étudiées pour le BB.	36
Tableau III.4 La matrice d'expériences	36
Tableau III.5 Paramètres examinés et leurs niveaux pour le colorant BB	37
Tableau III.6 Résultats expérimentaux pour l'adsorption du BB par le chitosane.....	37
Tableau III.7 Les coefficients du modèle	39
Tableau III.8 Optimisation du rendement d'extraction de BB	41
Tableau III.9 Les données cinétiques de sorption de BCB par l'inule visqueuse	44
Tableau III.10 Paramètres cinétiques de la diffusion de BCB dans l'inule visqueuse	47
Tableau III.11 Paramètres des isothermes étudiées pour le BCB	52
Tableau III.12 Paramètres examinés et leurs niveaux pour le colorant BCB.	53
Tableau III.13 Résultats expérimentaux pour l'adsorption du BCB par l'inule visqueuse ...	53
Tableau III.14 Les coefficients du modèle.....	54
Tableau III.15 Optimisation du rendement d'extraction de BCB	55

Liste des figures

Figure I.1 La structure chimique de BB	4
Figure I.2 La Structure chimique du BCB	5
Figure I.3 La structure chimique de chitosane	7
Figure I.4 Tige principale	9
Figure I.5 Poiles glandulaires.....	9
Figure I.6 Feuilles d'inule visqueuse.....	9
Figure I.7 Fleurs d'inule visqueuse	10
Figure I.8 Grain d'inule visqueuse	10
Figure I.9 Schéma de l'adsorption des polluants par un adsorbant.....	12
Figure I.10 Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide.....	15
Figure II.1 Solution mère du BB	18
Figure II.2 Solution mère du BCB	18
Figure II.3 L'inule visqueuse après broyage et tamisage.....	19
Figure II.4 Principe de spectrophotomètre UV-Visible	20
Figure II.5 Extraction du BB par le chitosane	21
Figure II.6 Extraction du BCB par l'inule visqueuse	22
Figure III.1 Évolution de l'absorbance des solutions du bleu de Bézathrène en fonction de leurs concentrations initiales	24
Figure III.2 L'effet de temps du contact sur le rendement d'extraction et capacité de sorption de BB par le chitosane. $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$; $m_{\text{chitosane}} = 0.1 \text{ g}$; $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$; Vitesse d'agitation = 300 tpm ; $T = T_{\text{ambiante}}$	25
Figure III.3 Courbe du pseudo-premier ordre pour l'extraction de BB par le chitosane, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$	27
Figure III.4 Courbe du pseudo-second ordre pour l'extraction de BB par le chitosane, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$	27
Figure III.5 Evolution de $[-\ln(1-F)]$ en fonction du temps $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$	28
Figure III.6 Evolution de $[-\ln(1-F^2)]$ en fonction du temps $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$	29
Figure III.7 Evolution de $[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F]$ en fonction du temps $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0.1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$	29
Figure III.8 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction du pH $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation=300 tpm, le temps de contact = 90 mn, $T = T_{\text{ambiante}}$	30
Figure III.9 Evolution de $(\text{pH}_i - \text{pH}_f)$ en fonction de pH_i	31

Figure III.10 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction du masse de chitosane $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g, [BB] = 20 ppm, le temps de contact = 90 mn, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T=T_{\text{ambiante}}$	32
Figure III.11 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction du la vitesse d'agitation $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g, [BB] = 20 ppm, $m_{\text{chitosne}} = 0.1 \text{ g}$, le temps de contact = 90 mn, $T=T_{\text{ambiante}}$	33
Figure III.12 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction du la concentration initiale $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g, $m_{\text{chitosne}} = 0.1 \text{ g}$, le temps de contact = 90 mn, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $T=T_{\text{ambiante}}$	34
Figure III.13 Isotherme de Langmuir pour l'extraction de BB, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 90 \text{ mn}$	35
Figure III.14 Isotherme de Freundlich pour l'extraction de BB, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 90 \text{ mn}$	35
Figure III.15 (a) Disposition des points expérimentaux d'un plan de Doehlert pour deux facteurs. (b) Un nouveau plan de Doehlert peut être construit en utilisant quatre résultats du plan précédent.	37
Figure III.16 Le diagramme des coefficients	39
Figure III.17 Diagramme 4D de surface de réponse.....	40
Figure III.18 Evolution de l'absorbance des solutions du bleu de crésyl brillant en fonction de leurs concentrations initiales	42
Figure III.19 L'effet de temps du contact sur le rendement d'extraction et capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse . $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$; $m = 0.1 \text{ g}$; [BCB]=10ppm ; Vitesse d'agitation = 300tpm ; $T=T_{\text{ambiante}}$	43
Figure III.20 Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de BCB par l'inule visqueuse, [BCB] = 10ppm, $m = 0,1000 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$	44
Figure III.21 Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de BCB par l'inule visqueuse, [BCB] = 10 ppm, $m=0,1000 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$	44
Figure III.22 Evolution de $[-\ln (1-F)]$ en fonction du temps $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, [BCB] = 10 ppm, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T=T_{\text{ambiante}}$	45
Figure III.23 Evolution de $[-\ln (1-F^2)]$ en fonction du temps $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, [BCB] = 10 ppm, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T=T_{\text{ambiante}}$	46
Figure III.24 Evolution de $[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F]$ en fonction du temps $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, [BCB] = 10 ppm, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T=T_{\text{ambiante}}$	46
Figure III.25 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction du pH $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, [BCB] = 10 ppm, Vitesse d'agitation=300 tpm, le temps de contact = 10mn , $T=T_{\text{ambiante}}$	47
Figure III.26 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction du masse de biosorbant $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g, [BCB] = 10 ppm, le temps de contact = 10 mn, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T=T_{\text{ambiante}}$	48
Figure III.27 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction du la vitesse d'agitation $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g, [BCB] = 10 ppm, $m = 0.1 \text{ g}$, le temps de contact = 10 mn, $T=T_{\text{ambiante}}$	49

Figure III.28 Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction du la concentration initiale $V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, le temps de contact = 10 mn, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$	50
Figure III.29 Isotherme de Langmuir pour l'extraction de BCB, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 10 \text{ mn}$	51
Figure III.30 Isotherme de Freundlich pour l'extraction de BCB, $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 10 \text{ mn}$	51
Figure III.31 Diagramme des coefficients.....	53
Figure III.32 Diagramme 4D de surface de réponse.....	55

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est la source de la vie sur la terre. Pourtant, différentes activités humaines telles que l'industrie, l'urbanisme ou l'agriculture, entraînent sa pollution. Par exemple, les teintures synthétiques utilisées dans les industries textiles sont directement déversées dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable [1].

Le monde dans lequel nous vivons est empreint de couleurs, que ce soit nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. [2]. Donc, il est nécessaire de trouver une méthode efficace pour traiter les eaux usées contaminées par des colorants. La plupart des techniques de traitement classiques incluent la coagulation, la filtration, les techniques biologiques et l'adsorption [3].

L'adsorption est une technique de traitement appropriée pour éliminer divers composés polluants de notre environnement. Mais en particulier utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [4].

Notre étude consiste à utiliser des biosorbants « le chitosane et l'inule visqueuse » pour l'adsorption du bleu de bézathrène et bleu de crésyl brillant en solution aqueuse.

C'est pour cela, ce mémoire sera divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre : est consacré à une étude bibliographique sur :

❖ Généralité sur les colorants (Introduction ; Définition d'un colorant ; Classification des colorants ; ...) ;

❖ Généralités sur les biosorbants (Introduction ; Définition des biosorbants ; Le chitosane ; L'inule visqueuse ; ...) ;

❖ Généralités sur l'extraction (Introduction ; Définition ; Mécanisme de l'extraction liquide-solide ; Le phénomène d'adsorption ; ...).

Le second chapitre : nous présentons les biosorbants, le matériel, les produits chimiques, et les méthodes d'analyses utilisés dans cette étude.

Le dernier chapitre : rassemble des résultats avec leurs discussions.

Et enfin, une conclusion générale représenté les principaux résultats obtenus dans cette étude.

CHAPITRE I

Étude

Bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants :

I.1.1. Introduction :

Les colorants sont couramment employés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais surtout dans les industries textiles en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur grande diversité de couleurs. Cependant, ils peuvent entraîner de la pollution une fois qu'ils sont éliminés dans l'environnement [2].

I.1.2. Définition d'un colorant :

Un colorant est défini comme un produit qui a la capacité de colorer durablement une substance. Des groupements qui lui donnent la couleur sont appelés chromophores, tandis que d'autres groupements lui permettent de se fixer : les auxochromes [5].

La propriété de ces groupements est de convertir la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorante par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [5]. **Tableau I.1** présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

Groupements chromophores	Groupements 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)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.1.3. Classification des colorants :

On peut classer les colorants en deux catégories suivant leur synthèse :

- **Les colorants naturels :**

La majorité de ces colorants sont de type mordant et ils proviennent de matières naturelles provenant de plantes, d'animaux ou de minéraux [7].

- **Les colorants synthétiques :**

La fabrication des colorants est une branche essentielle de la chimie contemporaine. Aujourd'hui, les colorants synthétiques sont de plus en plus utilisés dans les industries, car ils

sont faciles à synthétiser, leur production est rapide en plus de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [2].

I.1.3.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique basée sur la nature du groupe chromophore, on distingue :

- Les colorants azoïques ;
- Les colorants anthraquinoniques ;
- Les colorants indigoïdes ;
- Les colorants xanthènes ;
- Les colorants phtalocyanines [2].

I.1.3.2. La classification tinctoriale :

On distingue des différentes catégories tinctoriales définies par les groupes auxochromes :

- Les colorants cationiques ;
- Les colorants anioniques ;
- Les colorants à complexes métallifères ;
- Les colorant de cuve...etc...) [2].

I.1.4. Le Bleu de Bezathréne :

I.1.4.1. Généralité et utilisation :

Le bleu de bezathréne (BB) est une poudre noire foncée qui donne une couleur violette lorsqu'elle est dissoute dans l'eau. Ce colorant est largement utilisé dans l'industrie textile pour fabriquer du coton, de la laine et de la soie ... etc [8].

Le bleu de bezathréne (BB) est un colorant anionique qui a été utilisé comme un adsorbant pour déterminer l'efficacité de l'adsorbant préparé dans cette étude.

I.1.4.2. Les propriétés physique et chimique du BB :

Les principales propriétés physiques et chimiques du BB sont présentées dans **Tableau I.2.**

Tableau I.2. Les principales propriétés physique et chimique du BB [8].

Nom commerciale	Le bleu de bezathréne
Formule chimique	C ₂₈ H ₁₄ N ₂ O ₄
Etat physique	poudre
Couleur	Violet
Masse molaire	442,10 g/mol
λ_{\max}	578 nm

I.1.4.3. Structure chimique de BB :

La structure chimique du bleu de bezathréne est représentée par **la Figure I.1** :

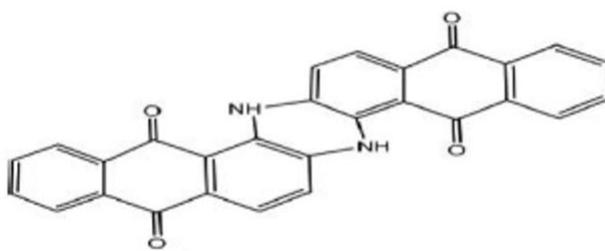


Figure I.1 : La structure chimique de BB [8].

I.1.5. Le Bleu de Crésyl Brillant :

I.1.5.1. Généralité :

Le bleu de crésyl brillant (BCB) est un colorant cationique couramment employé dans la recherche biologique et les textiles pour la contre-coloration nucléaire. Il a été classé comme pigment oxazine. Il a également été annoncé comme le nouveau bleu de méthylène [9].

I.1.5.2. Les propriétés physiques et chimiques du BCB :

Les principales propriétés physiques et chimiques du BCB sont présentées dans **Tableau I.3.**

Tableau I.3. Les principales propriétés physique et chimique du BCB [9].

Nom commerciale	Bleu de crésyl brillant
Nom IUPAC	(7-amino-8-methylphenoxazin-3-ylidene) diethylazanium;tetrachlorozinc
Formule chimique	$(C_{17}H_{20}ClN_3O)_2 ; ZnCl_2$
Etat physique	Poudre
Couleur	Bleu
Masse molaire	771,9 g/mol
La température de fusion	233-236 °C
λ_{max}	627 nm

I.1.4.3. Structure chimique de BCB :

La structure chimique du bleu de crésyl brillant est représentée par la **Figure I.2.**

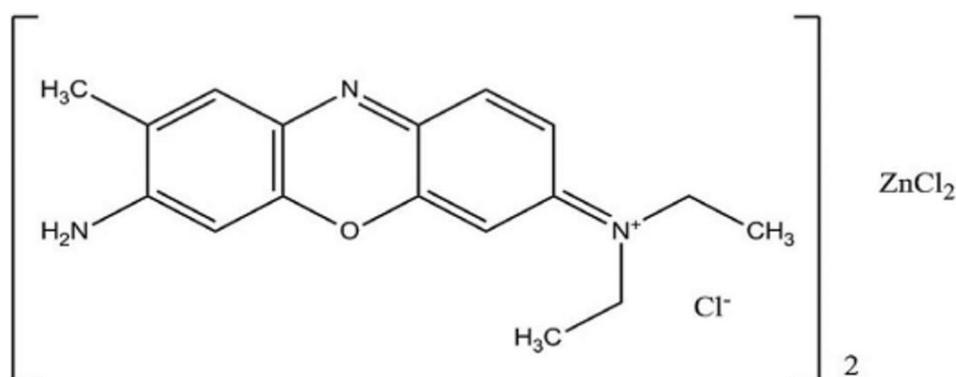


Figure I.2. Structure chimique du BCB [9].

I.1.6. Toxicité des colorants :

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent être transmis à l'être humain par :

- Action du vent (poussière en été) ;
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques ;
- La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

Les concentrations excessives de colorant sur certains sites de l'organisme entraînent la formation de cancers.

Cette toxicité pourrait donc être liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces environnements. De plus, ils ont une biodégradabilité extrêmement faible [10].

I.2. Généralités sur les biosorbants :

I.2.1. Introduction :

Divers biosorbants sont présents dans la nature pour éliminer les colorants ou même .La séparation par adsorption utilisant les espèces indigènes est actuellement l'une des techniques les plus vitales, et elle est souvent employée pour éliminer les polluants. Nettoyage dans un large éventail de domaines tels que l'industrie pétrolière, les applications pétrochimiques et chimiques, environnementales et pharmaceutiques [11].

Dans le cadre de notre recherche, on a utilisé le chitosane et l'inule visqueuse comme des biosorbants.

I.2.2. Définition des biosorbants :

Les bioadsorbants sont des squelettes organiques et sont principalement composés de polysaccharides. De formule générale $C_x(H_2O)_y$. Ceux-ci sont liés à divers polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont le plus important cellulose, hémicellulose, lignine, tanins, Pectine, chitine, etc... Les bioadsorbants sont couramment accessibles de la ferme aux plantes agricoles et industrielles, y compris alimentaires aux arbres et à la pêche [12].

I.2.3. Le chitosane :

Le chitosane est un polymère naturel, non toxique, comestible et biodégradable. Dérivé de la chitine, qui est le deuxième biopolymère naturel le plus abondant sur terre.

Il est généralement obtenu par désacétylation chimique en milieu alcalin ou enzymatique de la chitine [13]. Cette dernière subit une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, une dépolymérisation par la soude ou la potasse et enfin un blanchiment par la présence d'un agent oxydant [13].

La désacétylation de la chitine va donc permettre d'obtenir le chitosane formé d'unités β (1-4) de N-acétyl D-glucosamine et de D-glucosamine. Sa structure est présentée sur la **Figure I.3.**

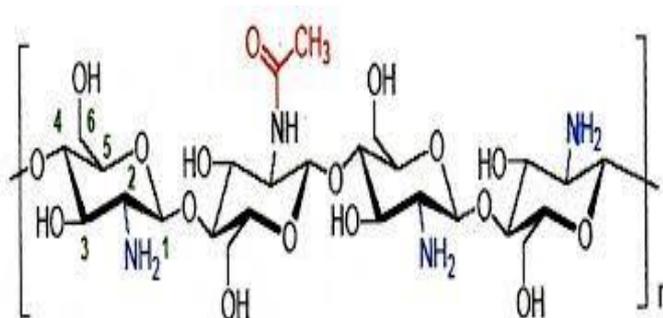


Figure I.3 : La structure chimique de chitosane .

I.2.4. Caractéristique du chitosane :

Les caractéristiques du chitosane sont résumés dans **le Tableau I.4**.

Tableau I.4 : Caractéristiques du Chitosane [13 - 15].

Masse moléculaire	La caractérisation d'un polymère repose en grande partie sur son poids moléculaire. Elle est principalement influencée par la masse de son monomère et du nombre de monomères que constitue le polymère. Les chaînes de chitosane, avec une masse allant de 100 à 1000 Kg/mol, et il est important de les choisir en fonction de l'application pour obtenir un résultat optimal.
Degré désacétylation	Après la désacétylation, le chitosane devient très réactif en groupements amines. Le degré de désacétylation est un élément clé pour déterminer les applications du chitosane en fonction de ses propriétés physicochimiques.
Solubilité	Habituellement, la solubilité du chitosane varie en fonction de la valeur de DDA, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyle le long de la chaîne macromoléculaire. Elle est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses.
Viscosité	La viscosité joue un rôle essentiel dans le comportement du chitosane en solution. La conformation des chaînes macromoléculaires en solution est associée à cette caractéristique. La viscosité dépend du DDA et aussi du pH, car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymères. Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte.
Cristallinité	La cristallinité est habituellement déterminée par des mesures de rayon X. En fait, le chitosane est couramment une substance semi-cristalline.

I.2.5. Propriétés et principales applications du chitosane :

Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane le rendent utilisable dans de nombreux domaines différents. Comme le présente le **Tableau I.5**.

Tableau I.5 : Propriétés et application du chitosane [16].

Propriétés	Application
Biocompatible	Médical : Organe/tissus artificiels, file de suture, pansement.
Biodégradable, anti-microbien	Cosmétique : Agent antistatique, émollient, humectant, conservateur.
Filmogène	Agroalimentaire : Emballage.
Bioactif (antifongique)	Agriculture : Destruction champignons
Chélatant, complexant, poly-cationique	Traitement de l'eau : Coagulation, adsorption, modification de membrane.

I.2.6. L'inule visqueuse :

L'inule visqueuse est une plante vivace qui a des tiges frutescentes à la base et peut atteindre une taille de 40 à 100 cm, à rameaux rougeâtres, feuilles entières ou dentées, aigues sinuées, les caulinaires amplexicaules, plus largement lancéolés, plantes glanduleuses visqueuses à odeur forte [20].

En général, cette espèce se développe dans les régions méditerranéennes et se caractérise par les bractées sous les languettes jaunes externes qui sont visqueuses sur l'extérieur et qui expliquent son nom [17].

Le nom du genre *Inula* vient du grec « purifié », car certaines Inules ont des propriétés diététiques.

En Algérie, l'espèce est très connue sous le nom berbère Magramène dans les régions du Tell, ou encore Mersitt chez les Touaregs [18] -[19].

I.2.7. Structure générale de la plante :

La forme de croissance de l'inule visqueuse est droite, verticale et ses nombreuses branches se refoulent le long de la tige commune principale.



Figure I.4 : Tige principale.

Il possède des poils glandulaires sur sa surface qui soutiennent des glandes ou des gonflements à leur bout.



Figure I.5 : Poiles glandulaires.

✚ Les feuilles :

Les feuilles ont une forme de lance, qui se forme le plus largement dans le troisième basique et s'enfilet progressivement vers le bout [20].



Figure I.6 : Feuilles d'inule visqueuse.

✚ Les fleurs :

Les fleurs sont de couleur jaune lumineuse, de taille moyenne entre 20-22 mm (pour les espèces méditerranéennes) et de 15 mm dans certaines régions, elles ont une odeur légèrement douce et aromatique ; elles sont constituées de pétales rayonnant du réceptacle central, leur nombre est déterminé par la taille des fleurs. En général, il se situe entre 12 et 18, et de 30 à 40 pour les sépales [20].



Figure I.7 : Fleurs d'inule visqueuse.

✚ Les Grains :

Les fruits ont une structure apicale de couleur brun clair, leur nombre varie entre 40-50 et leur taille ne dépasse pas 2 mm.



Figure I.8 : Grain d'inule visqueuse.

I.2.8. Utilisation de la plante :

- On peut appliquer les poils des feuilles sur une plaie. Ils permettent la cicatrisation en rapprochant les chairs tout en ayant une action coagulante.
- La lutte biologique contre la mouche d'olive.
- Utilisé pour les médecine traditionnelle.

I.3. Généralité sur l'extraction :

I.3.1. Introduction :

Dans cette partie, nous allons présenter quelques généralités sur l'extraction, en mettant l'accent principalement sur l'extraction en phase solide, qui a été un choix discuté dans notre travail.

I.3.2. Définition :

L'extraction liquide – solide est une opération qui permet la séparation et la purification d'un ou plusieurs espèces chimiques. Cette séparation est reposée sur le transfert d'une matière d'une phase liquide vers une phase solide.

I.3.3. Mécanisme de l'extraction liquide-solide :

La rétention de matière colorée dans une extraction liquide-solide peut se faire par l'un ou une combinaison des mécanismes suivants :

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ions,
- Complexation,
- Chélation.

I.3.4. Le phénomène d'adsorption :

L'adsorption consiste à fixer les molécules à la surface d'un matériau de façon réversible. C'est un phénomène de surface qui implique le contact entre des atomes ou des molécules de gaz ou liquide (adsorbats) sur une surface solide (adsorbant) selon différents processus. Ce phénomène peut être représenté à l'aide du schéma de la **Figure I.9 [21]**.

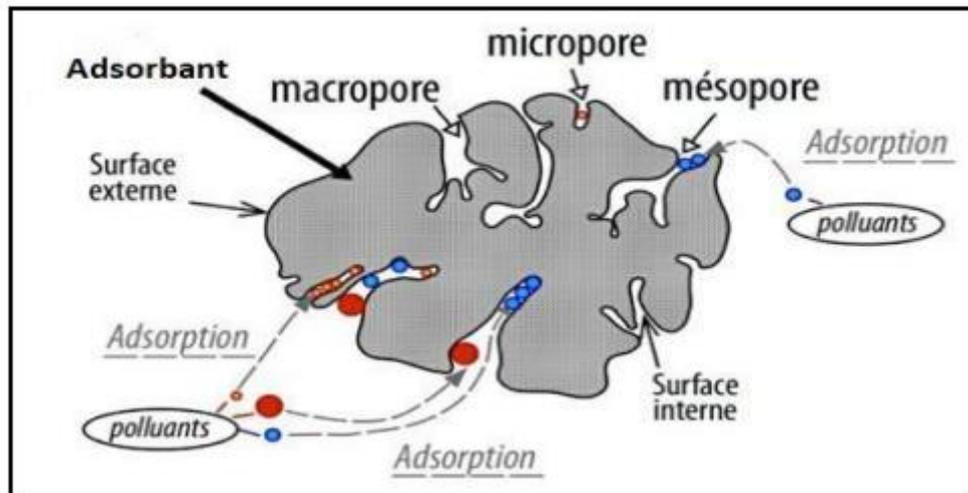


Figure I.9. Schéma de l'adsorption des polluants par un adsorbant.

I.3.5. Type d'adsorption :

a- Adsorption chimique (Chimisorption) :

Est principalement irréversible et de façon lente, très spécifique, la chimisorption implique la présence de liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant, ce qui altère les molécules adsorbées. Il n'est pas possible d'accumuler ces dernières sur plus d'une monocouche. On observe une chaleur d'adsorption assez élevée, allant de 20 à 200 Kcal/mol [21].

b- Adsorption physique (physisorption) :

Est principalement réversible et peu spécifique, rapide et habituellement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Il est possible d'accumuler ces dernières sur plusieurs couches (multicouches). On observe une chaleur d'adsorption souvent inférieure à 20 Kcal/mol [21].

I.3.6. Les isothermes d'adsorption :

Les deux principales lois les plus utilisées pour l'étude de l'adsorption, celle de Langmuir et celle de Freundlich :

a- Isotherme de Langmuir :

D'après ce modèle, la surface du solide est uniforme, la chaleur d'adsorption ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface du solide, et elle est localisée et ne provoque que la formation d'une monocouche et l'interaction adsorbât-adsorbât est négligeable [21].

À l'équilibre, l'équation de Langmuir est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec :

q_e : est la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

q_m : La capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

K_L : Constante de Langmuir.

Le transformé linéaire de Langmuir utilisé est la suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq.I.2})$$

b- Isotherme de Freundlich :

Freundlich a proposé un autre modèle pour expliquer comment l'adsorption se produit dans un milieu gazeux ou liquide. Cette équation empirique est largement employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est reposé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il peut être décrit par l'équation suivante [21] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Sachant que :

q_e : Quantité adsorbée par un gramme d'adsorbant, (mg/g) ;

C_e : Concentration des solutions à l'équilibre, (mg/L) ;

K_F : Constante de Freundlich ;

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.I.4})$$

I.3.7. Cinétique d'adsorption :

a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Dans cette représentation de Lagergren, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est liée à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [22].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I.5})$$

Avec :

K_1 : La constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

L'intégration de l'équation (I.5) donne :

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

b. Modèle du pseudo seconde ordre :

Le modèle du pseudo seconde ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [22], selon la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.7})$$

Avec :

K_2 : La constante de vitesse pour une cinétique de deuxième ordre (g/mg min).

L'intégration de l'équation (I.7) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.I.8})$$

c. Modèles de diffusion :

L'adsorption de la solution colorée sur des supports solides, à partir de solutions aqueuses, doit être considérée comme une réaction en phase liquide-solide qui implique plusieurs étapes [23] :

- La diffusion de la solution colorée à la surface du solide (biosorbant) ;
- La diffusion de la solution colorée dans le solide ;
- La réaction chimique entre les particules colorées et les groupes fonctionnels du solide.

On peut illustrer ces différentes étapes de diffusion à travers la figure ci-dessous :

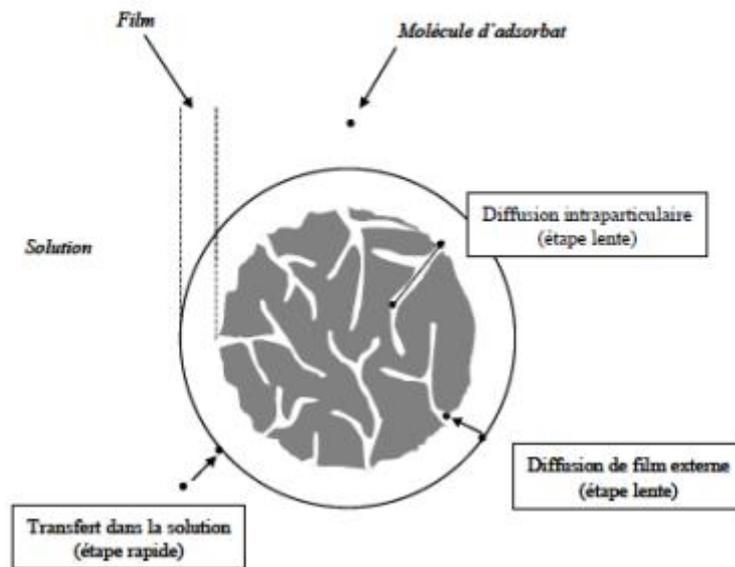


Figure I. 10 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide.

Les modèles diffusionnels ont été établis pour les trois cas décrits ci-dessus.

i. Diffusion à travers le film liquide :

Si la diffusion à travers le film liquide contrôle le processus d'adsorption, la relation suivante est utilisée :

$$-\ln(1 - F) = Kt \quad (\text{Eq.I.9})$$

ii. Diffusion à travers le solide :

Si la diffusion des ions dans le solide (biosorbant) contrôle le processus, l'équation utilisée est :

$$-\ln(1 - F^2) = Kt \quad (\text{Eq.I.10})$$

iii. Diffusion par réaction chimique :

Dans ce cas, l'équation de diffusion est donnée par la relation suivant :

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = Kt \quad (\text{Eq.I.11})$$

Où F est donné par la relation :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (\text{Eq.I.12})$$

CHAPITRE II

Protocol

Expérimental

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les biosorbants, le matériel, les produits chimiques, et les méthodes d'analyses utilisés dans cette étude.

Ce travail est basé sur :

- L'étude de l'extraction liquide-solide de bleu de bézathrène par le chitosane ;
- L'étude de l'extraction liquide-solide de bleu crésyl brillant par l'inule visqueuse.
- L'optimisation des procédés d'extraction par les plans d'expériences.

Ainsi, nous avons fait plusieurs tests d'extraction des colorants (BB et BCB) en fonction des facteurs suivants :

- L'effet des temps d'agitation du mélange ;
- L'effet de concentration initiale ;
- L'effet de la masse ;
- L'effet des pH sur l'extraction ;
- L'effet de la vitesse d'agitation.

II.2. Appareillages et Réactifs

II.2.1. Appareillages

- Agitateur magnétique multiposte de la marque (FALC);
- Un pH-mètre de la marque (ADWA);
- Balance analytique de la marque (Pionner TM);
- Spectrophotomètre UV-Visible de la marque (Specord 210 plus);
- Centrifugeuse de la marque (SIGMA);
- Etuve de la marque (redLINE by BINDER);
- Micropipette 1000 µL.

II.2.2. Verreries utilisées :

- Bêchers ;
- Erlenmeyers 25 mL ;
- Pipette ;
- Fioles jaugées (50, 100, 200,250 mL) ;
- Cuvettes pour UV/Visible ;
- Tubes à essai 5mL ;

- Éprouvettes graduées.

II.2.3. Réactifs chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont résumés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Caractéristiques des réactifs utilisés.

Produits	Formule moléculaire	Etat physique	Masse molaire
Bleu de Bézathréne (BB)	$C_{28}H_{14}N_2O_4$	Solide 	442,10 g/mol
Hydroxyde de sodium	NaOH	Solide 	39,997 g/mol
Acide chlorhydrique	HCl	Liquide 	36,5 g/mol
Bleu de crésyl brillant (BCB)	$(C_{17}H_{20}ClN_3O)_2 \cdot ZnCl_2$	Solide 	771,9 g/mol

II.3. Préparation des solutions

a. Préparation de la solution mère d'adsorbat BB (200 ppm)

À l'aide d'une balance analytique, on a pesé 0,05 g de Bleu de Bézathréne puis nous l'avons introduit dans une fiole jaugée de 250 mL et on a complété par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



Figure II.1 : Solution mère du BB .

b. Préparation de la solution mère d'adsorbat BCB (200 ppm)

À l'aide d'une balance analytique, on a pesé 0,05 g de bleu de crésyl brillant puis nous l'avons introduit dans une fiole jaugée de 250 mL et on a complété par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



Figure II.2 : Solution mère du BCB.

c. Préparation de la solution basique (0,1 M)

À l'aide d'une balance analytique, on a pesé 0,1998 g de NaOH (40 g/mol) puis nous l'avons introduit dans une fiole jaugée de 50 mL, puis on a complété par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

d. Préparation de la solution acide (0,1 M)

Une solution acide à 0,1 mol/L a été préparée en solubilisant 0,414 mL de HCl (37 %) ($M=36,5$ g/mol, $d=1,19$) dans une fiole de 50 mL.

II.4. Préparation du biosorbant

Dans ce travail, on a utilisé deux biosorbants, le chitosane et l'inule visqueuse :

Le chitosane est un polymère dérivé de la chitine, déjà préparé, mais le deuxième biosorbant, « l'inule visqueuse », est une plante qui a subi les traitements suivants :

➤ **Lavage :**

Les feuilles de l'inule visqueuse sont lavées avec l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer les impuretés et les matières polluantes.

➤ **Séchage :**

Le séchage a été réalisé dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures.

➤ **Broyage :**

Dans cette étape, on a utilisé un broyeur pour obtenir des matériaux homogènes sous forme de poudre.

➤ **Tamissage :**

On choisit un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre égal à 0,2 mm.



Figure II.3 : L'inule visqueuse après broyage et tamissage.

II.5. Dosage des solutions par le spectrophotomètre UV-Visible :

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et les radiations électromagnétiques. Dans ce travail, on a utilisé le spectrophotomètre UV-visible de marque (Specord 210 plus). Le dosage des solutions du « bleu de bezathréne et du bleu crésyl brillant » avant et après extraction a été effectué à des longueurs d'onde de 578 nm et 627 nm pour le BB et le BCB respectivement.

II.5.1. Principe et loi de Beer Lambert

Pour des solutions assez diluées, l'absorbance d'une espèce est reliée à sa concentration par la loi de Beer –Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \log(100/T) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

A : L'absorbance de la solution ;

I : Intensité du faisceau émergent ;

I₀ : Intensité du faisceau incident ;

T : Transmittance (souvent exprimée en %)

C : La concentration de la solution absorbante (en mol/L) ;

l : La longueur du trajet optique (généralement 1 cm) ;

ε : Coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante (en L.mol⁻¹.cm⁻¹).

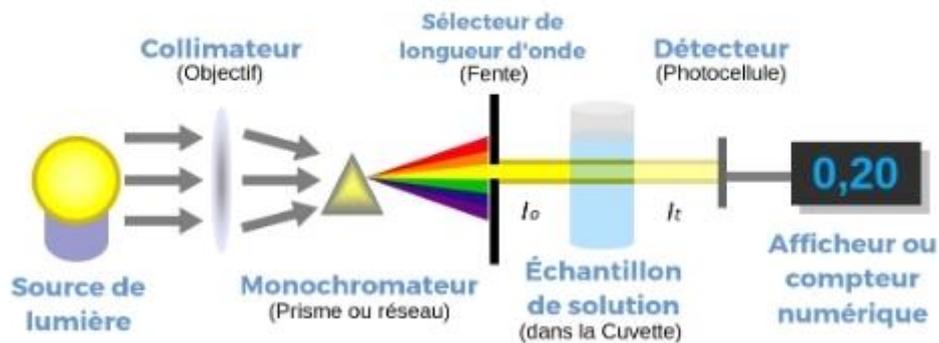


Figure II.4 : Principe de spectrophotomètre UV-Visible.

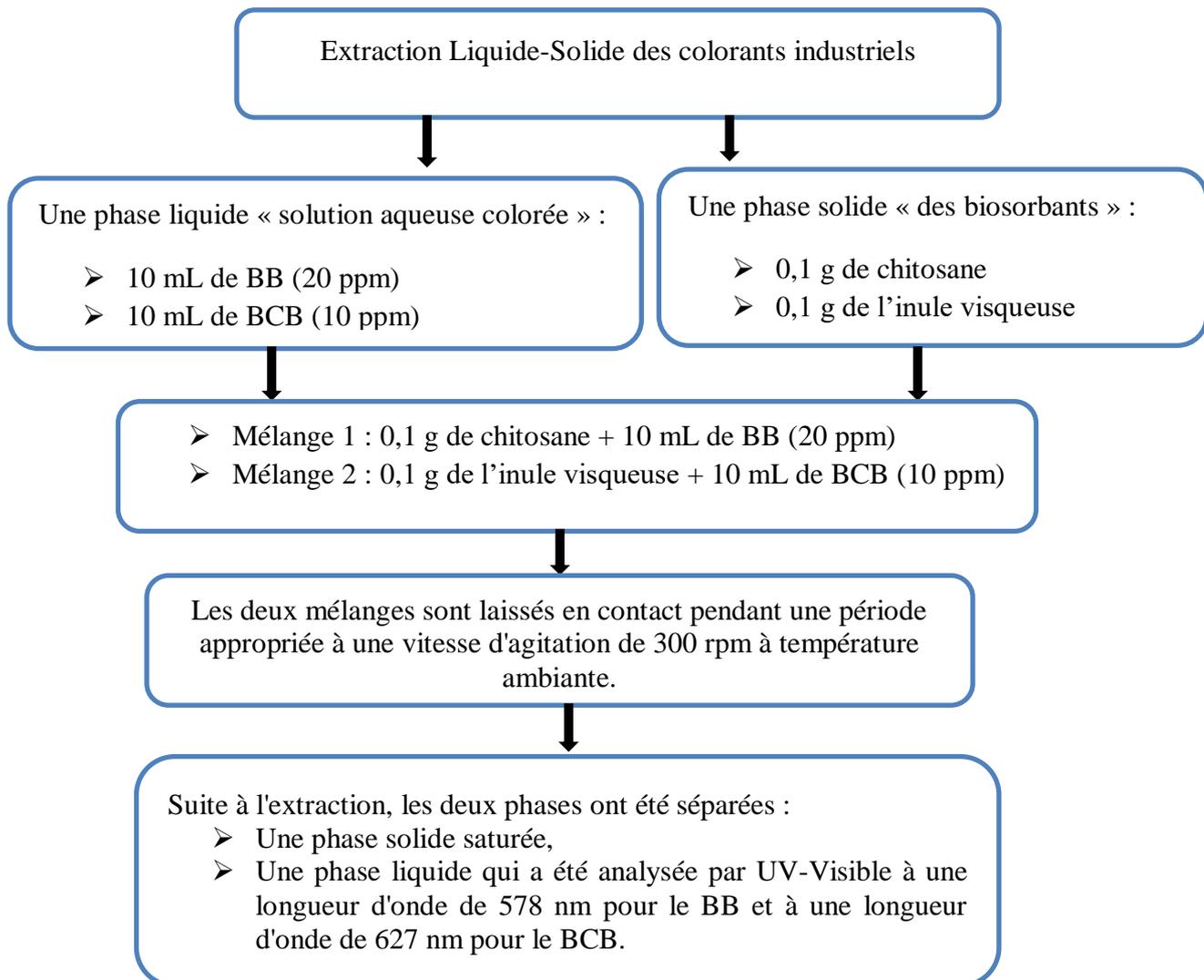
II.6. Procédure d'extraction des colorants « BB et BCB » :

Figure II.5 : Schéma explicatif de la procédure générale d'extraction liquide -solide des colorants industriels.



Figure II.5 : Extraction du BB par le chitosane.



Figure II.6 : Extraction du BCB par l'inule visqueuse.

II.7. Etude paramétrique :

II.7.1. Effet de temps d'agitation :

Dans des erlenmeyers de 25 mL, on a introduit 10 mL de colorants « BB et BCB » avec 0,1 g de biosorbant « chitosane et l'inule visqueuse » à température ambiante et sous agitation magnétique (vitesse constante égale à 300 rpm) et on a laissé le mélange sous agitation pendant un temps bien déterminé « 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min ».

II.7.2. Effet de pH :

Dans des erlenmeyers de 25 mL, on a introduit 10 mL de colorants « BB et BCB » avec 0,1 g de biosorbant « chitosane ou l'inule visqueuse » à différents pH « 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,8 ,9 » à température ambiante et sous agitation magnétique (vitesse constante égale à 300 rpm) et on a laissé le mélange sous agitation au temps d'équilibre.

II.7.3. Effet de concentration initiale du mélange :

À partir des solutions mères de 200 ppm (pour les deux colorants), on a préparé des solutions moins diluées à différentes concentrations de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70 et 100 ppm. Ces solutions ont été placées dans des erlenmeyers de 25 mL, dans lesquels on a introduit une masse de 0,1 g de biosorbant composé de chitosane ou d'inule visqueuse. Ensuite, on a ajouté 10 mL des colorants à différentes concentrations sous agitation pendant le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre.

II.7.4. Effet de masse :

Dans cette partie, on a mis en contact 10 mL de solution de BB (20 ppm) et du BCB (10 ppm) avec différentes masses de biosorbants allant de 0,025 g à 1,5 g. Le mélange a ensuite été laissé sous agitation pendant le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre.

II.7.5. Effet de vitesse d'agitation :

Dans 5 erlenmeyers, on a introduit 0,1 g de biosorbant composé de chitosane ou d'inule visqueuse, ainsi que 10 mL de colorants BB ou BCB. Ensuite, on a varié la vitesse d'agitation à 100, 150, 200, 250 et 350 tpm, et on a laissé le mélange agiter pendant le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre.

CHAPITRE III
Résultats
&
Discussions

III.1. Introduction :

Notre travail porte sur l'étude de l'extraction des colorants industriels :

- Extraction liquide–solide de bleu de bézathrène par le chitosane ;
- Extraction liquide–solide de bleu de crésyl brillant par l'inule visqueuse.

Les principaux résultats de cette étude seront présentés puis discutés dans ce chapitre.

III.2. Étude de l'extraction liquide–solide du bleu de bézathrène par le chitosane :

III.2.1. Courbe d'étalonnage :

À partir de la solution mère de 200 ppm de bleu de bézathrène, on a préparé des solutions à différentes concentrations, puis on a déterminé l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde maximale égale 578 nm. Nous avons établi une droite d'étalonnage ($A=f(C)$) exprimant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant.

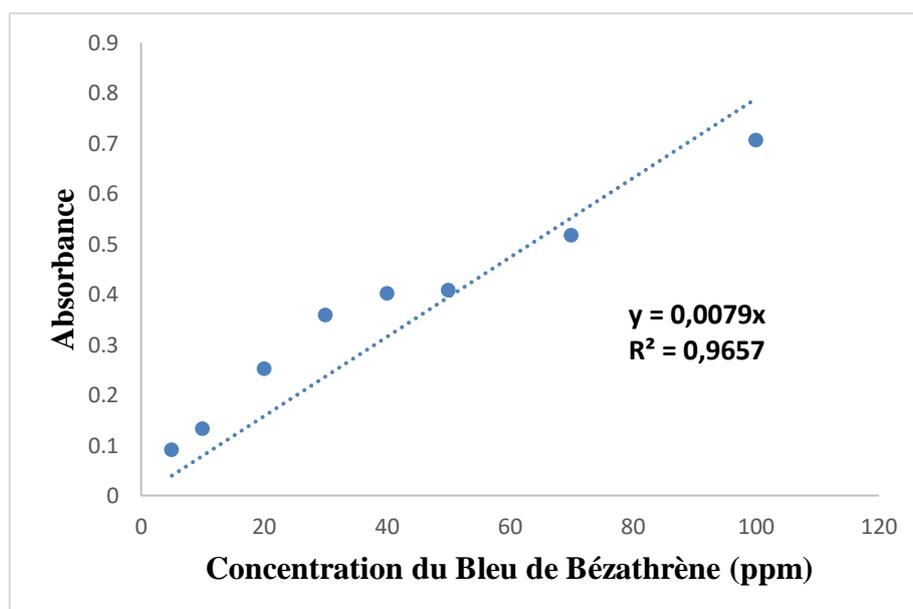


Figure III.1 : Évolution de l'absorbance des solutions du bleu de Bézathrène en fonction de leurs concentrations initiales.

En observant la droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, permet d'appliquer la loi de Beer-Lambert : « $A = \epsilon * L * C$ ». L'équation de la courbe est :

$$\text{Abs (\%)} = 0,0079 [\text{BB}] \text{ avec } R^2 = 0,9657.$$

Ainsi, on peut tirer l'expression de la concentration en BB en utilisant l'équation suivante :

$$[BB] = Abs(\%) / 0,0079 \quad (\text{Eq.III.1})$$

III.2.2. Étude cinétique :

a. Détermination du temps d'équilibre :

Le temps du contact intime entre les deux phases (liquide et solide) est un paramètre principal dans le processus d'adsorption. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 5 à 120 minutes. La figure III.2 présente l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption en fonction du temps.

Le calcul du rendement d'extraction et de la capacité de sorption est effectué par l'utilisation des relations suivantes :

Le rendement d'extraction :

$$R(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (\text{Eq.III.2}) \quad [27]$$

La capacité de sorption :

$$q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (\text{Eq.III.3}) \quad [27]$$

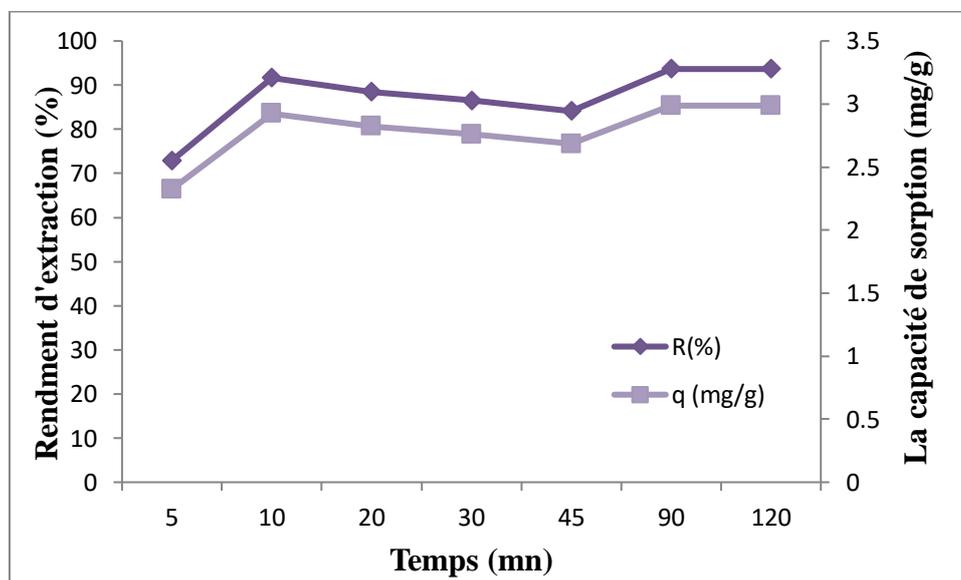


Figure III.2 : L'effet de temps du contact sur le rendement d'extraction et capacité de sorption de BB par le chitosane.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$; $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$; $[BB] = 20 \text{ ppm}$; Vitesse d'agitation = 300 tpm ;
 $T = T_{\text{ambiante}}$.

La **figure III.2** nous a permis de remarquer que le maximum de rendement d'extraction de BB égal à 93,65 % et aussi la capacité de sorption de BB maximale de 2,98 (mg/g) sont obtenus après un temps égal à 90 minutes d'agitation qui correspond au temps d'équilibre.

On peut diviser ce graphe en 4 paliers :

❖ De ($t= 5$ à 10 mn), la vitesse d'extraction est très rapide ; (le rendement d'extraction augmente de 72,89 % à 91,66 % et la capacité de sorption augmente de 2,32 à 2,92 (mg/g)).

On peut expliquer cette augmentation par :

➤ La disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur le chitosane pour la rétention de BB libre dans la solution et la présence d'une phase aqueuse plus riche en colorant.

❖ De ($t= 10$ à 45 mn), la vitesse d'extraction a diminué ; (le rendement d'extraction diminue de 91,66 % à 84,12 % et la capacité de sorption diminue de 2,92 à 2,68 (mg/g)). On peut expliquer cette diminution :

➤ Avec l'augmentation du temps, les sites actifs sur le chitosane deviennent de plus en plus saturés.

❖ De ($t= 45$ à 90 mn), la vitesse d'extraction est rapide ; (le rendement d'extraction augmente de 84,12 % à 93,65 % et la capacité de sorption augmente de 2,68 à 2,98 (mg/g)).

❖ Au ($t > 90$ mn), l'équilibre est atteint et la vitesse d'extraction s'annule.

b. Application des modèles cinétiques :

Cette étude a pour but de déterminer le modèle cinétique le plus adapté pour décrire la cinétique de BB par le chitosane.

Après l'application de deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre (**Eq.I.6**) et pseudo-second ordre (**Eq.I.8**). Les résultats sont présentés dans les **figures III.3- III.4** et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentées dans **le tableau III.1**.

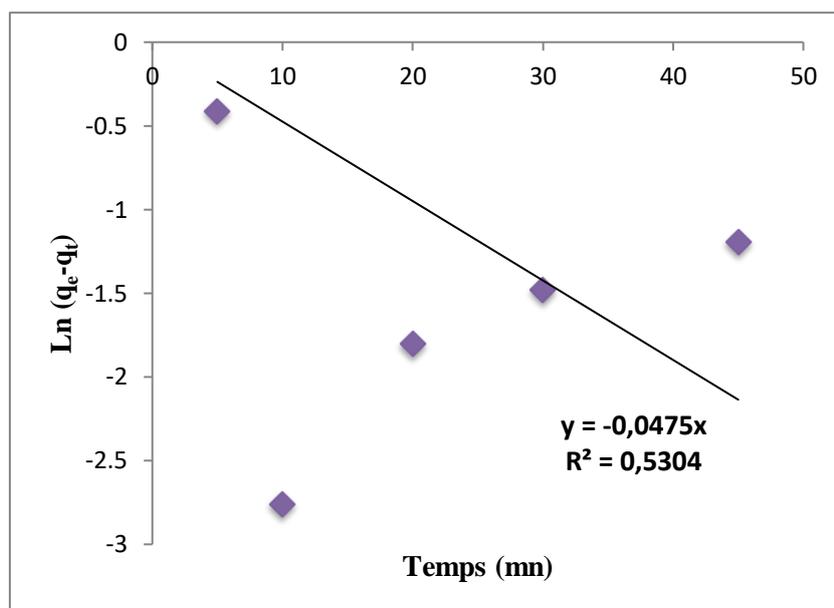


Figure III.3: Courbe du pseudo-premier ordre pour l'extraction de BB par le chitosane. [BB] = 20ppm, m = 0,1 g, V = 10 mL.

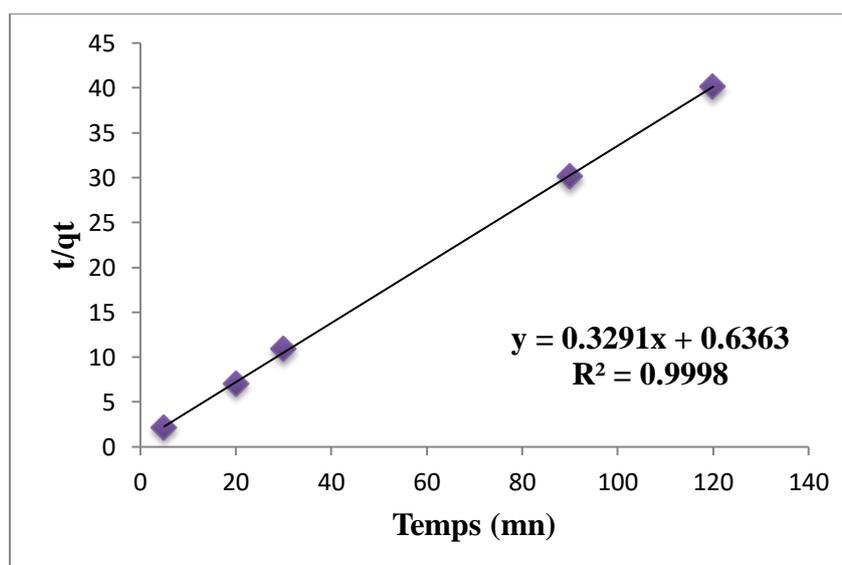


Figure III.4 : Courbe du pseudo-second ordre pour l'extraction de BB par le chitosane. [BB] = 20 ppm, m=0,1 g, V = 10 mL.

Tableau III.1 : Les données cinétiques de sorption de BB par le chitosane [22].

pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
q _e (mg/g)	K ₁ (g/min)	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g /mg .min)	R ²
1	0,0475	0.5304	3,0238	0,16009	0,9998

À partir du **tableau III.1**, nous pouvons voir que le coefficient de corrélation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (-1,329) est faible par rapport au coefficient de corrélation du modèle cinétique du pseudo-seconde ordre (0,9983). Donc, on peut conclure que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour écrire la cinétique d'extraction de BB par le chitosane.

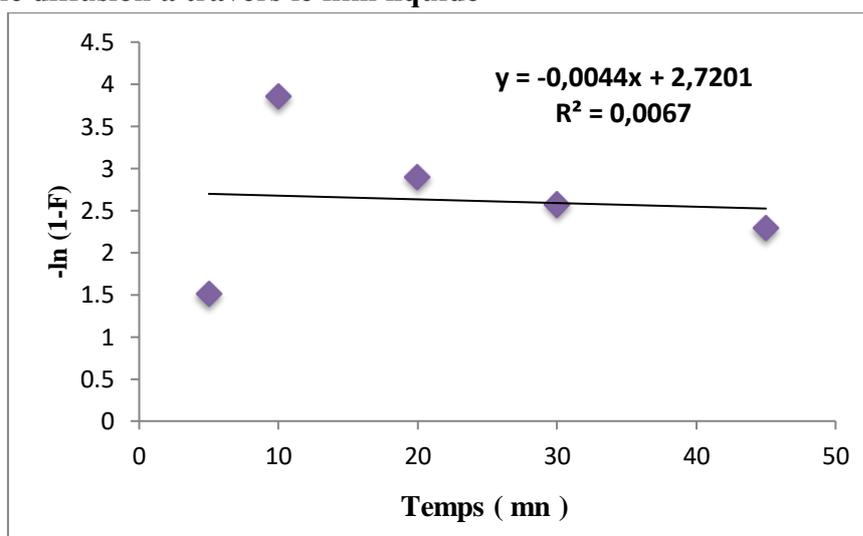
c. Études diffusionnelles :

Dans cette partie, nous avons testé les trois modèles de diffusions [23] :

- ✓ Diffusion à travers le film liquide par utilisation de l'équation (Eq.I.9) ;
- ✓ Diffusion à travers le solide par utilisation de l'équation (Eq.I.10) ;
- ✓ Diffusion par réaction chimique par utilisation de l'équation (Eq.I.11).

Les résultats de chaque cas sont représentés dans **les figures III.5 – III.6 – III.7**. Et les constantes cinétiques déduites de ces dernières sont présentées dans **le tableau III.2**.

✓ Cas d'une diffusion à travers le film liquide

**Figure III.5** : Evolution de [-ln(1-F)] en fonction du temps.

V_{mélange} = 10 mL, m_{chitosane} = 0,1 g, [BB] = 20 ppm, Vitesse d'agitation = 300 tpm, T = T_{ambiante}

✓ Cas d'une diffusion à travers le solide

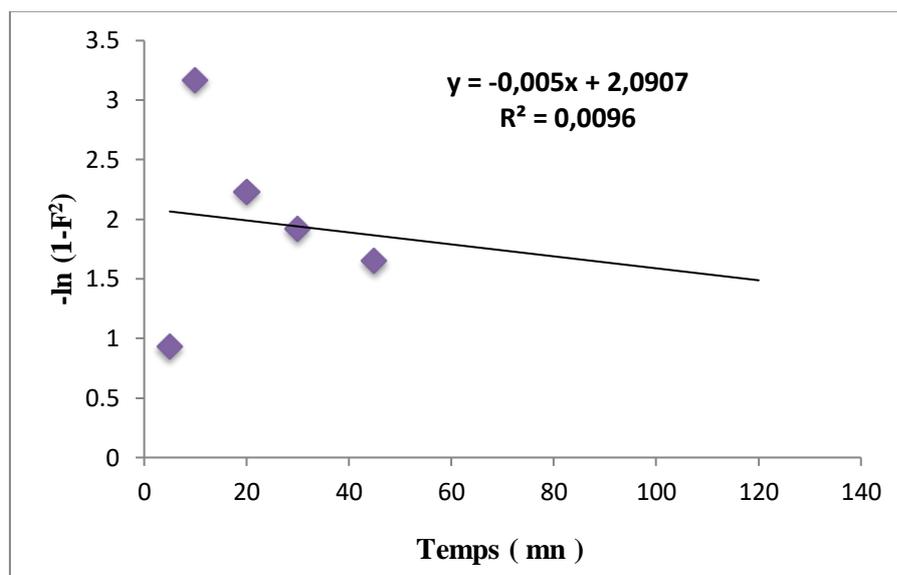


Figure III.6 : Evolution de $[-\ln(1-F^2)]$ en fonction du temps.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

✓ Cas d'une diffusion par réaction chimique

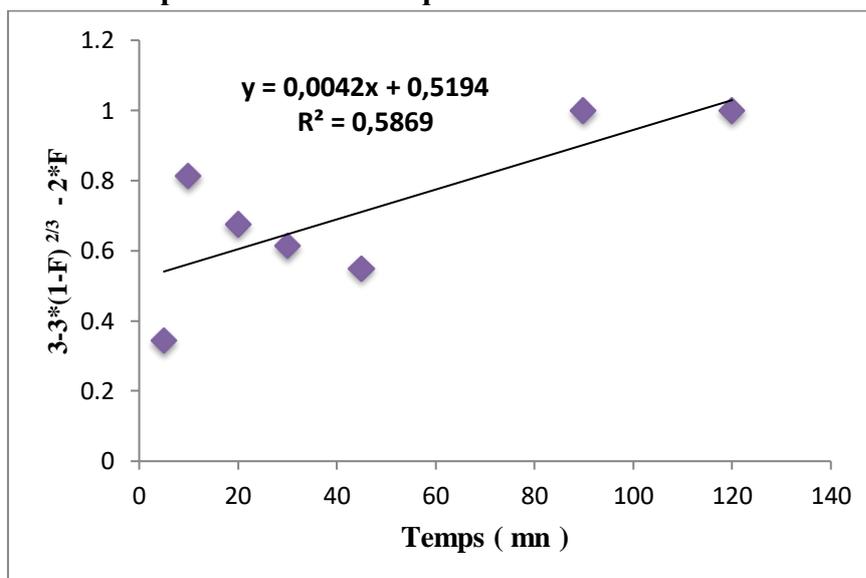


Figure III.7 : Evolution de $[3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F]$ en fonction du temps.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

Tableau III.2: Paramètres cinétiques de la diffusion de BB dans le chitosane [23]

	$-\ln(1 - F) = Kt$	$-\ln(1 - F^2) = Kt$	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = Kt$
K (min⁻¹)	-0,0044	-0,005	0,0042
R²	0,0067	0,0096	0,5868

Le **tableau III.2** présente les constantes de vitesse d'extraction et les coefficients de corrélations de chaque cas de diffusion. À partir de ces résultats, nous observons que le cas de diffusion par réaction chimique est le modèle le plus proche de nos résultats expérimentaux.

III.2.3. Étude paramétrique :

III.2.3.1. Effet du pH sur l'extraction du BB :

Le pH initial de la solution colorée est un facteur principal et important dans le procédé d'adsorption afin de contrôler le mouvement des particules chargées négativement. Nous avons étudié l'influence des pH dans un intervalle allant de 1 à 8.

Les résultats obtenus sont présentés dans **la figure III.8**.

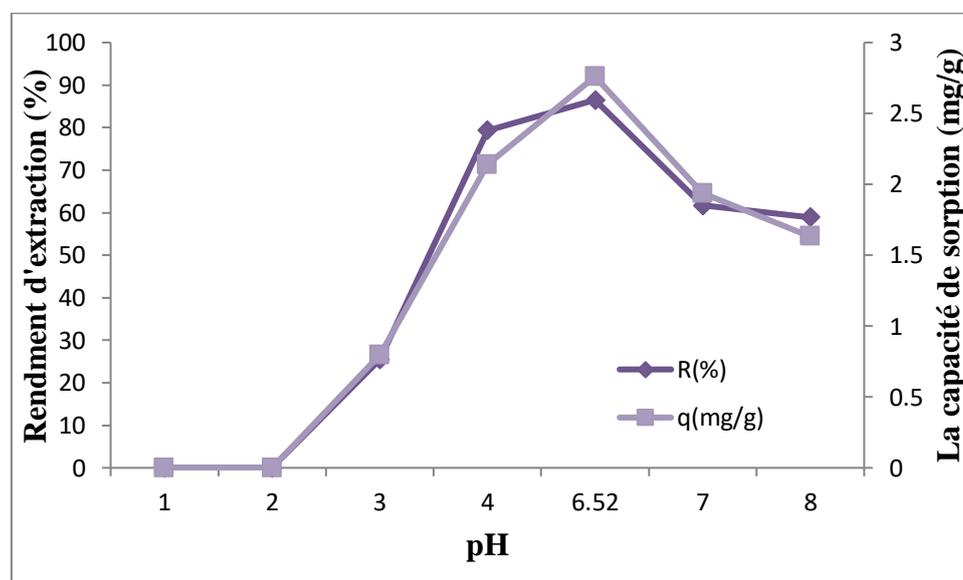


Figure III.8 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction du pH.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, le temps de contact = 90 mn, $T = T_{\text{ambiante}}$

Le graphique représente le rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB en fonction du pH.

D'après les données du graphique, il est évident que le rendement et la capacité de sorption sont nulles dans l'intervalle de pH [1-2]. Par la suite, nous avons constaté une augmentation graduelle du rendement et de la capacité de sorption jusqu'à atteindre $R = 25,50\%$ et $q=0,79\text{ mg/g}$ à un pH de 3.

Toutefois, à mesure que le pH augmente, le rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB augmentent jusqu'à atteindre leurs niveaux maximaux, à savoir $86,50\%$ et $2,75\text{ mg/g}$ respectivement.

Et on a également constaté que :

- À un pH inférieur à 6,52 : le rendement et la capacité d'adsorption augmentent.
- À un pH supérieur à 6,52 : le rendement et la capacité de sorption diminuent.

Donc, afin d'expliquer cela, nous avons identifié le point de charge nulle.

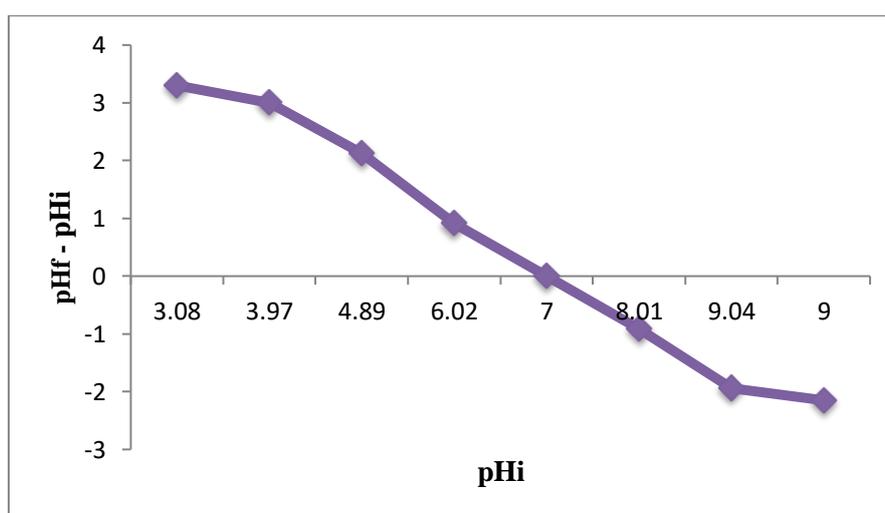


Figure III.9 : Évolution de $(pH_i - pH_f)$ en fonction de pH_i .

À partir du graphe, nous pouvons dire que le point de charge nul du chitosane égale 7,1.

➤ $pH < 7,1$ (milieu acide) : Sachant que le BB est un colorant anionique et que le chitosane dans cet intervalle est chargé positivement, donc, il y a une force d'attraction, c'est-à-dire, il y a une augmentation de l'interaction entre les deux phases. Cela a conduit à une augmentation du rendement et de la capacité de sorption dans cet intervalle.

➤ $pH > 7,1$ (milieu basique) : le chitosane dans cet intervalle est chargé négativement et le colorant BB aussi chargé négativement, c'est-à-dire il y a une présence de la force de

répulsion entre les deux phases. Cela a conduit à une diminution du rendement et de la capacité de sorption dans cet intervalle.

III.2.3.2. Effet de la masse d'adsorbant :

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption, on a varié la masse du chitosane entre 0,025 g à 1,5 g. Et les résultats obtenus sont résumés dans la figure III.10.

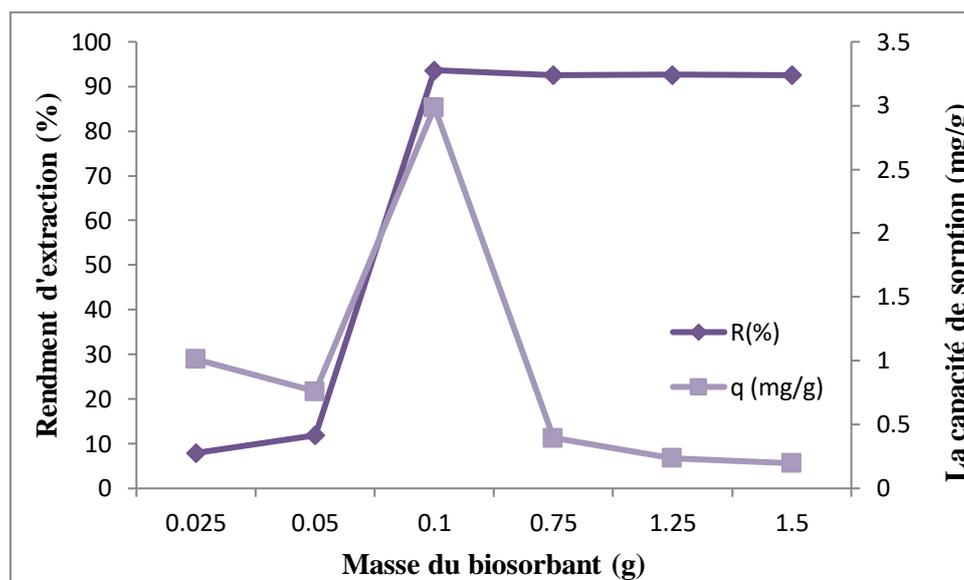


Figure III.10 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction du masse de chitosane.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g , $[BB] = 20 \text{ ppm}$, le temps de contact = 90 mn, Vitesse d'agitation=300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

À partir de ces résultats, on remarque que :

➤ Le rendement d'extraction à 0,025 g est relativement bas, à 7,93 % augmentant petit à petit jusqu'à 11,90 % à 0,05 g. Ainsi, il atteint son maximum à une masse de 0,1 g, un sommet de 93,65 %. Cela suggère une augmentation du rendement jusqu'à ce point. Puis le rendement reste relativement stable.

➤ La quantité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant utilisé jusqu'à 2,98 mg/g, pour une masse égale à 0,1 g, puis diminue et chute à 0,19 mg/g lorsque la masse du chitosane devient égale à 1,5 g ce qui permet de déduire que la masse optimale est 0,1 g.

III.2.3.3. Effet de la vitesse d'agitation :

Dans cette partie, on a vérifié l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction de BB par le chitosane. Et les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

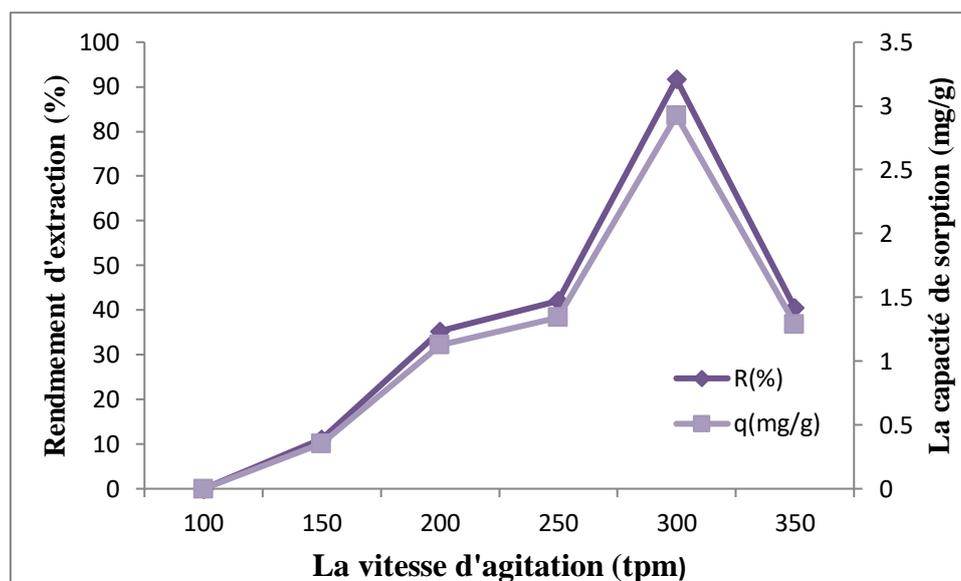


Figure III.11 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction de la vitesse d'agitation.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g , $[\text{BB}] = 20 \text{ ppm}$, $m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, le temps de contact = 90 mn,
 $T = T_{\text{ambiante}}$.

Premièrement, le rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB atteignent respectivement des valeurs maximales de 91,66 % et 2,92 mg/g, avec une vitesse d'agitation de 300 tpm.

Au-delà de cette vitesse, il est possible que le rendement et la capacité de sorption diminuent considérablement en raison de la rupture de la liaison chimique entre le colorant (BB) et le support.

III.2.3.4. Effet de la concentration initiale du mélange :

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la variation de la concentration initiale de la solution colorée de 5 à 100 ppm, dont un volume de 10 mL du mélange est ajouté à 0,1 g de biosorbant « chitosane » et on a laissé le mélange agiter pendant 90 mn. Les résultats obtenus à partir de cette étude sont représentés ci-dessous sur la **figure III.12**.

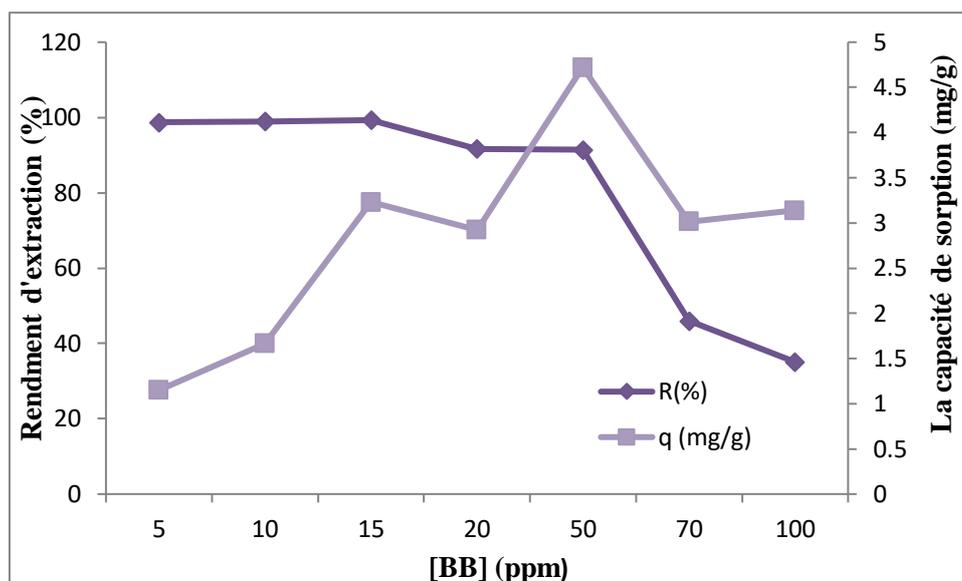


Figure III.12 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB par le chitosane en fonction de la concentration initiale.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $g, m_{\text{chitosane}} = 0,1 \text{ g}$, le temps de contact = 90 mn, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

La **figure III.12** montre que :

- Pour des solutions diluées (5-10-15 ppm), nous avons remarqué que le rendement d'extraction est très élevé et on peut dire qu'il y a une élimination totale du colorant (BB) dans le milieu aqueux. Par contre, le rendement diminue en allant vers l'extraction des solutions plus concentrées (20, 50, 70 et 100 ppm).
- La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution colorée, car le milieu aqueux est riche en colorant, c'est-à-dire l'équilibre de l'extraction est passé vers la formation de plus de complexes de BB dans la phase solide (principe de Le Chatelier).
- Donc, le rendement d'extraction et la capacité de sorption de BB atteignent respectivement des valeurs maximales de 99,29 % (à $C = 15 \text{ ppm}$) et de 4,72 mg/g (à $C = 50 \text{ ppm}$).

III.2.3.4.1. Étude des isothermes d'adsorption :

Dans cette partie, nous avons appliqué deux modèles d'adsorption, modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

❖ Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est régi par l'équation III.4 suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Eq. III.4}) \quad [21]$$

En traçant C_e / q_e en fonction de C_e , le résultat est représenté dans la **figure III.13**.

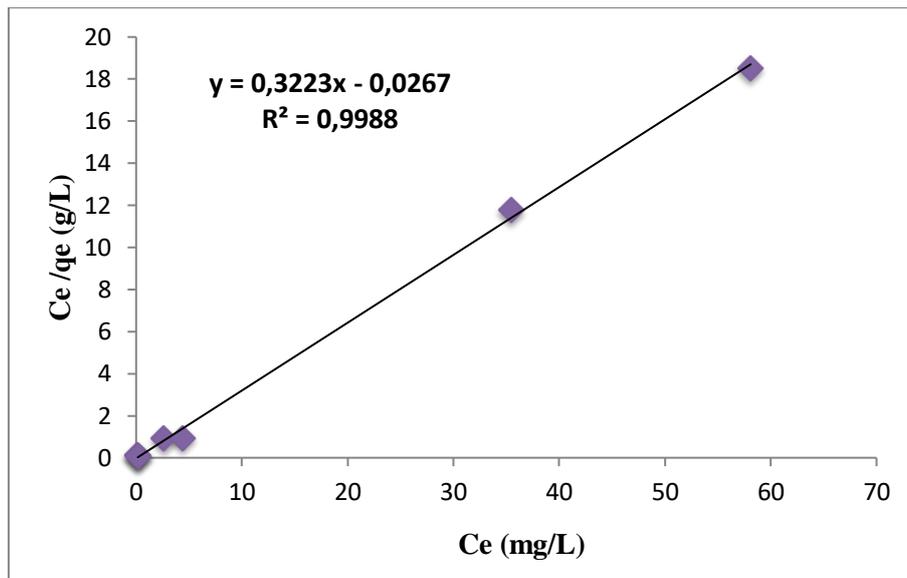


Figure III.13 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de BB.
 $V = 10$ mL, $m = 0,1$ g, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 90$ mn.

❖ **Isotherme de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est régi par l'équation III.5 suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. III.5}) \quad [21]$$

En trace $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, le résultat est représenté dans la **figure III.14**.

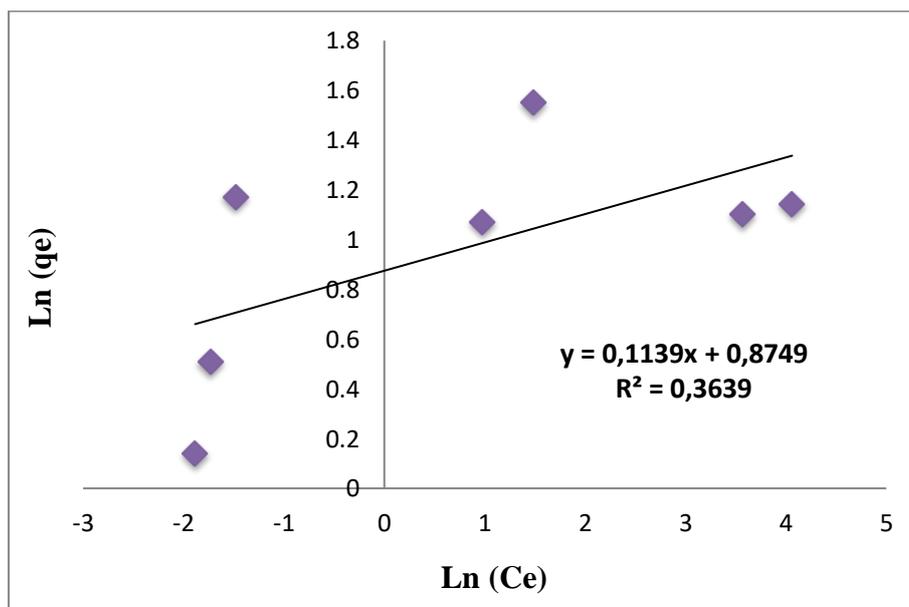


Figure III.14: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de BB.
 $V = 10$ mL, $m = 0,1$ g, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 90$ mn.

On a déterminé graphiquement les constantes (K_F , K_L), les coefficients de corrélations R^2 et la capacité de sorption maximale. Et on a résumé tous ces paramètres dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Paramètres des isothermes étudiées pour le BB [21].

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	$1/n$
0,9988	-12,0715	3,1026	0,3639	2,3986	0,1139

Vu les valeurs de R^2 obtenues, il se confirme bien que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire les résultats d'équilibre de sorption dans l'intervalle de concentration utilisé dans cette étude.

III.2.4. Plans d'expériences associés aux surfaces de réponse (les plans DOEHLERT) :

III.2.4.1 Introduction :

Les plans d'expériences sont principalement une méthode de planification d'expérience de manière efficace et économique pour obtenir des conclusions solides et adéquates. Selon la méthodologie des plans d'expériences, il est souvent établi qu'une expérience bien structurée mènera à une analyse et à une interprétation statistique relativement simples [24].

Doehlert a suggéré que les points expérimentaux soient répartis de manière homogène dans l'espace expérimental. La distance entre tous les points et le centre du domaine expérimental est égale et ils sont disposés de manière régulière sur le cercle trigonométrique. Ils constituent un hexagone parfait. La matrice d'expériences donnée par le **tableau III.4** est facilement construite en prenant les coordonnées de chaque point expérimental [25].

Tableau III.4 : La matrice d'expériences

N° de l'essai	x_1	x_2
1	0	0
2	-1	0
3	+1	0
4	-1/2	$-\sqrt{3}/2$
5	+1/2	$-\sqrt{3}/2$
6	-1/2	$+\sqrt{3}/2$
7	+1/2	$+\sqrt{3}/2$

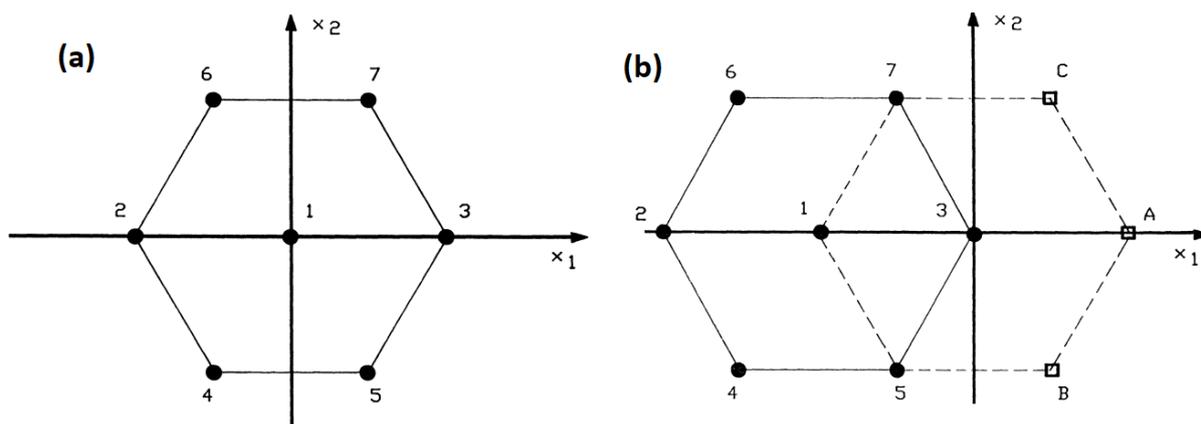


Figure III.15 : (a) Disposition des points expérimentaux d'un plan de Doehlert pour deux facteurs. (b) Un nouveau plan de Doehlert peut être construit en utilisant quatre résultats du plan précédent [25].

III.2.4.2. Analyse des résultats d'extraction du colorant Bleu de Bezathrène utilisant les plans de DOEHLERT :

Dans cette étude, nous allons observer l'évolution des rendements de l'extraction du colorant BB par le « chitosane », un logiciel spécialisé en statistique a été utilisé pour la construction et l'analyse de notre plan utilisant les 4 facteurs les plus significatifs sur le rendement d'extraction.

Tableau III.5 : Paramètres examinés et leurs niveaux pour le colorant BB.

Facteurs	Unités	Intervalle
Temps	min	10 to 20
Chitosane	g	0,025 to 0,1
BB	ppm	20 to 70
pH		5 to 8

Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.6: Résultats expérimentaux pour l'adsorption du BB par le chitosane.

N° exp	Temps (mn)	Chitosane (g)	[BB] (ppm)	pH	Rendement d'extraction (%)
1	20	0,062	45	6,5	79,24
2	17,5	0,094	45	6,5	96
3	17,5	0,073	65,41	6,5	28
4	17,5	0,073	50,10	7,68	65,19
5	10	0,062	45	6,5	50,31
6	12,5	0,030	45	6,5	29
7	12,5	0,051	24,58	6,5	21
8	12,5	0,051	39,89	5,31	34,81
9	17,5	0,030	45	6,5	41,82
10	17,5	0,051	24,58	6,5	44,87

11	17,5	0,051	39,89	5,31	46
12	15	0,084	24,58	6,5	78,5
13	15	0,084	39,89	5,31	44,88
14	15	0,062	60,30	5,31	39,37
15	12,5	0,094	45	6,5	86,79
16	12,5	0,073	65,41	6,5	31,83
17	12,5	0,073	50,10	7,68	46,17
18	15	0,040	65,41	6,5	37,15
19	15	0,040	50,10	7,68	22,07
20	15	0,062	29,69	7,68	73,93
21	15	0,062	45	6,5	54,4
22	15	0,062	45	6,5	54,4
23	15	0,062	45	6,5	57,54

III.2.4.3. Détermination des coefficients du modèle à quatre facteurs :

Les facteurs utilisés dans cette étude sont :

Facteur (X₁) : Le temps en minutes ; Facteur (X₃) : La concentration de colorants en ppm.

Facteur(X₂) : La masse de chitosane en g ; Facteur (X₄) : pH

On a adapté un plan d'expérience du deuxième degré avec interaction :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2$$

III.2.4.4. Diagramme des coefficients :

Le graphique des coefficients affiche les coefficients de régression avec les intervalles de confiance. Ce graphique permet d'interpréter les coefficients. Le coefficient est significatif lorsque l'intervalle de confiance ne passe pas par zéro. Notre diagramme des coefficients est obtenu directement à partir des résultats de l'analyse mathématique des résultats d'essais (**figure III.16**) :

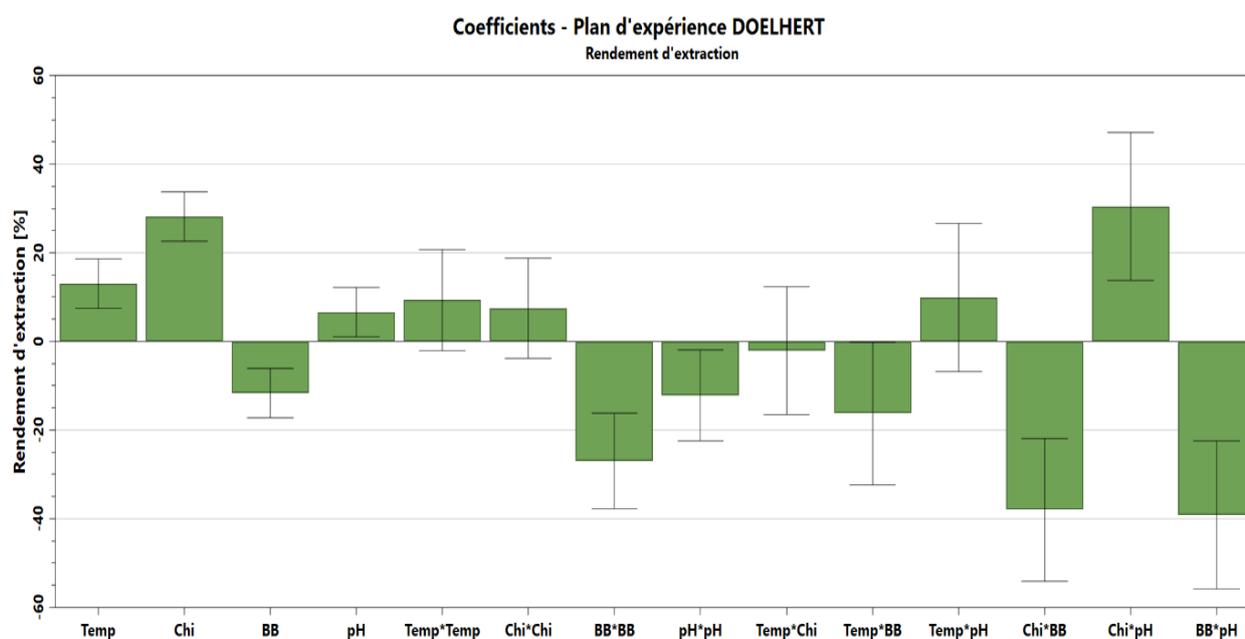


Figure III.16 : Le diagramme des coefficients.

Notre modèle mathématique est constitué de 15 coefficients (**Tableau III.7**).

Tableau III.7 : Les coefficients du modèle.

Rendement d'extraction (%)	Coefficients
Constant	55,4467
Temps	13,014
Chitosane	28,2174
BB	-11,6555
pH	6,68824
Temp*Temp	9,32832
Chi*Chi	7,49832
BB*BB	-27,0392
pH*pH	-12,1882
Temp*Chi	-2,08424
Temp*BB	-16,2259
Temp*pH	9,90268
Chi*BB	-37,9823
Chi*pH	30,4161
BB*pH	-39,165

➤ **L'effet individuel :**

Il existe 4 effets individuels de 4 facteurs (X_1 ; X_2 ; X_3 ; X_4) et on a remarqué que l'effet de facteur X_2 (la masse de chitosane) est plus important par rapport aux autres.

➤ **L'effet d'interaction :**

Il est évident qu'il y a de nombreuses interactions importantes et significatives, en particulier (**BB*BB ; pH*pH ; temps*BB ; chi*BB ; chi*pH ; BB*pH**). Les interactions (**BB*pH ; chi*BB ; BB*BB et temps*BB**) jouent un rôle crucial. On peut également affirmer qu'il y a quatre interactions non significatives, à savoir (**temps*chi ; temps* temps; temps*pH et chi *chi**).

III.2.4.5. Le diagramme de surface de réponse :

On peut observer dans le diagramme de surface l'évolution du rendement en fonction des différents facteurs. Les lignes de niveau peuvent être utilisées pour identifier les zones de la surface de réponse où la réponse est maximale ou minimale. Selon l'illustration ci-dessous :

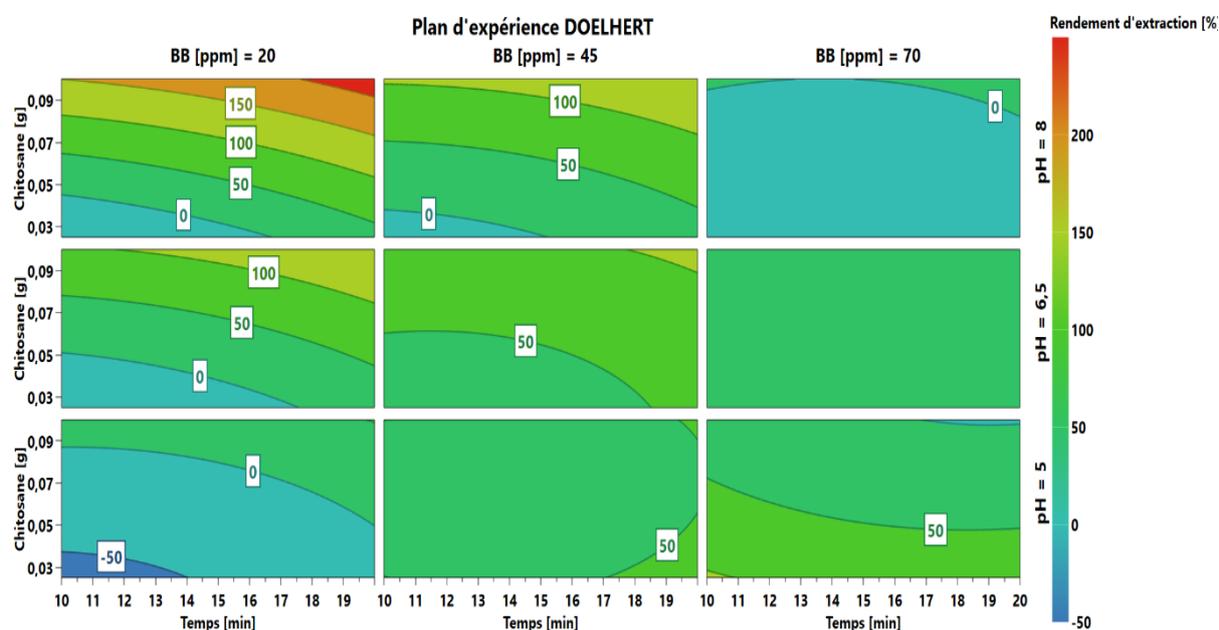


Figure III.17 : Diagramme 4D de surface de réponse.

D'après ces résultats, il est évident que le cas qui nous offre les meilleurs résultats est :

Temps (min)	Chitosane (g)	[BB] (ppm)	Le pH de milieu
Niveau haut (+)	Niveau haut (+)	Niveau haut (-)	Niveau haut (+)

Pour obtenir des rendements élevés, il est nécessaire d'utiliser des solutions diluées dans un milieu basique avec un temps de contact entre 15 et 17 minutes.

III.2.4.6. Analyse de la variance :

L'analyse de la variance permet de calculer une statistique très utile : le R^2 . Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées à la somme des carrés des réponses mesurées. Le coefficient de détermination traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. Par définition, le coefficient de détermination appartient à l'intervalle $[0 ; 1]$. Une valeur proche de 1, nous permet de dire que le modèle choisi est capable de déterminer les valeurs des réponses mesurées. [26]. Le coefficient de corrélation de notre modèle est de 0,976, donc le modèle mathématique choisi est significatif.

III.2.4.7. Optimisation :

Pour accéder aux valeurs optimales des variables qui permettent de maximiser ou de minimiser la réponse, l'outil informatique est nécessaire à la réalisation rapide et précise de ce point (optimiseur de réponse) dont les différentes valeurs de nos paramètres expérimentaux sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 8: Optimisation du rendement d'extraction de BB.

Temps (min)	17,5
Masse de Chitosane (g)	0,095
[BB] (ppm)	45
pH	6,5

L'expérience a été réalisée avec la combinaison spécifiée, ce qui a donné un taux d'extraction de 100 % qui est le meilleur rendement d'extraction. Le chitosane avait une masse de 0,095 g mis en contact avec la solution de BB de concentration initiale 45 ppm, le pH initial de la solution était de 6,5 (pH naturel de la solution) durant 17,5 minutes sous une agitation de 300 tpm à température ambiante.

III.3. Étude d'extraction liquide–solide du bleu de crésyl brillant par l'inule visqueuse :

III.3.1. Courbe d'étalonnage :

À partir de la solution mère de 200 ppm de bleu de crésyl brillant, on a préparé des solutions à différentes concentrations moins diluées, puis on a déterminé l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde maximale

égale 627 nm. On a tracé la variation de l'absorbance en fonction de la concentration qui est représentée dans la **figure III.18**.

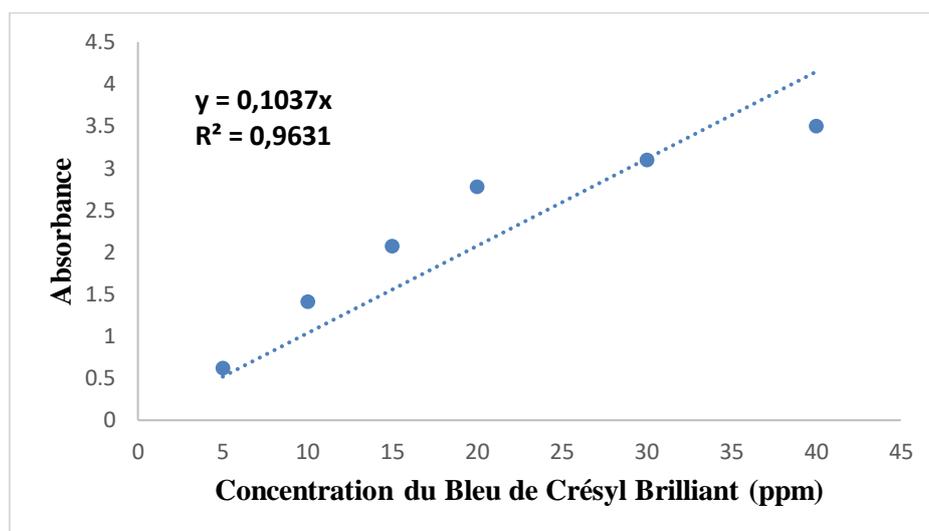


Figure III.18 : Evolution de l'absorbance des solutions du bleu de crésyl brillant en fonction de leurs concentrations initiales.

En observant la droite qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, permet d'appliquer la loi de Beer-Lambert : « $A = \epsilon * L * C$ ». L'équation de la courbe est :

$$\text{Abs (\%)} = 0,1037 [\text{BCB}]. \text{ Avec } R^2 = 0.9631.$$

Ainsi, on peut tirer l'expression de la concentration en BCB en utilisant l'équation suivante :

$$[\text{BCB}] = \text{Abs (\%)} / 0,1037 \quad (\text{Eq. III. 6})$$

III.3.2. Étude cinétique :

a. Détermination du temps d'équilibre :

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Le temps d'équilibre est le temps nécessaire et suffisant d'échange de BCB entre la phase liquide et la phase solide qui est déterminé expérimentalement.

On a introduit 10 mL de colorant « BCB » avec 0,1 g de biosorbant « l'inule visqueuse » et on a laissé le mélange agiter pendant des durées de temps allant de 5 jusqu'à 120 minutes. On a tracé la courbe de rendement et la capacité de sorption en fonction du temps. Les résultats sont représentés dans la figure ci-dessous :

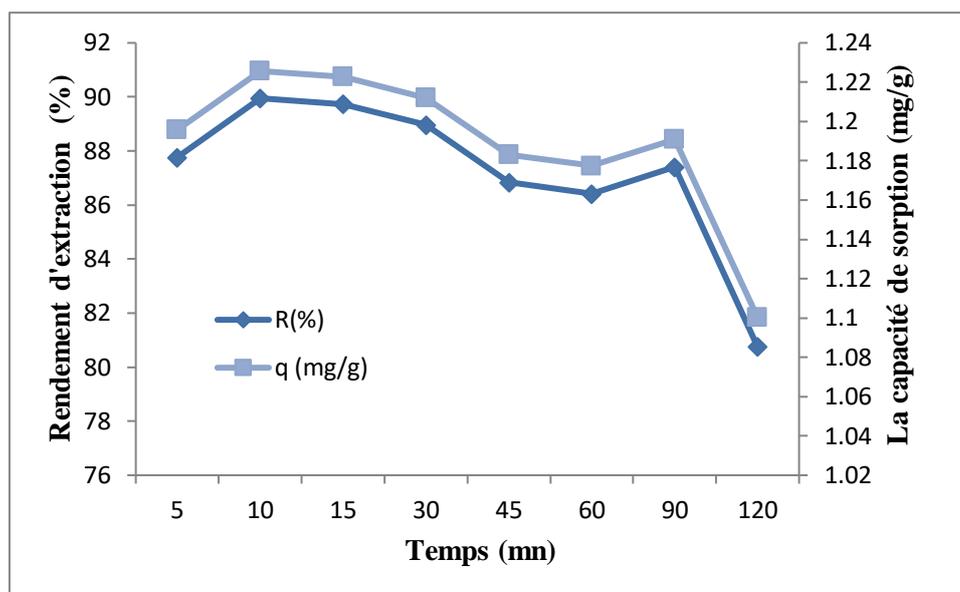


Figure III.19 : L'effet de temps du contact sur le rendement d'extraction et capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$; Vitesse d'agitation = 300rpm ; $T = T_{\text{ambiante}}$.

La **figure III.19** nous a permis de remarquer que le maximum de rendement d'extraction de BCB égal à 89,95% et aussi la capacité de sorption de BCB maximale 1,22 (mg/g) sont obtenus après un temps égal à 10 minutes d'agitation qui est le temps d'équilibre.

On peut diviser ce graphique en 3 paliers :

- ❖ De ($t = 5$ à 10 mn), la vitesse d'extraction est rapide ; (le rendement d'extraction augmente de 87,75 % à 89,95 % et la capacité de sorption augmente de 1,19 à 1,22 (mg/g)). On peut expliquer cette augmentation par :
- ❖ La disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur l'inule visqueuse pour la rétention de BCB libre dans la solution et la présence d'une phase aqueuse plus riche en colorant.
- ❖ De ($t = 10$ à 30 mn), l'équilibre est atteint et la vitesse d'extraction s'annule.
- ❖ De ($t = 30$ à 120 mn), la vitesse d'extraction est diminuée ; (le rendement d'extraction diminue de 88,95 % à 80,95 % et la capacité de sorption diminue de 1,21 à 1,10 (mg/g)). On peut expliquer cette diminution par la saturation de l'inule visqueuse au cours du temps (un relargage du colorant).

c. Application des modèles cinétiques :

Cette étude a pour but de déterminer le modèle cinétique le plus adapté pour décrire la cinétique d'extraction de BCB par l'inule visqueuse.

Après l'application des deux modèles cinétiques pseudo-premier ordre (Eq.I.6) et pseudo-second ordre (Eq.I.8). Les résultats sont présentés dans les figures III.20- III.21 et les constantes cinétiques déduites de ces dernières sont présentées dans le tableau III.9.

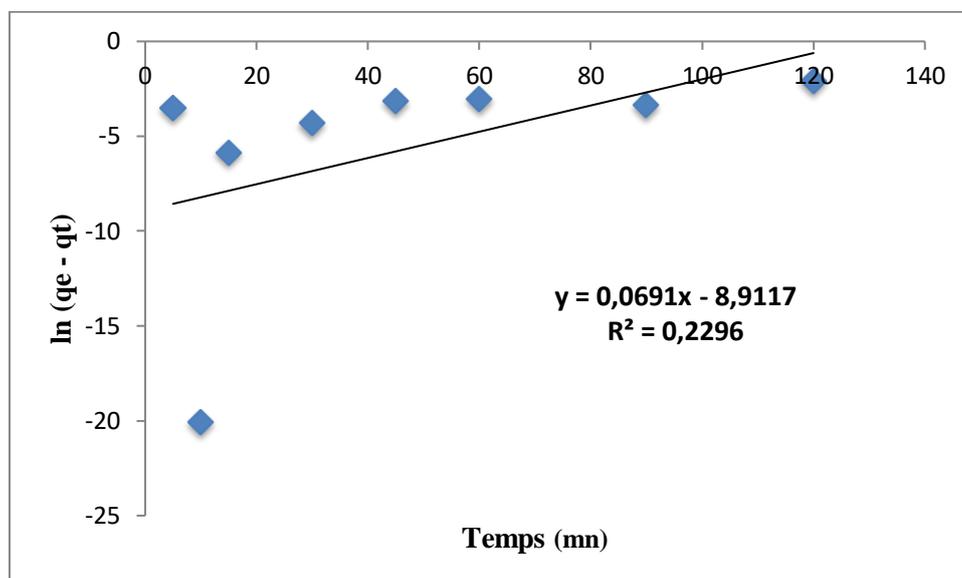


Figure III.20: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de BCB par l'inule visqueuse.
[BCB] = 10 ppm, m = 0,1 g, V = 10 mL.

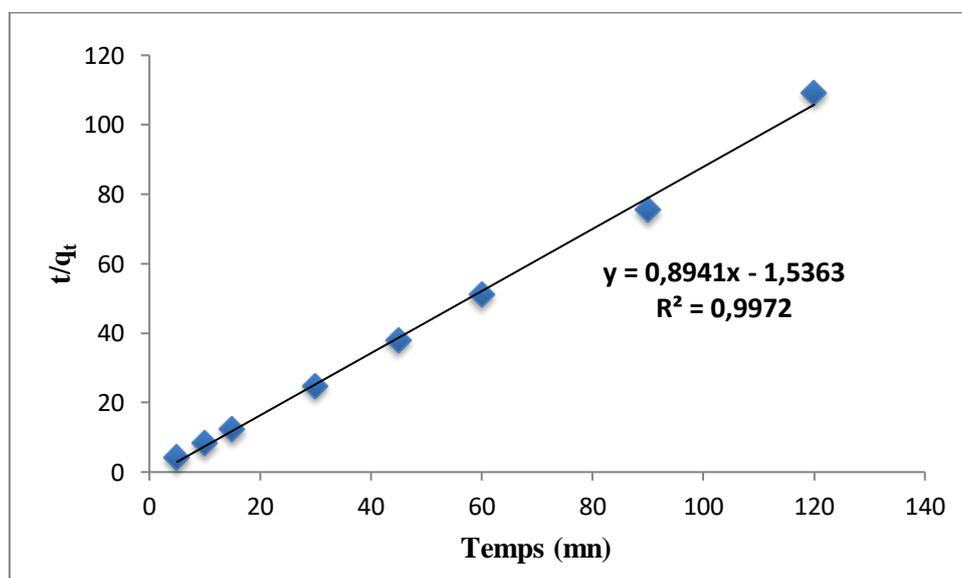


Figure III.21 : Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de BCB par l'inule visqueuse.
[BCB] = 10 ppm, m=0,1g, V = 10 mL.

Tableau III. 9 : Les données cinétiques de sorption de BCB par l'inule visqueuse [22].

pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
(mg/g)	(g/min)		(mg/g)	(g /mg .min)	
$1,34 \cdot 10^{-4}$	0,0691	0,2296	1,1184	0,5203	0,9972

À partir du **tableau III.9**, nous pouvons voir que le coefficient de corrélation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (**0,2296**) est faible par rapport le coefficient de corrélation du modèle cinétique du pseudo-second ordre (**0,9972**). Donc on peut conclure que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'extraction de BCB par l'inule visqueuse.

d. Études diffusionnelles :

Dans cette partie, nous avons testé les trois modèles de diffusions [23] :

- ✓ Diffusion à travers le film liquide par utilisation de l'équation (**Eq.I.9**) ;
- ✓ Diffusion à travers le solide par utilisation de l'équation (**Eq.I.10**) ;
- ✓ Diffusion par réaction chimique par utilisation de l'équation (**Eq.I.11**).

Les résultats de chaque cas sont représentés dans **les figures III.22 – III.23 – III.24**. Et les constantes cinétiques déduites de ces dernières sont présentées dans **le tableau III.10**.

- ✓ **Cas d'une diffusion à travers le film liquide :**

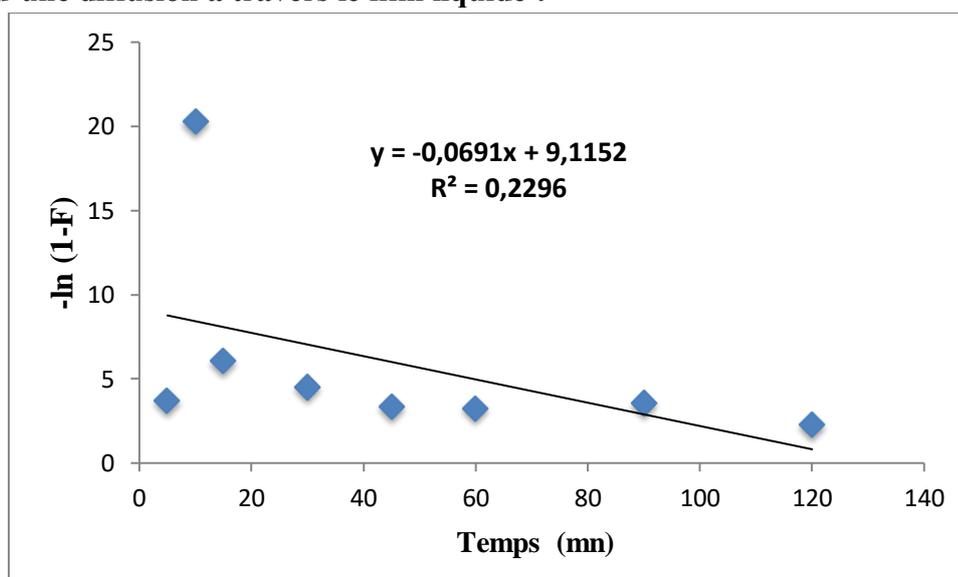


Figure III.22 : Evolution de $[-\ln(1-F)]$ en fonction du temps.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

- ✓ **Cas d'une diffusion à travers le solide :**

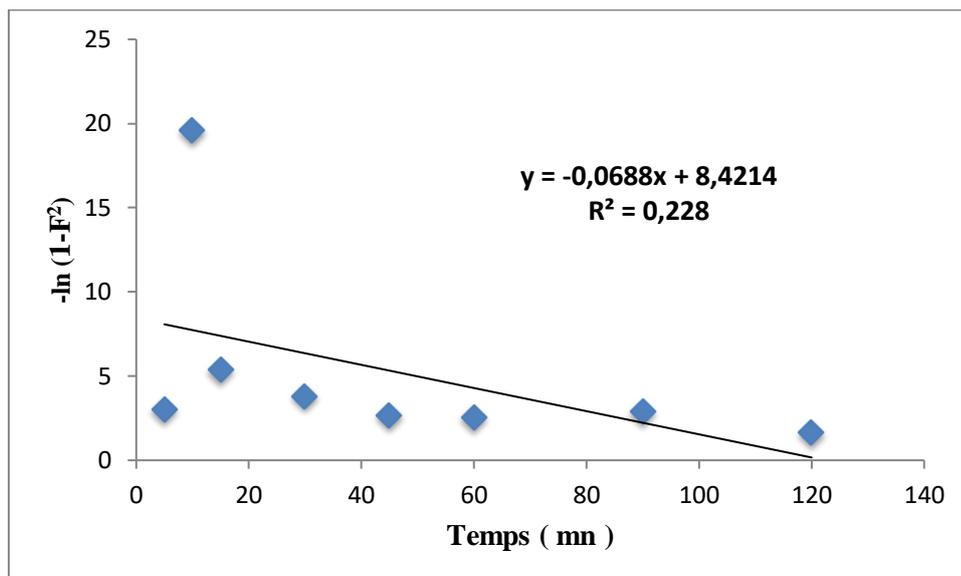


Figure III.23 : Evolution de $[-\ln(1-F^2)]$ en fonction du temps.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

✓ Cas d'une diffusion par réaction chimique :

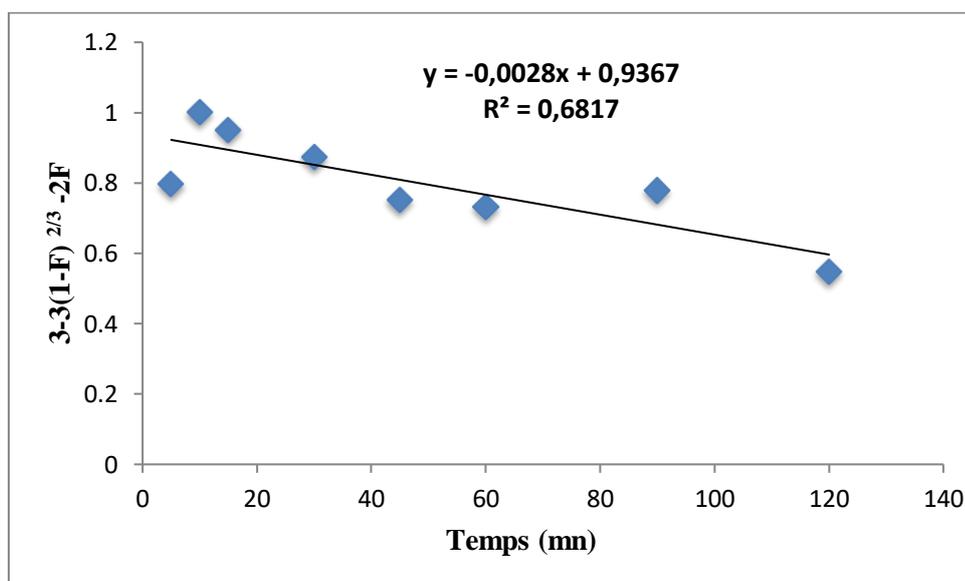


Figure III.24 : Evolution de $[3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F]$ en fonction du temps.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$

Tableau III.10: Paramètres cinétiques de la diffusion de BCB dans l'inule visqueuse [23].

	$-\ln(1 - F) = Kt$	$-\ln(1 - F^2) = Kt$	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = Kt$
K (min⁻¹)	0,2296	0,228	0,6817
R²	-0,0691	-0,0688	-0,0028

Le **tableau III.10** représente les constantes de vitesse de l'extraction et les coefficients de corrélations de chaque cas de diffusion. Donc à partir de ces résultats, nous observons que le cas de diffusion par réaction chimique est le modèle le plus proche de nos résultats expérimentaux.

III.3.3. Étude paramétrique :

III.3.3.1. Effet du pH sur l'extraction du BCB :

L'étude d'effet du pH initial sur l'extraction de BCB par l'inule visqueuse, est réalisée par la variation de pH de 1 à 9,02. Les résultats obtenus sont illustrés dans **la figure III.25**.

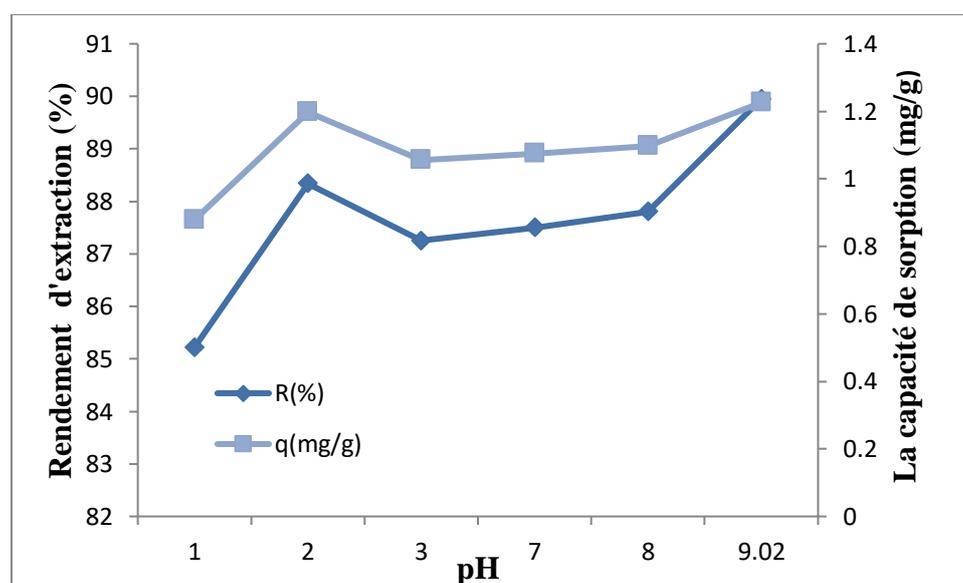


Figure III.25 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction du pH.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$, Vitesse d'agitation = 300 tpm, le temps de contact = 10 mn, $T = T_{\text{ambiante}}$

À partir du graphe, nous pouvons voir que, dans l'intervalle de **pH [7–9,02]**, plus le pH augmente, plus le rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB augmentent jusqu'à leurs maximales qui sont respectivement 89,95 % et 1,22 mg/g.

III.3.3.2. Effet de la masse d'adsorbant :

L'étude d'effet de la masse d'inule visqueuse sur l'extraction de BCB, est réalisée par la variation de masse entre 0,025 g à 1,5 g. Les résultats obtenus sont résumés dans **la figure III.26.**

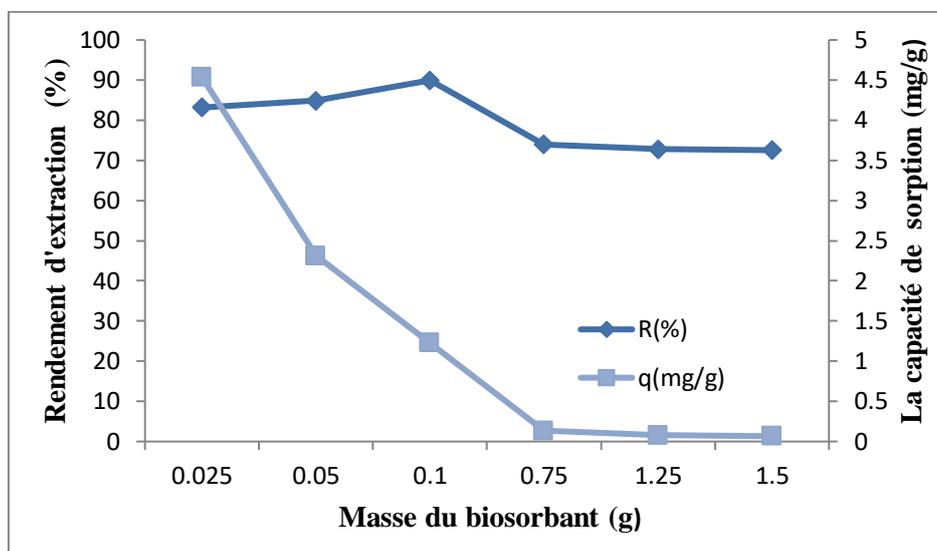


Figure III.26 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction de la masse de biosorbant.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g , Vitesse d'agitation = 300 tpm, le temps de contact = 10 mn, $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$, $T = T_{\text{ambiante}}$

À partir de ces résultats, on remarque que :

- Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la masse jusqu'à atteindre son maximum à une masse de 0,1 g, où il atteint un sommet de 89,95 %. Puis le rendement reste relativement stable.
- La quantité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant utilisé jusqu'à 1,22 mg/g, pour une masse égale à 0,1 g, puis diminue et chute à 0,06 mg/g lorsque la masse de l'inule visqueuse devient égale à 1,5 g. Ce qui a permis de déduire que la masse optimale est de 0,1 g.

III.3.3.3. Effet de la vitesse d'agitation :

Dans cette étude, on va vérifier l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction de BCB par l'inule visqueuse. Et les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

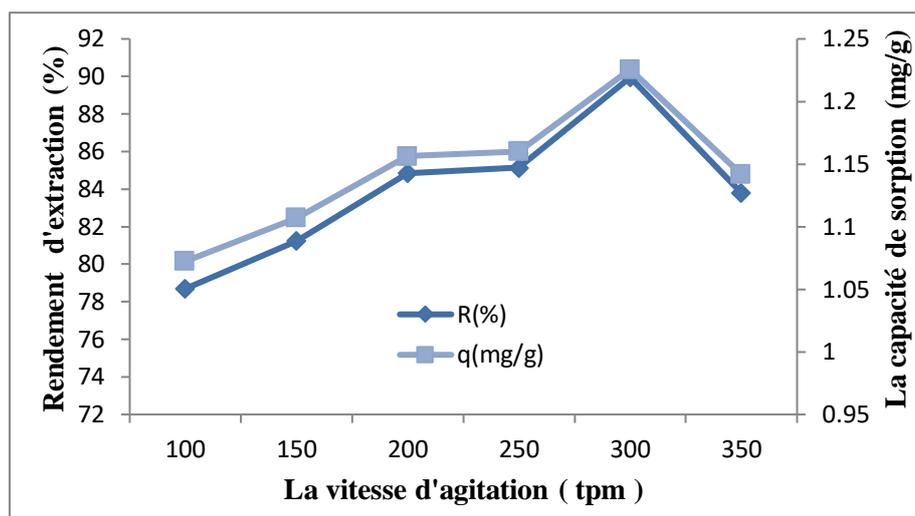


Figure III.27 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction de la vitesse d'agitation.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, g , $[\text{BCB}] = 10 \text{ ppm}$, $m = 0.1 \text{ g}$, le temps de contact = 10 mn, $T = T_{\text{ambiante}}$.

Le rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB atteignent respectivement des valeurs maximales de 89,95 % et 1,22 mg/g, avec une vitesse d'agitation égale à 300 tpm.

Au-delà de cette vitesse (350 tpm), on a observé une diminution du rendement et de la capacité d'adsorption, car le contact entre le colorant (BCB) et le support a diminué.

III.3.3.4. Effet de la concentration initiale du mélange :

Dans cette partie, on a vérifié l'influence de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption et le rendement d'extraction. Les valeurs des concentrations variaient de 5 ppm à 40 ppm et à température ambiante fixées pendant un temps de contact de 10 min. Les résultats obtenus à partir de cette étude sont représentés ci-dessous sur **la figure III.28**.

Les résultats montrent clairement une tendance à l'augmentation de la capacité de sorption du BCB à mesure que la concentration initiale augmente. Dans ce cas, on peut déduire que la valeur optimale de la capacité de sorption est égale à 3,49 mg/g lorsque $[\text{BCB}] = 40 \text{ ppm}$.

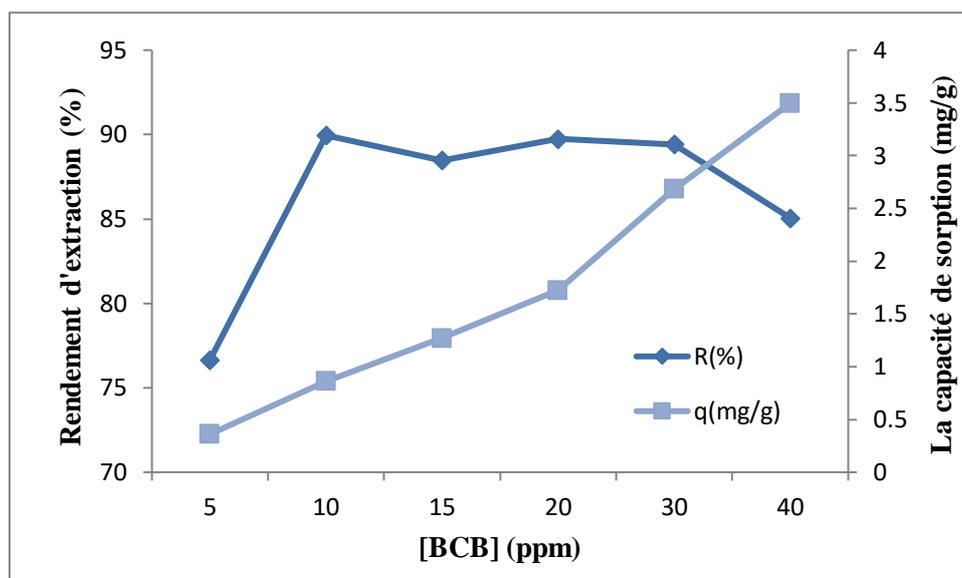


Figure III.28 : Evolution de rendement d'extraction et la capacité de sorption de BCB par l'inule visqueuse en fonction de la concentration initiale.

$V_{\text{mélange}} = 10 \text{ mL}$, $g, m = 0,1 \text{ g}$, le temps de contact = 10 mn, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $T = T_{\text{ambiante}}$.

Et pour le rendement d'extraction, on constate qu'il augmente avec l'augmentation de la concentration du BCB jusqu'à atteindre son maximum à une concentration de 10 ppm, puis le rendement reste relativement stable.

III.3.3.4.1. Étude des isothermes d'adsorption :

Nous avons appliqué deux modèles d'adsorption, modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

❖ Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est présenté par l'équation III.7 suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Eq. III.7}) \quad [21]$$

On a tracé C_e/q_e en fonction de C_e qui est représentée dans la **figure III.29**.

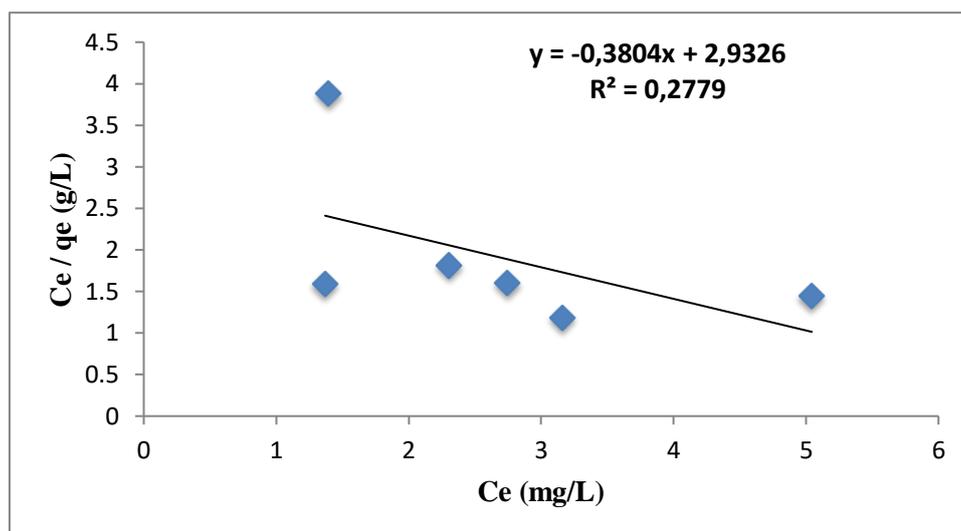


Figure III.29 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de BCB.
 $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0.1 \text{ g}$, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 10 \text{ mn}$.

❖ **Isotherme de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est présenté par l'équation III.8 suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. III. 8}) \quad [21]$$

On a tracé $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ qui est représentée dans la figure III.14.

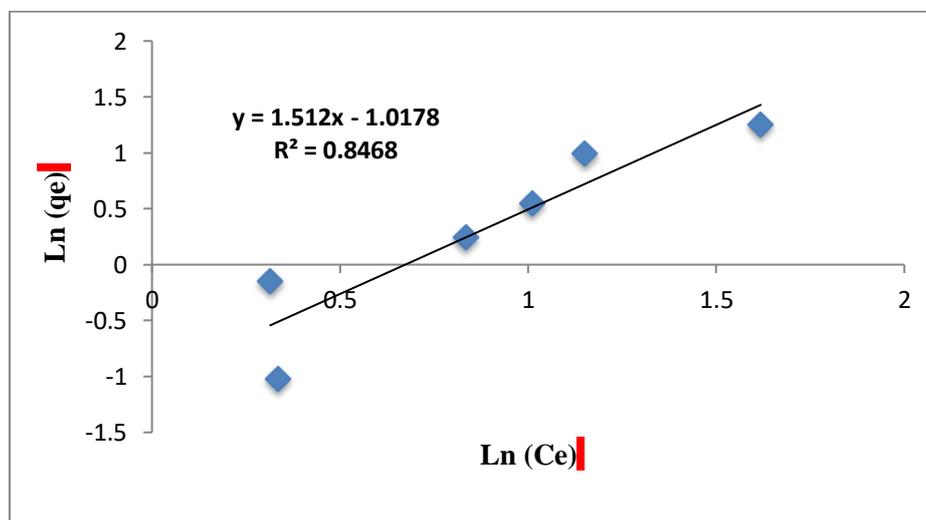


Figure III.30: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de BCB.
 $V = 10 \text{ mL}$, $m = 0,1 \text{ g}$, la vitesse d'agitation = 300 tpm, $t = 10 \text{ mn}$.

On a déterminé graphiquement les constants (K_F , K_L), les coefficients de corrélations R^2 et la capacité de sorption maximale. Et on a résumé tous ces paramètres dans le **tableau III.11**.

Tableau III.11 : Paramètres des isothermes étudiées pour le BCB

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
R ²	K _L (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²	K _F (L/ mg)	1/n
0,2779	-0,1297	-2,6288	0,8468	0,3613	1,512

Les différents paramètres obtenus, montrent que l'isotherme de Freundlich était le mieux adapté aux résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation (R²) égal à 0,8468 comparé à 0,2779 de l'isotherme de Langmuir.

III.3.4. Analyse des résultats de l'extraction du colorant Bleu de crésyl brillant utilisant les plans de DOEHLERT :

L'évolution du rendement d'extraction du colorant BCB par le biosorbant « L'inule visqueuse », a été suivie en utilisant la modélisation par le plan d'expérience de DOEHLERT ce qui a impliqué 23 expériences utilisant les 4 facteurs les plus significatifs sur le rendement d'extraction.

Tableau III.12 : Paramètres examinés et leurs niveaux pour le colorant BCB

Facteurs	Unités	Intervalle
Temps	min	5 à 20
Chitosane	g	0,025 à 0,1
BB	ppm	5 à 40
pH		1 à 9

Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.13 : Résultats expérimentaux pour l'adsorption du BCB par l'inule visqueuse.

N° exp	Temps (mn)	Biosorbant (g)	[BCB] ppm	pH	Rendement d'extraction (%)
1	20	0,062	22,5	5	96,5
2	16,25	0,094	22,5	5	94,3
3	16,25	0,073	36,78	5	91,31
4	16,25	0,073	26,07	8,16	88,95
5	5	0,062	22,5	5	95,59
6	8,75	0,030	22,5	5	88,38
7	8,75	0,051	8,21	5	89,89
8	8,75	0,051	18,92	1,83	89,89
9	16,25	0,030	22,5	5	94,01
10	16,25	0,051	8,21	5	89,89
11	16,25	0,051	18,92	1,83	89,89
12	12,5	0,084	8,21	5	95,8
13	12,5	0,084	18,92	1,83	89,89
14	12,5	0,062	33,21	1,83	89,89
15	8,75	0,094	22,5	5	94,36
16	8,75	0,073	36,78	5	88,72
17	8,75	0,073	26,07	8,16	90,27
18	12,5	0,040	36,78	5	85,66
19	12,5	0,040	26,07	8,16	91,06
20	12,5	0,062	11,78	8,16	90,74
21	12,5	0,062	22,5	5	96,75
22	12,5	0,062	22,5	5	95,78
23	12,5	0,062	22,5	5	95,9

III.3.4.1. Diagramme des coefficients :

Le diagramme des coefficients est obtenu directement à partir des résultats de l'analyse mathématique des résultats d'essais (**figure III.31**) :

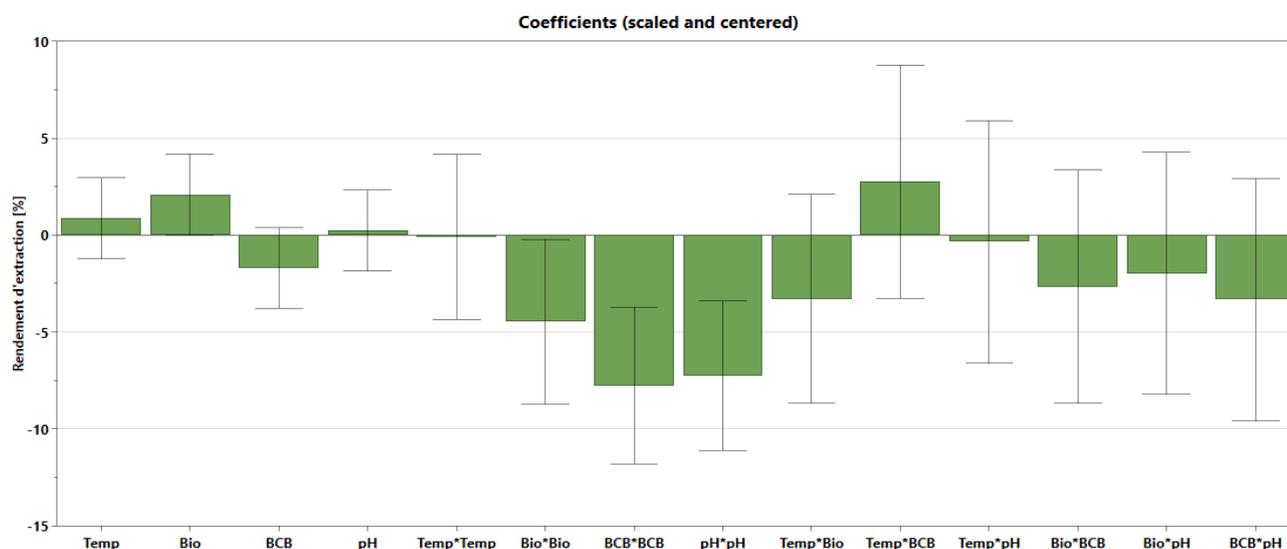


Figure III.31 : Diagramme des coefficients.

Notre modèle mathématique également est constitué de 15 coefficients (**Tableau III.14**).

Tableau III.14 : Les coefficients du modèle.

Rendement d'extraction (%)	Coefficients
Constant	96,1433
Temps	0,866004
Biosorbant	2,10386
BCB	-1,69423
pH	0,230833
Temp*Temp	-0,0983315
Bio*Bio	-4,47498
BCB*BCB	-7,75418
pH*pH	-7,24781
Temp*Bio	-3,28513
Temp*BCB	2,74751
Temp*pH	-0,34469
Bio*BCB	-2,64691
Bio*pH	-1,97359
BCB*pH	-3,32428

➤ **L'effet individuel :**

Il existe 1 effet individuel (X_2) qui est la masse de l'inule visqueuse sur le rendement d'extraction.

➤ **L'effet d'interaction :**

Il est évident qu'il y a de nombreuses interactions importantes et significatives, en particulier (**Bio*Bio ; BCB*BCB ; et pH*pH**). Dans cette étude, on peut affirmer qu'il y a plusieurs interactions non significatives, à savoir (**temps*Bio, temps*temps ; temps*BCB ; Bio*BCB ; Bio*pH ; et BCB*pH**).

III.3.4.2. Le diagramme de surface de réponse :

On peut observer dans le diagramme de surface l'évolution du rendement en fonction des différents facteurs. Les lignes de niveau peuvent être utilisées pour identifier les zones de la surface de réponse où la réponse est maximale ou minimale. Selon l'illustration ci-dessous :

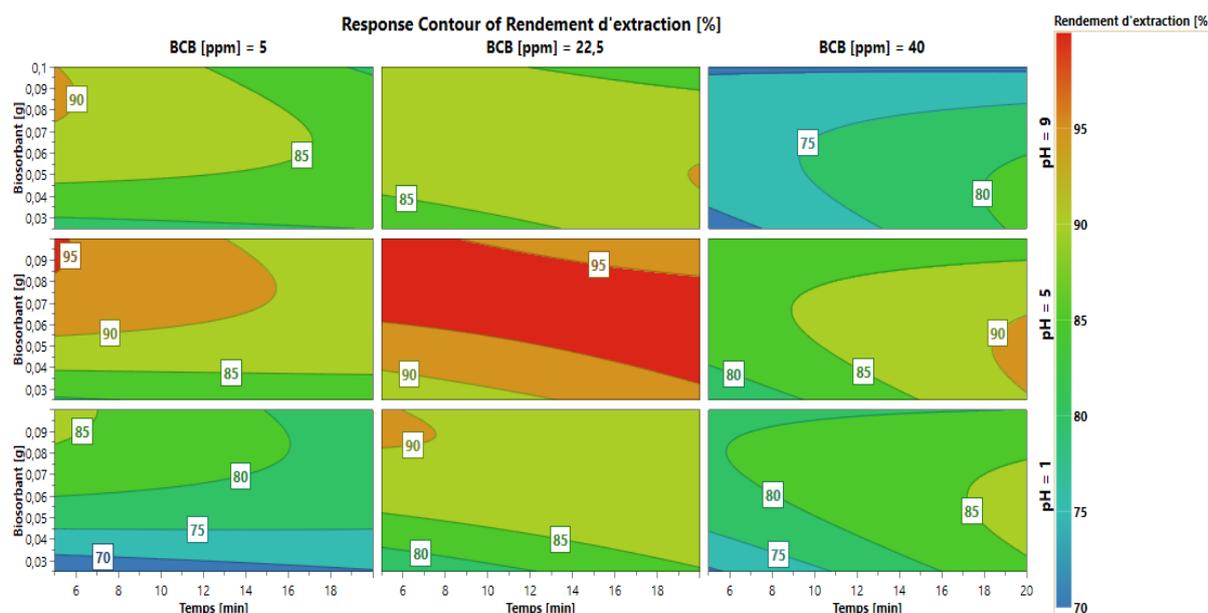


Figure III.32 : Diagramme 4D de surface de réponse.

Dans cette présentation graphique de l'effet d'interaction, on remarque que dans chaque zone rouge, la surface indique une bonne réponse ou la réponse maximale (95%).

III.3.4.3. Analyse de la variance :

Le coefficient de corrélation de notre modèle est de 0,851, ce qui nous a permis de dire que le modèle est valide.

III.3.4.4. Optimisation :

L'optimisation du rendement d'extraction a été réalisée en utilisant l'optimiseur de réponse et la combinaison est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.15: Optimisation du rendement d'extraction de BCB.

Temps (mn)	6,5
Masse de l'inule visqueuse (g)	0,0325
[BCB] (ppm)	8,5
pH	8,2

La combinaison utilisée lors de l'expérience nous a permis d'obtenir un taux d'extraction de 100 %, ce qui correspond au meilleur rendement d'extraction. En contactant la solution de BCB à une concentration initiale de 8,5 ppm, le chitosane avait une masse de 0,0325 g. Le pH initial de la solution était de 8,2 et a été agité pendant 6,5 minutes à une vitesse de 300 tpm à température ambiante.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur l'extraction liquide–solide des colorants industriels (BB et BCB) par les biosorbants (le chitosane et l'inule visqueuse). Les résultats les plus importants pour cette extraction peuvent être résumés à :

❖ L'étude de l'effet de temps d'agitation sur l'extraction du colorant BB a montré que le temps d'équilibre est de 90 mn, tandis que pour le colorant BCB le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 mn.

❖ La cinétique d'adsorption pour les deux colorants suit le modèle cinétique du pseudo- second ordre avec des coefficients de corrélation ($R^2 = 0,9982$ pour BB et $R^2 = 0,9972$ pour BCB).

❖ L'étude de la diffusion pour les deux colorants a montré que la diffusion par réaction chimique est le modèle le plus proche de nos résultats expérimentaux.

❖ Le pH optimal est égal 6,52 pour BB et 9,02 pour BCB.

❖ La masse d'adsorbant optimale dans la solution aqueuse pour les deux colorants est égale 0,1 g.

❖ La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution colorée (pour le BB et BCB) qui montre qu'il existe une grande affinité entre le colorant et le biosorbant.

❖ Les résultats ont montré également que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption du BB sur le chitosane, pour le BCB les résultats obtenus montrent que l'isotherme de Freundlich était le mieux adapté aux résultats expérimentaux.

❖ La méthode de DOELHERT a été employée pour l'optimisation des conditions de l'adsorption des deux colorants sur les biosorbants.

❖ L'étude de la modélisation par le plan d'expérience de DOELHERT a impliqué 23 expériences utilisant les 4 facteurs les plus importants : le temps, la masse de biosorbant, le pH, la concentration initiale, et les résultats mathématiques ont montré que notre modèle mathématique est significatif.

Références Bibliographiques

- [1] Berkane N, « Développement caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution », 2019, Thèse de doctorat en chimie de l'environnement, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- [2] H. B. Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, et R. Mosrati, (2011), « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », journal of water science, 24(3), 209-238.
- [3] Idrissi M., Miyahl Y., Benjellounl Y., Chaouch M., (2016), «Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂», Journal of material and environment science,7, 50-58.
- [4] Rabia BOUDIA, « Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active », 2021, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes - Sidi-BelAbbès.
- [5] Bentahar Y., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », 2016, Thèse Doctorat en Génie des Matériaux et de l'Environnement, Université de NiceSophia – Antipolis, Côte d'Azur.
- [6] Bouanimba N., « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ », 2014, Thèse doctorat en chimie physique et analytique, Université de Constantine 1, Algérie.
- [7] Pradeau J.V., « Les matières colorantes au sein des systèmes techniques et symboliques au Néolithique (VIe et Ve millénaires BCE) dans l'arc liguro-provençal »,2015, Thèse de doctorat en environnement, Université Nice Sophia-Antipolis, Côte d'Azur.
- [8] Belbachir Ihssane, Benamar Makhoukhi, (2016), Journal of the taiwan institute of chemical engineers, Adsorption of bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, Tlemcen university, Algeria, 7.
- [9] Pourreza N., Mirzajani R., Taghizadeh B.M., (2016) « Removal of brilliant cresyl blue from aqueous solutions using modified zirconia nanoparticles as an adsorbent under ultrasonic action», Journal homepage, 57, 28999-29006.
- [10] Trabelsi H., « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse », 2014, Thèse de doctorat en chimie, Université de Monastir, Tunisie.
- [11] Blais J.F., SalvanoE., HammyF., Mercier G., (2002), « Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées

d'incinérateur de déchets municipaux », *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1, 265–273.

[12] Amel KHALFAOUI épouse DERBAL, « Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux Naturels : Application aux peaux d'orange et de banane », 2012, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine.

[13] S.Kadouche, « utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », 2013, Thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou.

[14] N.Benbettaieb , « Influence de traitement de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosane encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisation physico-chimiques et application » , 2015 ,Thèse de doctorat en cotutelle , Université de Bourgogne et l'université de carthage .

[15] S. K Rout, « Physicochemical, Functional and Spectroscopic analysis of crawfish chitin and chitosan as affected by process modification », 2001, Thèse de doctorat, Université de louisiana.

[16] D.Wlodarczyk, « élaboration contrôlée de membranes à base de chitosane pour le traitement de l'eau », 2015, Thèse de doctorat, Université de Mntoellier.

[17] Guignard J.L, et al. (1994), *Abrégé Botanique*, (9^{ème} éd), 204, Edition Masson, Paris.

[18] Baba Aissa F et al. (1999). « Encyclopédie des plantes utiles. (Flore d'Algérie et du Maghreb). Substances végétales d'Afriques, d'Orient et d'Occident », (138), Editions du Edas. Alger.

[19] Zeguerrou R., Guesmia H., et Lahmadi S, (2013). « Recueil des plantes médicinales dans la région des Ziban », 978-993, Edition du Dar El Houda, Algérie.

[20] Bssaibis F., Gmira N., et Meziane K, (2009). « Activité antibactérienne de *Dittrichia viscosa* L. W Greuter », *Microbiol. Ind. San et Environn*, 3 (1), 44-45

[21] Bousnoubra I., « Contribution à l'élimination de colorants (Vert méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO », 2017, Thèse doctorat en chimie analytique, Université de Constantine, Algérie

[22] N. Gherbi, « étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels », 2008, Thèse de doctorat , Université de Constantine- Algérie.

- [23] A. AMARA, « extractions du Samarium (III), Cadmium (II) et Mercure (II). Aspects cinétiques et thermodynamiques. Optimisation des procédés », 2015, Thèse de doctorat chimie analytique et environnement, Université de Tlemcen.
- [24] S. KARAM, A.Bessoudou , « Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt »,2004,Thèse de doctorat , Université de Limoges.
- [25] K. Karima, Gheribi . Z, « Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse » ,2008, Thèse de doctorat , Université de Mentouri Constantine .
- [26] S. Zyneb, « Séparation des ions de lanthane (III) par la technique de point trouble. Optimisation expérimentale et statistique », 2020, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [27] Amara-Rekkab , M.A. Didi ,(2021) , « Adsorption by liquid-solid extraction of mixture nickel (II) and copper (II) from aqueous solutions using chelating resin » , Journal of Materials and Environmental Science, 12(4) ,603-615.

Résumé : La présence des colorants dans les effluents de l'industrie textile présente des risques pour l'environnement, en raison de leur non-biodégradabilité et de leur toxicité. La purification de ces eaux est donc indispensable, avant même leur sortie d'usine, en utilisant des méthodes efficaces afin d'éliminer ces polluants. La technique d'adsorption est à la fois économique et simple à appliquer. Elle est couramment employée dans le traitement des eaux usées industrielles.

Notre travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-solide des polluants organiques tels que le rouge de bemacide et le bleu de bemacide en utilisant la poudre d'ail préparée et la caséine.

Dans cette étude, nous avons démontré l'efficacité et la rapidité du processus d'adsorption en faisant varier certains facteurs expérimentaux (l'effet du temps, la concentration de pH, l'effet de masse et de vitesse d'agitation) sur l'extraction des colorants. Puis, dans la partie résultats et discussions, on a exploité tous les résultats obtenus de ces effets sur le rendement d'extraction sous forme de graphes avec leurs interprétations, dont nous avons constaté que la cinétique d'adsorption des colorants sur la caséine est plus efficace, dont elle peut excéder les 90 % par rapport à l'ail.

Enfin, ce travail a été clôturé par un docking moléculaire qui montre la structure des biosorbants et les interactions entre le complexe ligand et le site actif de la protéine qui se stabilise par certaines liaisons telles que des liaisons hydrogène, des liaisons hydrophobes....

Mots clés : rouge de bemacide, bleu de bemacide, extraction liquide-solide, adsorption.

Abstract : The presence of dyes in textile industry effluents poses risks to the environment due to their non-biodegradability and toxicity. Therefore, it is essential to purify these waters even before they leave the factory, using effective methods to eliminate these pollutants. The adsorption technique is both economical and simple to apply. Industrial wastewater treatment widely uses it.

Our work focuses on the study of liquid-solid extraction of organic pollutants such as bemacid red and bemacid blue using prepared garlic powder and casein used in the laboratory.

In this study, we demonstrated the efficiency and speed of the adsorption process by varying some experimental factors (time, concentration, pH, mass effect, and speed of agitation) on dye extraction. Then, in the results and discussions section, we analyzed all the results obtained on these effects on the extraction yield, presenting them as graphs with their respective interpretations. We discovered that the adsorption kinetics of dyes on casein are more effective than those on garlic, with a potential increase of up to 90%.

Molecular docking was the last step in this project. It shows the structure of the biosorbants and how the ligand complex interacts with the active site of the protein. These interactions are held together by bonds like hydrogen bonds, hydrophobic bonds, and others.

Keywords: red bemacid, blue bemacid, liquid-solid extraction, adsorption.

ملخص: وجود الأصباغ في النفايات السائلة في صناعة النسيج مخاطر على البيئة، بسبب عدم قابليتها للتحلل البيولوجي وسميتها. لذلك فإن تنقية هذه المياه ضرورية، حتى قبل أن تغادر المصنع باستخدام طرق فعالة للقضاء على هذه الملوثات. تقنية الامتزاز اقتصادية وسهلة التطبيق. يستخدم على نطاق واسع في معالجة مياه الصرف الصحي الصناعية.

يركز عملنا على دراسة الاستخراج الصلب السائل للملوثات العضوية مثل الأحمر البيماسيد والأزرق البيماسيد باستخدام مسحوق الثوم الجاهز والكازين المستخدم في المختبر.

في هذه الدراسة، أظهرنا كفاءة وسرعة عملية الامتزاز بتغيير بعض العوامل التجريبية (تأثير الوقت والتركيز ودرجة الحموضة وتأثير الكتلة وسرعة التحريك) على استخراج الصبغة. ثم، في قسم النتائج والمناقشات، استغلنا جميع النتائج التي تم الحصول عليها من هذه العوامل على عائد الاستخراج في شكل رسوم بيانية بتفسيراتها التي وجدنا أن حركية امتزاز الأصباغ على الكازين أكثر فعالية ويمكن أن تتجاوز 90% منها مقارنة بالثوم.

أخيراً، تم إغلاق هذا العمل عن طريق الالتحام الجزيئي الذي يوضح بنية المواد الحيوية والتفاعلات بين مركب الرباط والموقع النشط للبروتين الذي يستقر بواسطة روابط معينة مثل الروابط الهيدروجينية والروابط الكارهة للماء وما إلى ذلك...
الكلمات الرئيسية: أحمر بماسيد، أزرق بماسيد، استخراج سائل صلب، امتزاز.