



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie de L'environnement Mémoire

Présenté pour obtenir LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par : KAMMAR Naima

Intitulé :

***Valorisation d'une biomasse lignocellulosique pour
la fabrication de matériaux adsorbants locale par
pyrolyse à 400°C destiné à l'élimination du Bleu de
méthylène optimisation par le plan de Box-
Behnken et étude de faisabilité entrepreneuriale***

Soutenu le : 04/06/2025

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Établissement
M. A. K. Dilmi	MCA	Président	Univ-BBA
M. H. Karce	MCA	Encadreur	Univ-BBA
M. A. F. Benmakhlouf	MCA	Co-Encadreur	Univ-BBA
M. A.M. Rokbane	MCA	Co-Encadreur	Univ-BBA
M. S. Bahah	MCA	Examineur	Univ-BBA
M. K. Jayze	MCA	Examineur	Univ-BBA

Année universitaire 2025-2026



Remerciement

Louange à Allah, qui m'a permis de mener à bien ce travail et m'a donné la force et la patience pour surmonter les difficultés.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude au Dr. Houssam Karce, pour son encadrement précieux, ses orientations pertinentes et son suivi constant, qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie également le Co-encadrant, le professeur A. Benmakhlouf, pour son soutien, ses conseils avisés et sa contribution efficace à l'aboutissement de ce travail.

Je n'oublie pas d'exprimer ma reconnaissance à l'assistant d'encadrement, le professeur A.M. Rokbane Pour son aide, sa disponibilité et ses conseils tout au long des différentes étapes de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Mme Habiche Farida, pour son soutien et son accompagnement au sein du laboratoire, ainsi que pour toutes les facilités qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement l'ensemble de mes enseignants à l'université, qui ont contribué à ma formation scientifique, et je cite particulièrement :

le professeur A. Dailmi, le professeur A. Hallati, le professeur M. Sakhraoui, la professeure Bannou et Zouaoui, ainsi que le professeur Ayache, pour leurs précieux conseils et leur encadrement. Je remercie enfin tous les enseignants, chacun par son nom et son rang, qui ont contribué de près ou de loin à ma formation et à mon parcours académique.

Enfin, je remercie toute personne ayant participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail



Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)

Louange à Allah, une louange abondante, pure et bénie, et ma réussite n'est due qu'à Allah, Seigneur des mondes.

À moi-même qui s'est dit : j'en suis capable, et même si j'ai hésité, je me suis forcée à continuer...

Le chemin n'a pas été court, ni le rêve proche, ni la route facile, mais j'ai persévéré jusqu'à atteindre mon objectif.

À celui qui a embelli mon nom des plus beaux titres, qui m'a soutenue sans limites et donné sans rien attendre en retour, qui m'a appris que la vie est un combat dont l'arme est le savoir et la connaissance,

Mon premier soutien, mon pilier, ma force et mon refuge après Allah. À ma fierté et mon honneur ... mon père.

À celle dont le paradis se trouve sous ses pieds, qui m'a portée dans son cœur avant ses bras,

Qui a allégé mes épreuves par ses prières, la lumière qui a éclairé mes nuits les plus sombres et le secret de ma réussite... Ma mère.

À une âme pure qui habite mon cœur et ne me quitte jamais, à celle dont les prières m'accompagnaient toujours, et dont la tendresse m'entourait, qu'Allah te fasse miséricorde et t'accorde Son vaste paradis...

Ma chère grand-mère, qu'Allah lui fasse miséricorde.

À mon soutien indéfectible et à la sécurité de mes jours, à ceux grâce à qui j'ai trouvé la force d'avancer,

À la prunelle de mes yeux... Mes frères et sœurs et les enfants de ma sœur bien-aimée.

À tous ceux qui m'ont appris ne serait-ce qu'une lettre, et qui ont contribué à bâtir mon parcours académique,

À tous mes enseignants, du primaire jusqu'à l'université, je vous adresse mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Enfin, je remercie Allah de m'avoir permis d'atteindre cette étape, et je Lui demande de rendre ce travail sincère pour Sa noble face, utile et béni dans l'avenir.

Ô Allah, à Toi la louange jusqu'à ce que Tu sois satisfait, à Toi la louange lorsque Tu es satisfait, et à Toi la louange après la satisfaction.



Table des matières

N	Titre	Page
	Remerciements et Dédicaces	
	Liste des abréviations	
	Liste des tableaux	
	Liste des figures	
INTRODUCTION GÉNÉRALE		
	Introduction générale	01
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE		
PARTIE I : L'EAU, SA POLLUTION ET LES COLORANTS TEXTILES		
I.1	Répartition mondiale des ressources en eau	05
I.2	L'eau en Algérie	08
I.3	Pollution de l'eau	08
I.3.1	Définition de la pollution de l'eau	08
I.3.2	Différentes sources de pollution	09
I.3.3.	Types de polluants dans l'eau	09
I.3.4	Réglementation algérienne (Décret 06-141)	10
I.3.5	Colorants	11
I.3.5.1.	Définition d'un colorants textiles	12
I.3.5.2.	Importance industrielle et problématique des colorants	12
I.3.5.3.	Classification des colorants	13
I.3.5.4	Bleu de méthylène : l'adsorbat modèle de référence	15
I.4.	Traitement des eaux	17
I.4.1	Définition du traitement de l'eau	18
I.4.2	Principaux types de traitement des eaux usées	18
I.4.3.	Méthodes de traitement des effluents colorés	18
PARTIE II : LE MARCHÉ DES ADSORBANTS ET L'OPPORTUNITÉ		
II.1.	Marché mondial du charbon actif	21

II.2.	Situation en Algérie et opportunités de production locale	23
II.3.	Biomasses lignocellulosiques disponibles en Algérie	24
PARTIE III : LE CHARBON ACTIF - SCIENCE ET TECHNOLOGIE		
III.1	Introduction	27
III.2	Définition de charbon actif	27
III.3	Types de charbon actif	27
III.4.	Critères de qualité du charbon actif	28
III.5	Structure d'un charbon actif	28
III.6	Formes du charbon actif	29
III.7.	Propriétés physico-chimiques du charbon actif	30
III.8.	Procédé de fabrication du charbon actif	30
III.8.1	Étape 1 : Prétraitement de la biomasse	30
III.8.2	Étape 2 : Pyrolyse à 400°C - Justification scientifique du choix	31
III.8.3.	Étape 3 : Activation chimique à le H_3PO_4	33
III.8.4	Étape 4 : Lavage et neutralisation	34
III.9	Caractérisation physico-chimique du charbon actif	35
III.10	Revue bibliographique (Élimination du BM par CA/ H_3PO_4)	36
PARTIE IV : PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION		
IV.1	Généralités sur l'adsorption	39
IV.2	Définition de l'adsorption	39
IV.3	Types d'adsorption (Physique vs Chimique	39
IV.4	Facteurs influençant l'adsorption du BM sur CA	40
IV.5	Mécanisme d'adsorption	41
IV.6	Cinétique d'adsorption	42
IV.6.1.	Modèles cinétiques d'adsorption	42
IV.6.2	Critères de sélection du meilleur modèle cinétique	44
IV.7.	Isothermes d'adsorption	45
IV.7.1	Classification des isothermes d'adsorption (Giles, IUPAC)	45

IV.7.2	Capacité d'adsorption	48
IV.7.3	Modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich)	49
IV.8	Paramètres thermodynamiques	51
IV.9	Principaux adsorbants	52
PARTIE V : PLAN DE BOX-BEHNKEN (BBD)		
V.1	Plans des expériences (PEX)	55
V.1.1	Limites de l'approche univariée et intérêt de la RSM	55
V.2	Plan de Box-Behnken — Principe et structure	56
V.3	Modèle polynomial du second ordre	58
V.4	Analyse statistique du modèle BBD	59
V.5	Revue bibliographique — BBD appliqué à l'adsorption du BM	61
PARTIES VI : ÉLÉMENTS DE CRÉATION D'ENTREPRISE EN ALGÉRIE		
VI.1	Contexte de l'entrepreneuriat en Algérie	63
VI.2	Dispositifs institutionnels disponibles	64
CHAPITRE II : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE		
PARTIE I : MATERIELS ET METHODES		
II.1	Présentation et justification de la biomasse précurseur	69
II.2	Matériels et méthodes de fabrication du charbon actif	69
II.3	Analyse de l'adsorption et équipements de laboratoire	71
II.3.4	Application d'adsorption	72
II.3.4.1	Préparation des solutions mère du Bleu de méthylène	72
II.3.4.2	Détermination du $\lambda_{\max}$ du Bleu de méthylène par UV-Visible	72
II.3.4.3	Étalonnage de solution	72
II.3.4.4	Plan de Box-Behnken — Protocole expérimental complet	73
II.3.4.5	Analyse cinétique de l'adsorption du colorant sur le charbon actif	76
II.3.4.6	Analyse Isotherme de l'adsorption du colorant sur le charbon actif	76
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION		
III.1	Application du plan d'expériences	79

III.1.1	Choix des facteurs	79
III.1.2	Modélisation	79
III.1.3	Evaluation de l'adéquation du modèle statistique	81
III.1.4	Justification du modèle et signification des facteurs	82
III.1.5	Diagrammes des effets principaux	84
III.1.6	Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption	85
III.1.7	Graphiques de surfaces et des contours	86
III.1.8	Optimisation des paramètres qui maximise la réponse	88
III.2	Étude de la cinétique d'adsorption et Modélisation	89
III.3	Étude des isothermes d'adsorption et Effet de la température	93
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		
	Conclusion générale	100
	Références Bibliographiques	102
	Résumé	

Liste des abréviations

PME : Petites et Moyennes Entreprises

DZD : Dinar Algérien

PIB : Produit Intérieur Brut

MENA : Région Moyen-Orient et Afrique du Nord (Middle East and North Africa)

BM : Bleu de méthylène (polluant organique cationique utilisé comme modèle)

CA : Charbon actif

H₃PO₄ : Acide phosphorique (agent d'activation chimique)

CAG : Charbon actif en granulés

CAP / PAC : Charbon actif en poudre (Powdered Activated Carbon)

EAC : Charbon actif extrudé (Extruded Activated Carbon)

COV : Composés organiques volatils

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène sur 5 jours

MES : Matières en suspension

HCl : Acide chlorhydrique

NaOH : Hydroxyde de sodium

BBD : Plan de Box-Behnken (Box-Behnken Design), une méthode d'optimisation statistique

RSM : Méthodologie des surfaces de réponse (Response Surface Methodology)

ANOVA : Analyse de la variance (test statistique de validité du modèle)

PEX : Plans des expériences

BET : Méthode Brunauer-Emmett-Teller

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

UV-Visible : Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

C₀ : Concentration initiale du polluant dans la solution (mg/L)

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

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée à un instant t (mg/g)

K₁ : Constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

K₂ : Constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre (g/mg.min)

K_{id} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{0.5})

K_L : Constante d'équilibre du modèle d'isotherme de Langmuir (L/mg)

K_F : Constante de Freundlich indiquant la capacité relative d'adsorption (L/mg)

1/n : Facteur d'hétérogénéité ou intensité d'adsorption du modèle de Freundlich.

pH : Potentiel hydrogène : mesure l'acidité ou la basicité de la solution d'adsorption.

V : Volume de la solution traitée (L)

M : Masse du matériau adsorbant ou support (g)

R² : Coefficient de détermination (mesure de la qualité de l'ajustement statistique)

ΔG° : Variation de l'énergie libre de Gibbs standard (indique la spontanéité)

ΔH° : Variation de l'enthalpie d'adsorption

ΔS° : Variation de l'entropie d'adsorption (mesure du désordre du système)

ANSEJ : Agence Nationale de Soutien à l'Emploi de Jeunes

ANGEM : Agence Nationale pour la Gestion du Microcrédit

CNAC : Caisse Nationale d'Assurance Chômage

ANDI : Agence Nationale de Développement de l'Investissement

ANVREDET : Agence Nationale de Valorisation des Résultats de la Recherche et du Développement technologique

SBET : Surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (m²/g)

Liste des tableaux

Tableau 1: Les types de polluants dans l'eau.	10
Tableau 2: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels	11
Tableau 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes	12
Tableau 4: Propriétés de Bleu de méthylène (BM).....	16
Tableau 5: : Synthèse des méthodes de traitement des effluents textiles colorés.....	19
Tableau 6: Biomasse lignocellulosique : disponibilité et répartition par type et par région.	25
Tableau 7: Principaux critères de qualité du charbon actif et leur importance	28
Tableau 8: Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC.	29
Tableau 9: Coûts moyens de production par type de pyrolyse	33
Tableau 10: Revue bibliographique ciblée-CA/H ₃ PO ₄ pour l'élimination du BM	36
Tableau 11: Types d'adsorption avec les caractéristiques	40
Tableau 12: Principaux modèles isothermes de formes linéaires et non linéaires.....	50
Tableau 13: Plan de Box–Behnken à trois facteurs	Error! Bookmark not defined.
Tableau 14 : Revue bibliographique — BBD appliqué à l'adsorption du BM	60
Tableau 15: niveaux expérimentaux du plan Box–Behnken	73
Tableau 16: Plan d'expériences Box–Behnken (variables codées et réelles).	Error! Bookmark not defined.
Tableau 17: Facteurs choisis pour l'expérience.....	78
Tableau 18: Essais et réponses du plan box-Behnken.....	79
Tableau 19: ANOVA pour validation du modèle	82
Tableau 20: paramètre d'optimisation.....	87
Tableau 21: Paramètres des modèles cinétiques.	91
Tableau 22: Paramètres des modèles isothermes.....	96

Liset des figures

Figure 1 : Niveaux de dépendance par rapport aux ressources en eau	6
Figure 2 : Disponibilité en eau douce par bassin : 1995 et 2025	7
Figure 3 : Stockage des eaux souterraines et les Principaux bassins fluviaux de l'Algérie	8
Figure 4 : Exemple des colorants naturels.	14
Figure 5 : Structure du Nitro et nitroso.....	14
Figure 6 : Structure du rouge Congo.	15
Figure 7: Structure du Vert malachite.	15
Figure 8: Structure du Bleu de méthylène	16
Figure 9 : l'évolution du prix du charbon actif par région, ainsi que les perspectives	21
Figure 10: le diagramme circulaire représentant la répartition du marché du charbon actif selon les régions (2025)	22
Figure 11 : Taux de croissance du marché algérien du charbon actif	24
Figure 12: Répartition des ressources de biomasse en Algérie.	25
Figure 13: Structure d'un charbon actif.....	29
Figure 14: Procédé de fabrication du charbon actif.	35
Figure 15: Le phénomène d'adsorption	39
Figure 16 : Facteurs influençant l'adsorption.....	41
Figure 17: Le mécanisme d'adsorption.	42
Figure 18: Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.	47
Figure 19: Classification des isothermes d'après Giles et al.	48
Figure 20: Le domaine de variation du facteur.	55
Figure 21: Plan de Box–Behnken à trois facteurs.....	57
Figure 22: Évolution du nombre de PME en Algérie.....	62
Figure 23: Répartition des PME par secteurs d'activité en Algérie 2016	63
Figure 24 : Biomasse lignocellulosique de la paille de blé	68
Figure 25: Étuve, Broyeur à boulets et Four d'incinération.	68
Figure 26: Broyage de la biomasse jusqu'à une granulométrie de 200 μm	69
Figure 27 : Équipements de laboratoire utilisés.....	70
Figure 28: Courbe d'étalonnage.	72
Figure 29 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions.....	80
Figure 30: Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite	81
Figure 31: Diagramme de dispersion des résidus	81
Figure 32: Diagramme de dispersion des résidus	82

Figure 33 : Diagramme des effets principaux pour la quantité de matière adsorbée	83
Figure 34: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption	84
Figure 35: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption.....	86
Figure 36: Optimisation de Q_e	87
Figure 37: Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	88
Figure 38: Modèle cinétique du pseudo- premier ordre	89
Figure 39 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	90
Figure 40: La variation de la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e à différentes températures (25°C, 35°C et 45°C).....	94
Figure 41: Linéarisation du modèle de Langmuir pour différentes températures.....	95
Figure 42: Linéarisation du modèle de Freundlich pour différentes températures.....	95

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

L'eau constitue une ressource essentielle à la vie et au développement socio-économique. Cependant, l'essor industriel rapide a entraîné une aggravation de la pollution des ressources hydriques, ce qui en fait aujourd'hui l'un des principaux défis environnementaux à l'échelle mondiale. L'Algérie fait partie des pays en voie d'industrialisation, avec une croissance notable dans plusieurs secteurs tels que le textile, l'agroalimentaire et l'industrie chimique. Ces activités génèrent d'importantes quantités d'effluents liquides chargés en divers polluants, notamment des colorants, des métaux lourds et des composés organiques, souvent rejetés dans l'environnement sans traitement adéquat.[1]

Parmi ces polluants, les colorants synthétiques occupent une place importante en raison de leur forte stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité. Le Bleu de méthylène, largement utilisé dans les industries textiles et chimiques, est considéré comme un polluant modèle fréquemment employé dans les études de traitement des eaux. Sa présence dans les milieux aquatiques peut réduire la pénétration de la lumière, perturber les processus biologiques et provoquer des effets toxiques sur les organismes vivants [2]

Face à cette problématique environnementale, plusieurs techniques de traitement des eaux usées ont été développées, telles que la coagulation-floculation, l'oxydation chimique, les procédés membranaires et les traitements biologiques. Toutefois, parmi ces méthodes, l'adsorption apparaît comme l'une des techniques les plus efficaces et les plus économiques grâce à sa simplicité de mise en œuvre, son rendement élevé et sa capacité à éliminer différents types de polluants même à faibles concentrations[3]

Dans cette perspective, l'utilisation de biomasses lignocellulosiques comme matières premières pour la production de matériaux adsorbants suscite un intérêt croissant. Ces biomasses, composées principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, sont abondantes, renouvelables et disponibles à faible coût. Leur valorisation permet non seulement de réduire les déchets agricoles ou végétaux, mais également de produire des matériaux à forte valeur ajoutée dans une démarche de développement durable et d'économie circulaire[4]

Parmi les différentes méthodes de valorisation thermique, la pyrolyse constitue une technique efficace pour transformer la biomasse en matériau carboné possédant des propriétés adsorbantes intéressantes. Réalisée à 400 °C, cette opération favorise la formation d'une structure poreuse et d'une surface active capable de fixer les molécules polluantes présentes dans l'eau [5]

Afin d'optimiser les performances du procédé d'adsorption, l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée, notamment la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant et le pH du milieu. L'optimisation des conditions opératoires a été réalisée à l'aide de la

méthodologie des plans d'expériences de type Box–Behnken, une approche statistique reconnue pour son efficacité dans la modélisation et l'optimisation des procédés [6]

Par ailleurs, une étude cinétique et des isothermes d'adsorption ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le Bleu de méthylène et la surface du matériau adsorbant élaboré.[7]

Enfin, au-delà de l'aspect scientifique, ce travail s'inscrit également dans une perspective de valorisation économique et entrepreneuriale, en explorant la faisabilité d'une production locale de matériaux adsorbants destinés au traitement des eaux usées industrielles.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux par les colorants, les biomasses lignocellulosiques ainsi que les principales techniques de traitement, avec un intérêt particulier porté au procédé d'adsorption.
- Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, le protocole expérimental adopté, les méthodes de préparation du matériau adsorbant ainsi que les principes de la méthodologie des plans d'expériences Box–Behnken.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus à travers les études d'adsorption, de cinétique, d'isothermes et d'optimisation statistique.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives futures liées au développement et à la valorisation de ce matériau adsorbant.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I :

***L'EAU, SA POLLUTION ET
LES COLORANTS TEXTILES***

Introduction :

L'eau est un élément essentiel et indispensable à la vie de tous les êtres vivants, car elle intervient dans de nombreux processus biologiques nécessaires à la survie et à la croissance. Son rôle ne se limite pas seulement au domaine biologique, mais s'étend également à plusieurs secteurs de la vie humaine, notamment le domaine industriel, où elle est utilisée dans la production de divers produits alimentaires, dans les opérations de refroidissement et de nettoyage au sein des usines, ainsi que dans la production d'énergie et le fonctionnement de nombreuses machines. L'eau est aussi indispensable dans l'agriculture, car elle constitue la base de l'irrigation et de la production des cultures, ainsi que dans la vie quotidienne à travers les usages domestiques. Ainsi, l'eau est considérée comme une ressource vitale et un pilier fondamental du développement et de la stabilité dans différents secteurs.

I.1. Répartition mondiale des ressources en eau :

L'eau est un élément essentiel à la survie de l'humanité, et de nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre cette ressource vitale. Ces recherches montrent qu'environ 97 % à 97,5 % de l'eau sur Terre est de l'eau salée, présente dans les mers et les océans, ce qui la rend impropre à la consommation humaine ainsi qu'aux usages domestiques, industriels et agricoles.

L'eau douce ne représente quant à elle que 2,5 % à 3 % du volume total de l'eau, dont la majorité n'est pas directement accessible, puisqu'environ 2,1 % est stockée dans les glaciers et les neiges permanentes, tandis qu'une grande partie restante se trouve sous forme d'eaux souterraines. Ainsi, les eaux douces de surface directement utilisables (rivières et lacs) ne représentent que moins de 1 % de l'eau douce totale, soit environ 0,028 % de l'ensemble des eaux de la Terre [8].

Malgré cette rareté, l'eau circule en permanence dans la nature grâce au cycle de l'eau, où elle s'évapore sous l'effet de la chaleur du soleil, se condense pour former les nuages, puis retombe sous forme de précipitations (pluie ou neige). Une partie de cette eau ruisselle vers les rivières et les lacs, tandis qu'une autre s'infiltre dans le sol pour alimenter les nappes souterraines, avant de rejoindre à nouveau les océans, où le cycle recommence.

De plus, cette quantité limitée d'eau douce est répartie de manière très inégale à travers le monde, ce qui en fait une ressource stratégique majeure et un enjeu géopolitique important, donnant parfois lieu à des tensions liées à l'accès à l'eau, appelées « guerres de l'eau ». On peut distinguer trois niveaux de répartition des ressources en eau :

- 1er niveau : pénurie hydrique

Les ressources sont inférieures à 1000 m³ par habitant et par an. Les pays arabes sont concernés par cette pénurie. L'Égypte et la Libye sont dans une situation extrême avec moins de 500 m³ par habitant et par an.

- 2e niveau : stress hydrique

Les ressources sont comprises entre 1000 et 1500 m³ par habitant et par an.

- 3e niveau : vulnérabilité hydrique

Les ressources sont comprises entre 1500 et 2500 m³ par habitant et par an.

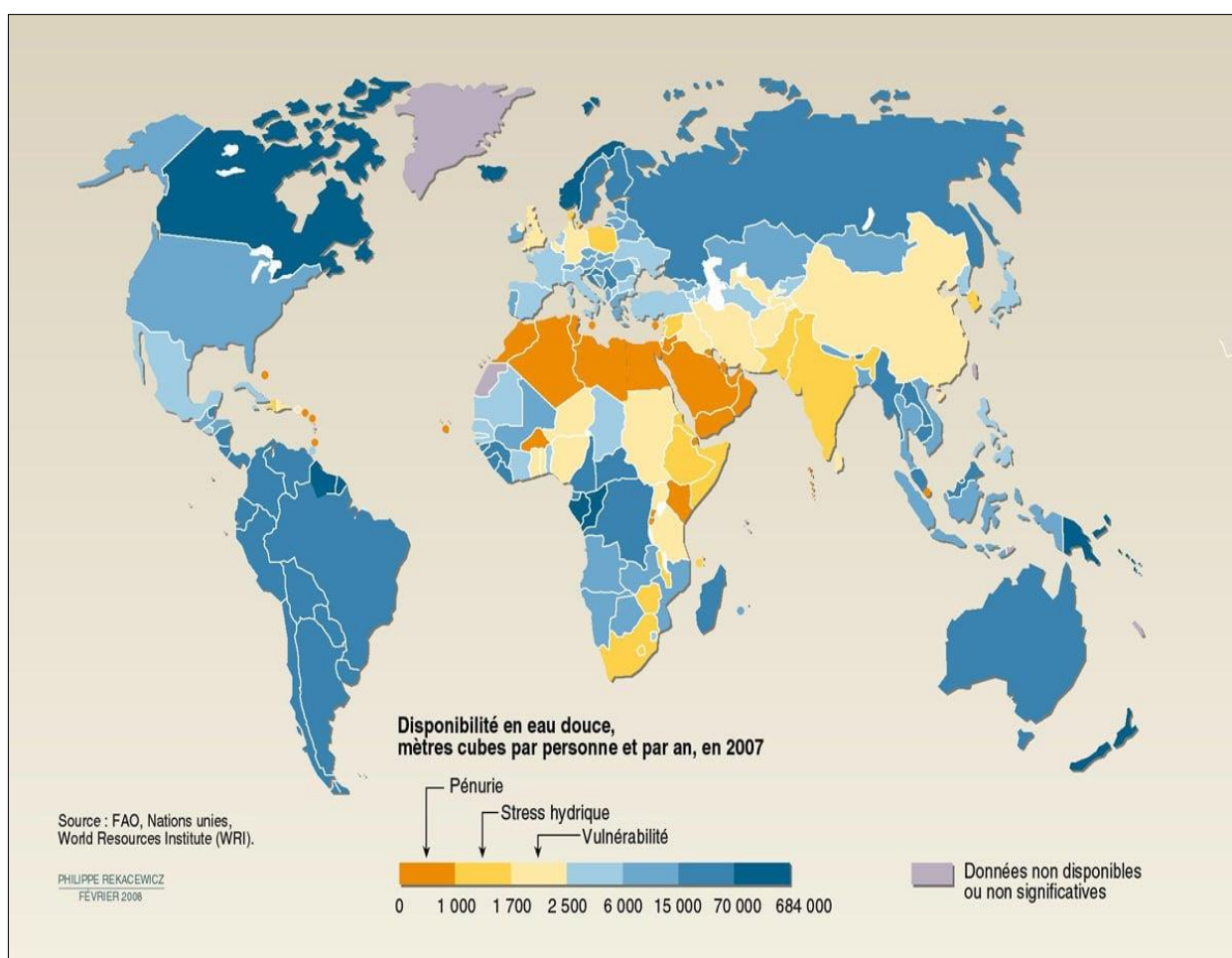


Figure 1 : Niveaux de dépendance par rapport aux ressources en eau [8]

Actuellement, plus de 1,4 milliard de personnes souffrent d'un manque d'accès à l'eau potable (moins de 1000 m³ par habitant et par an), tandis qu'une grande partie de la population mondiale ne dispose pas de systèmes d'assainissement adéquats. Cela montre que l'eau douce est une ressource rare qui doit être protégée contre la pollution et les substances toxiques pouvant nuire à la santé humaine et aux écosystèmes.

Ainsi, cette ressource vitale nécessite une gestion rationnelle et durable, ainsi que des techniques de traitement efficaces, afin de réduire la pollution et d’assurer sa disponibilité pour les générations futures [8].

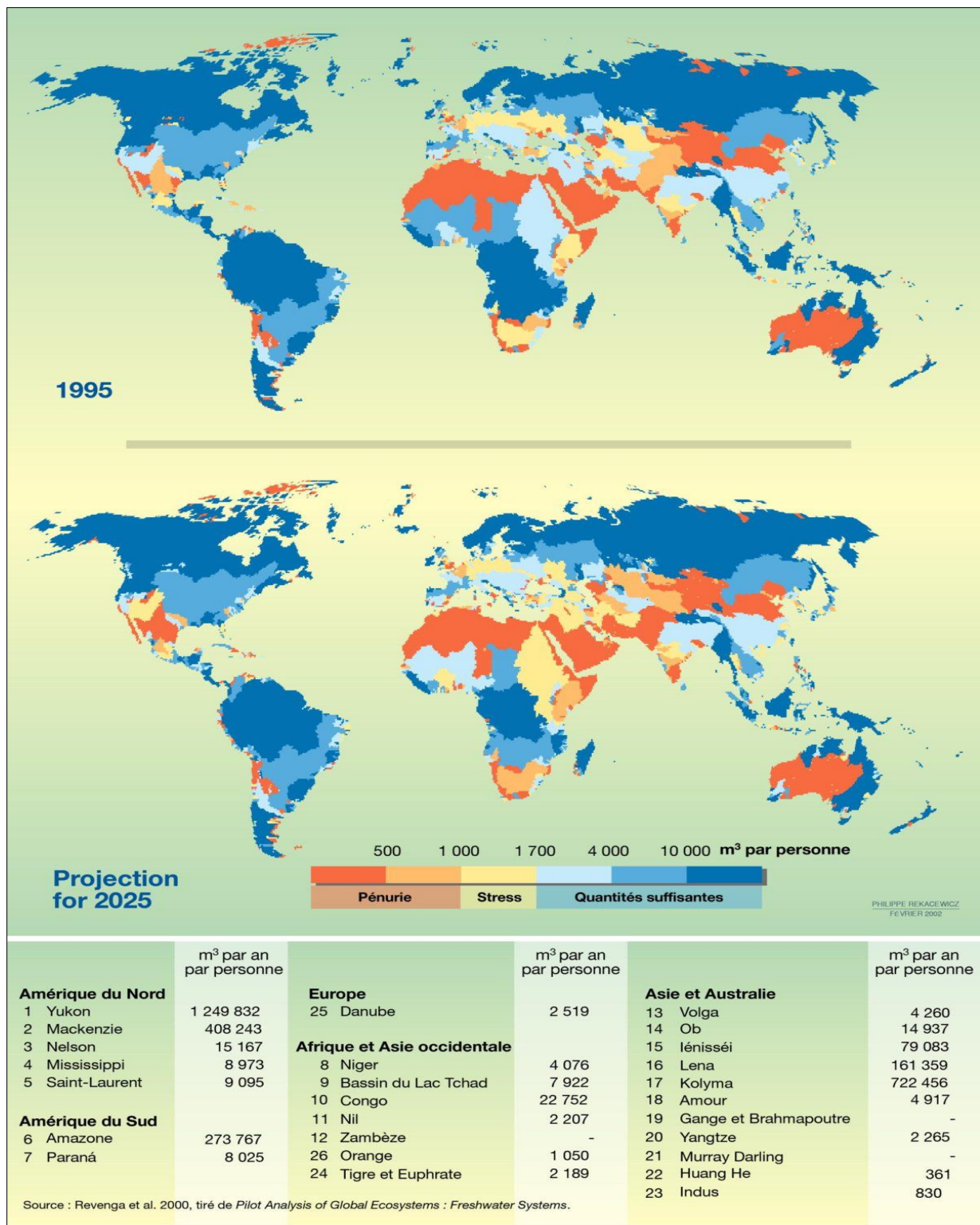


Figure 2 : Disponibilité en eau douce par bassin : 1995 et 2025 [8]

I. 2. L'eau en Algérie :

L'Algérie est un des pays du Nord du bassin méditerranéen qui souffre de la pénurie d'eau. Les écoulements en eau y sont caractérisés par une irrégularité saisonnière et interannuelle importante et par une violence et une rapidité des crues [9].

En Algérie, les ressources en eau sont réparties comme Suit :

- 100 milliards de m³ de précipitations totales dans le nord de l'Algérie, dont 85 % s'évapore et 15 % constitue l'écoulement superficiel.
- 12,4 milliards de m³ d'écoulement superficiels.
- 1,8 milliard de m³ d'eaux souterraines mobilisables dans le nord et sont exploités à près de 90 %.
- 6 milliards de m³ mobilisables en tenant compte des sites favorables techniquement (Hydrologie, topographie, géologie, etc.).
- 4,8 milliards de m³ mobilisables actuellement.
- 2 milliards de m³ mobilisés pour une centaine de barrages.
- 29 barrages en construction actuellement.

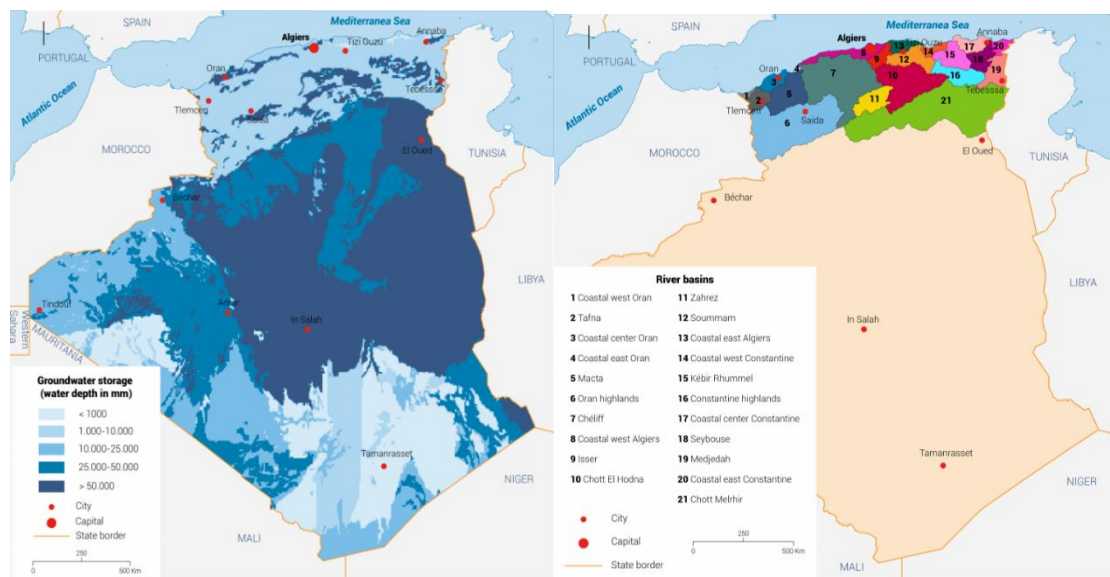


Figure 3 : Stockage des eaux souterraines et les Principaux bassins fluviaux de l'Algérie [10].

I.3. Pollution de l'eau :

I.3.1. Définition de la pollution de l'eau :

La pollution est définie comme « la dégradation de l'environnement due à l'introduction d'un polluant », lequel peut être une substance chimique, biologique ou une forme d'énergie. Un polluant est toute matière artificielle diffusée dans l'environnement et susceptible d'avoir un impact négatif,

que ce soit au niveau écologique, sanitaire ou économique [11]. Cette définition peut être élargie pour inclure les modifications de l'environnement résultant de la présence d'impuretés solides, liquides ou gazeuses, entraînant des effets directs ou indirects qui altèrent la composition physique et chimique [12].

I.3.2. Différentes sources de pollution :

Les sources de pollution de l'eau sont multiples et résultent principalement des différentes activités humaines. Elles constituent un facteur majeur de dégradation de la qualité des ressources en eau. Ces sources peuvent être classées en plusieurs catégories, notamment [13] :

- a) Pollution urbaine (domestique) :** Issue des eaux usées ménagères.
- b) Pollution agricole :** Due à l'utilisation des engrais et des pesticides.
- c) Pollution industrielle :** Générée par les rejets des activités industrielles lors de la transformation des Matières premières (Industrie agroalimentaire, Papeteries, Industrie textile).

I.3.3. Types de polluants dans l'eau :

L'eau peut être contaminée par différents types de polluants provenant de diverses sources. Ces polluants se distinguent par leur nature et leurs effets sur la qualité de l'eau, ce qui permet de les classer en plusieurs catégories principales, parmi lesquelles on cite les suivantes [14] :

Tableau 1: Les types de polluants dans l'eau [14].

Type de pollution	Description	Exemples de polluants
Pollution organique	Présence de matières organiques et de micro-organismes pathogènes	Bactéries, virus, phénols, hydrocarbures, tensioactifs, pesticides
Pollution biologique	Contamination par des micro-organismes d'origine fécale	Bactéries, virus, parasites
Pollution thermique	Modification de la température de l'eau	Rejets d'eaux chaudes industrielles ou urbaines
Pollution inorganique	Présence de substances minérales ou non organiques	Métaux lourds (Pb, Hg, Cd, As), nitrates, phosphates, sulfates, gaz (SO ₂ , NO ₂ , CO)
Pollution industrielle	Rejets issus des activités industrielles	Matières organiques, solvants, métaux lourds, hydrocarbures, composés azotés et phosphorés
Pollution chimique	Présence de substances chimiques diverses	Nitrates, phosphates, médicaments, produits ménagers, acides, peintures, hydrocarbures

I.3.4. Réglementation algérienne :

Le décret exécutif 06-141 du 19 avril 2006 fixe les limites pour les rejets d'eaux usées (Art. 6. Au titre de l'autocontrôle et de l'autosurveillance les exploitants d'installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats des analyses qu'ils effectuent selon des modalités fixées par arrêté du ministre chargé de l'environnement et, le cas échéant, du ministre chargé du secteur concerné. Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par la réglementation en vigueur), Ce décret vise à protéger le milieu aquatique en Algérie à travers :

La fixation des limites maximales de polluants dans les eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel, L'obligation pour les installations industrielles de traiter leurs eaux usées avant le rejet, La mise en place de normes uniformes de contrôle de la qualité des eaux usées, Il vise également à protéger :

La santé publique, Les ressources en eau, Les écosystèmes aquatiques [15].

Tableau 2: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [15].

N°	Paramètres	Unite	Valeurs limites	Tolérances Aux Valeurs Limites Anciennes Installations
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chloré	"	5	7

Ce décret impose aussi : Un contrôle périodique des analyses, Le respect des conditions de rejet selon le type d'activité industrielle, L'application de sanctions ou de pénalités en cas de dépassement des limites fixées.

I.3.5. Colorants :

Un colorant est une substance chimique, naturelle ou synthétique, capable de donner une couleur à un support tel que le textile, le papier ou les aliments, en se fixant de manière durable sur celui-ci. Ces substances se caractérisent par leur capacité à absorber des longueurs d'onde spécifiques de la lumière dans le spectre visible, compris entre 380 et 750 nm, La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, qu'elle soit réfléchiée, transmise ou diffusée par un corps, est due à une absorption sélective de l'énergie lumineuse par des groupes d'atomes spécifiques appelés chromophores, La modification de la coloration est induite par les doublets libres de l'auxochromes qui, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Les groupes chromophores et auxochromes les plus importants sont classés par intensité décroissante dans le tableau (Tableau 3) [16].

Tableau 3: Principaux groupes chromophores et auxochromes [12]

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Carbonyle (>C=O)	Amine secondaire (-NHR)
Nitro (-NO ₂)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Nitroso (-N=O)	Hydroxy (-OH)
Thiocarbonyle (>C=S)	Alkoxy (-OR)
Vinyl (-CH=CH-)	Donneur d'électrons (-Cl)

I.3.5.1. Définition d'un colorants textiles :

Les colorants textiles sont des substances chimiques naturelles ou synthétiques utilisées pour teindre les fibres textiles (coton, laine, polyester, etc.) en se fixant de manière durable par des interactions physiques ou chimiques, leur conférant ainsi une couleur stable résistante au lavage, à la lumière et aux agents chimique [17].

I.3.5.2. Importance industrielle et problématique environnementale des colorants :

Les colorants jouent un rôle très important dans plusieurs secteurs industriels, mais leur utilisation pose également de sérieux problèmes environnementaux [18] :

a) Importance industrielle :

Les colorants sont largement utilisés dans différentes industries, notamment :

- Industrie textile : c'est le principal domaine d'utilisation (coton, laine, polyester). Les colorants permettent de donner des couleurs variées et durables aux tissus.
- Industrie agroalimentaire : utilisés pour améliorer l'apparence des aliments et les rendre plus attractifs.
- Industrie pharmaceutique : utilisés dans les médicaments pour faciliter leur identification.
- Industrie cosmétique : présents dans les produits de beauté (rouges à lèvres, shampoings, crèmes).
- Industrie du papier et du cuir : pour la coloration et la finition des produits.

b) Problématique environnementale :

Les colorants contribuent à la pollution des eaux en réduisant la pénétration de la lumière, ce qui perturbe la photosynthèse des organismes aquatiques comme les algues. De plus, plusieurs colorants sont difficilement biodégradables et persistent dans l'environnement, ce qui peut entraîner une diminution de l'oxygène dissous dans l'eau et affecter la vie aquatique.

I.3.5.3. Classification des colorants :

On peut classer les colorants de plusieurs façons selon leur nature chimique, leur mode d'application ou leur origine. Parmi les classifications les plus utilisées en chimie appliquée, on distingue [19] :

a) Selon l'origine (Origine) :

- **Colorants naturels** : extraits de plantes, d'animaux ou de minéraux (exemple : Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, une plante de la famille des légumineuses. Le rouge provient de la racine de garance. Le jaune est extrait du safran).



Figure 4 : Exemple des colorants naturels [19].

- Colorants synthétiques : obtenus par synthèse chimique en laboratoire ou dans l'industrie, ils sont les plus utilisés aujourd'hui en raison de leur stabilité et de leur forte intensité colorante.

b) Selon la structure chimique (Structure chimique) :

- Azoïques : contiennent le groupement $-N=N-$ et représentent la classe la plus répandue industriellement.
- Anthraquinoniques : caractérisés par des couleurs vives et une bonne stabilité.
- Indigoïdes : comme le colorant indigo.
- Nitro et nitroso : contiennent des groupes nitro ou nitroso.

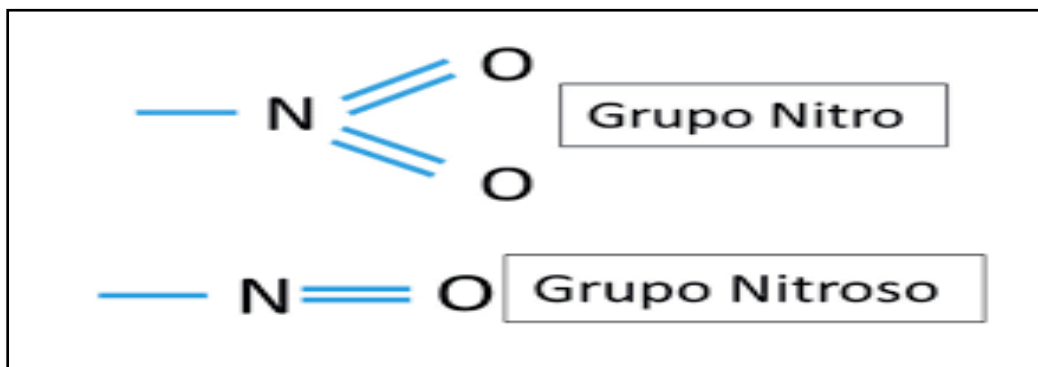


Figure 5 : Structure du Nitro et nitroso [12].

c) Selon le mode d'application (Mode d'application) :

- Colorants directs : se fixent directement sur les fibres sans intermédiaire.
- Colorants réactifs : forment des liaisons chimiques avec les fibres (notamment le coton).

- Colorants acides (anioniques) : c'est-à-dire qu'ils portent une charge négative en solution aqueuse. Ils contiennent généralement des groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) qui assurent leur solubilité dans l'eau. Ces colorants se fixent principalement par liaisons électrostatiques sur les fibres portant des charges positive. (Exemple : Rouge Congo, Orange de méthyle, Blue patente V).

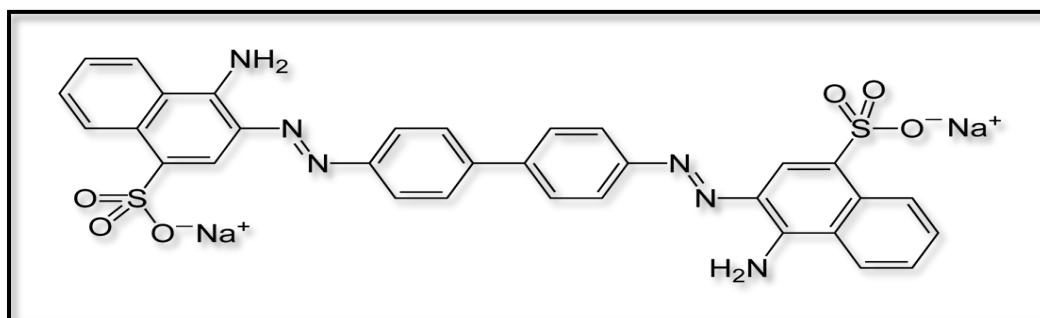


Figure 6 : Structure du rouge Congo.

- Colorants basiques (cationiques) : donnent des couleurs intenses, surtout pour les fibres synthétiques, c'est-à-dire qu'ils portent une charge positive. Ils sont connus pour donner des couleurs très intenses et brillantes. Ils se fixent sur des supports contenant des charges négatives. (Exemple : Bleu de méthylène ; Vert malachite ; Rouge basique 9).

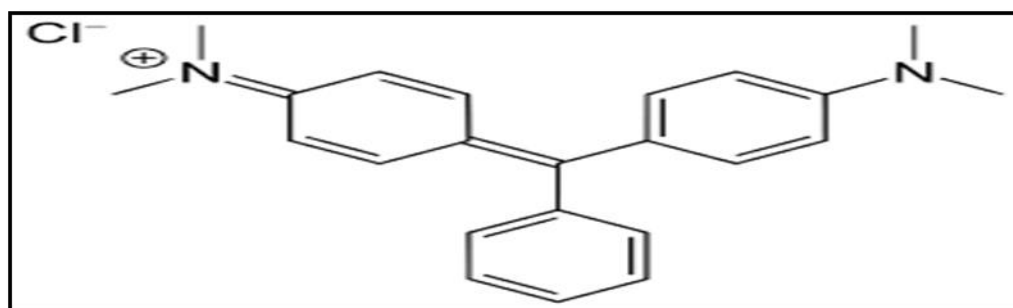


Figure 7: Structure du Vert malachite [19].

- Colorants de cuve (vat dyes) : nécessitent une réduction puis une oxydation pour leur fixation (comme l'indigo).

I.3.5.4. Bleu de méthylène : l'adsorbat modèle de référence :

a) Structure et propriétés physicochimiques :

Le bleu de méthylène est une substance solide, et ses solutions aqueuses sont de couleur bleu foncé. Il est utilisé comme colorant en bactériologie, comme indicateur mixte, comme colorant,

comme agent redox (oxyde/réduction), ainsi que comme agent de ciblage dans l'étude des mélanomes [20].

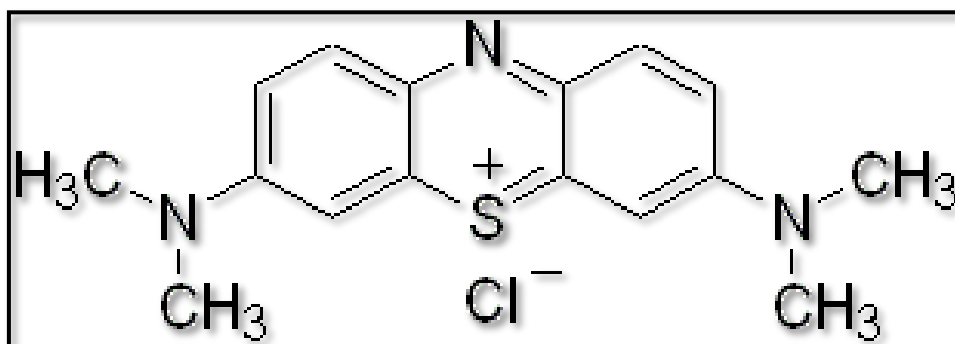


Figure 8: Structure du Bleu de méthylène [21].

Le tableau (4) présentant les principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (BM) :

Tableau 4: Propriétés de Bleu de méthylène (BM) [21].

Propriété	Valeur / information
Nom courant	Bleu de méthylène
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium, Basic Blue 9
Numéro CAS	61-73-4
Numéro EINECOS	200-515-2
Index de couleur	C.I. 52015
Formule chimique	$C_{16}H_{18}Cl N_3S$
Poids moléculaire	319.85 g/mol
λ max (absorption)	Environ 664-668 nm
Température de décomposition	> 100 °C (se décompose)
Pression de vapeur	Négligeable à température ambiante
Solubilité	Très soluble dans l'eau ; soluble dans l'éthanol

b) Pourquoi le BM est la molécule modèle universelle :

Le bleu de méthylène (BM) est largement utilisé comme molécule modèle en adsorption pour plusieurs raisons scientifiques et pratiques :

- Il est facile à détecter et à quantifier par spectrophotométrie UV-Visible, ce qui permet un suivi précis des expériences.
- Sa structure chimique stable garantit la reproductibilité des résultats.
- C'est un colorant cationique représentatif des polluants organiques présents dans les eaux industrielles.
- Il possède une bonne solubilité dans l'eau, ce qui facilite son utilisation en phase aqueuse.
- Il interagit efficacement avec différents matériaux adsorbants (charbons actifs, argiles, biosorbants), permettant de comparer leurs performances.
- Il est peu coûteux et facilement disponible, ce qui en fait un standard en laboratoire.
- Il est largement étudié dans la littérature scientifique, ce qui facilite la comparaison entre les travaux de recherche [22].

c) Toxicité du bleu de méthylène :

✓ Effets sur la santé humaine

Le bleu de méthylène est utilisé en médecine, mais peut provoquer des effets indésirables en cas de surdosage ou de mauvaise utilisation, notamment [23] :

- Troubles sanguins tels que la méthémoglobinémie et l'hémolyse des globules rouges
- Symptômes neurologiques : vertiges, confusion, céphalées
- Troubles respiratoires : dyspnée et augmentation de la fréquence cardiaque
- Hypertension et douleurs thoraciques
- Réactions graves comme le syndrome sérotoninergique en cas d'interactions médicamenteuses
- Toxicité importante chez les nouveau-nés et les femmes enceintes (anémie, cyanose, effets tératogènes possibles)

✓ Effets sur l'environnement

Bien que son potentiel de bioconcentration soit faible, le bleu de méthylène peut avoir des impacts environnementaux lorsqu'il est rejeté dans les eaux ou les sols :

- Pollution des eaux par les rejets industriels contenant des colorants
- Toxicité pour les organismes aquatiques à fortes concentrations
- Forte adsorption dans les sols, entraînant une faible mobilité

- Faible volatilisation dans l'air et les milieux aquatiques
- Possibilité de dégradation partielle ou d'absorption par certaines plantes aquatiques
- Perturbation potentielle des micro-organismes et des équilibres écologiques aquatiques

I.4. Traitement des eaux :

Introduction :

Quand l'être humain emploie l'eau, il ne fait pas que l'utiliser, mais il en rejette une part dans le milieu naturel. Ceci est ce que l'on nomme l'eau résiduaire. Cette eau résiduaire peut contenir divers contaminants. On a donc dans un premier temps amorcé son épuration pour des motifs de salubrité. Les premières canalisations d'évacuation des eaux usées datent de l'Antiquité. Au XIX^e siècle les premiers dispositifs d'assainissement de ces eaux sont apparus, les premiers buts étaient alors sanitaires, d'hygiène et l'augmentation du bien-être. La prise de conscience écologiste des années 70-80 a permis de considérer la répercussion environnementale des eaux usées : il a fallu alors supprimer de multiples agents polluants chimiques, dont certains étaient encore ignorés. Néanmoins, beaucoup d'avancées restent encore à accomplir. Les procédés d'épuration sont en perpétuelle mutation afin de répondre de façon précise à la situation dans laquelle les usines d'épuration s'intègrent [24].

I.4.1. Définition du traitement de l'eau :

Le traitement des eaux usées est un ensemble de procédés physiques, chimiques et biologiques visant à éliminer ou à réduire les polluants organiques et minéraux ainsi que les micro-organismes présents dans les eaux usées, avant leur rejet dans le milieu naturel ou leur réutilisation de manière sûre [25].

I.4.2. Principaux types de traitement des eaux usées :

a) Traitement physique :

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous.

b) Traitement chimique :

Le traitement chimique repose sur l'ajout de substances chimiques afin de modifier ou d'éliminer les polluants, et il est utilisé notamment lorsque les concentrations de polluants sont relativement faibles, ce qui implique que la quantité d'agent oxydant nécessaire n'est pas très importante.

c) Traitement biologique :

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes [26].

I.4.3. Méthodes de traitement des effluents colorés :

Le traitement des effluents colorés repose sur plusieurs techniques physico-chimiques, biologiques et avancées. Le tableau suivant présente les principales méthodes utilisées ainsi que leurs avantages et inconvénients [17].

Tableau 5: Synthèse des méthodes de traitement des effluents textiles colorés [17].

Méthode	Principe	Avantages	Inconvénients
Coagulation – Flocculation	Ajout de coagulants (sels de Fe ou Al) pour agglomérer les molécules de colorants et faciliter leur décantation	Haute efficacité, procédé simple	Production de boues, augmentation possible des polluants en cas de surdosage
Procédé Fenton	Oxydation des colorants par H_2O_2 et Fe^{2+} en milieu acide (radicaux hydroxyles $OH^\bullet$)	Vitesse élevée, absence de composés chlorés, forte efficacité	Coût des réactifs, production importante de boues difficiles à décanter
Ozonation	Oxydation des colorants par l’ozone (O_3)	Réaction rapide, pas de boues, amélioration de la DCO	Coût élevé, durée de vie courte de l’ozone, risque de formation de sous-produits toxiques
Technologie membranaire	Séparation des colorants par membranes (NF, RO)	Excellente qualité de l’eau, réutilisation	Coût élevé, colmatage des membranes, production d’un concentré pollué
Adsorption	Fixation des colorants sur un adsorbant (ex : charbon actif)	Très efficace, eau traitée de haute qualité	Processus lent, non sélectif, coût élevé, difficulté de régénération
Techniques électrochimiques	Génération d’agents oxydants par courant électrique	Procédé propre, peu ou pas de produits chimiques	Consommation énergétique élevée, formation de sous-produits
Procédés biotechnologiques	Utilisation de microorganismes ou enzymes pour dégrader les colorants	Écologique, coût relativement faible	Cinétique lente, efficacité variable, encore en développement

II.1. Marché mondial du charbon actif :

Le marché mondial du charbon actif est estimé à environ 4 068,8 millions de dollars en 2025 (549,29 milliards de dinars algériens) et devrait atteindre 5 497,3 millions de dollars d'ici 2033 (742,14 milliards de dinars algériens), avec un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 4,0 % entre 2026 et 2033. Ce marché connaît une expansion continue, portée par l'augmentation de l'utilisation des technologies de purification avancées pour répondre aux exigences environnementales et réglementaires de plus en plus strictes [27].

Prix du charbon actif en avril 2026 et perspectives (voir graphique Figure 8) [28].

- Amérique du Nord : 2,19 dollars /kg, en hausse de 4,8 %
- Europe : 3,31 dollars /kg, en hausse de 8,5 %
- Asie du Nord-Est : 1,83 dollars /kg, inchangé
- Inde : 3,45 dollars /kg, en hausse de 5,5 %
- Australie : 2,75 dollars /kg, en hausse de 5,4 %

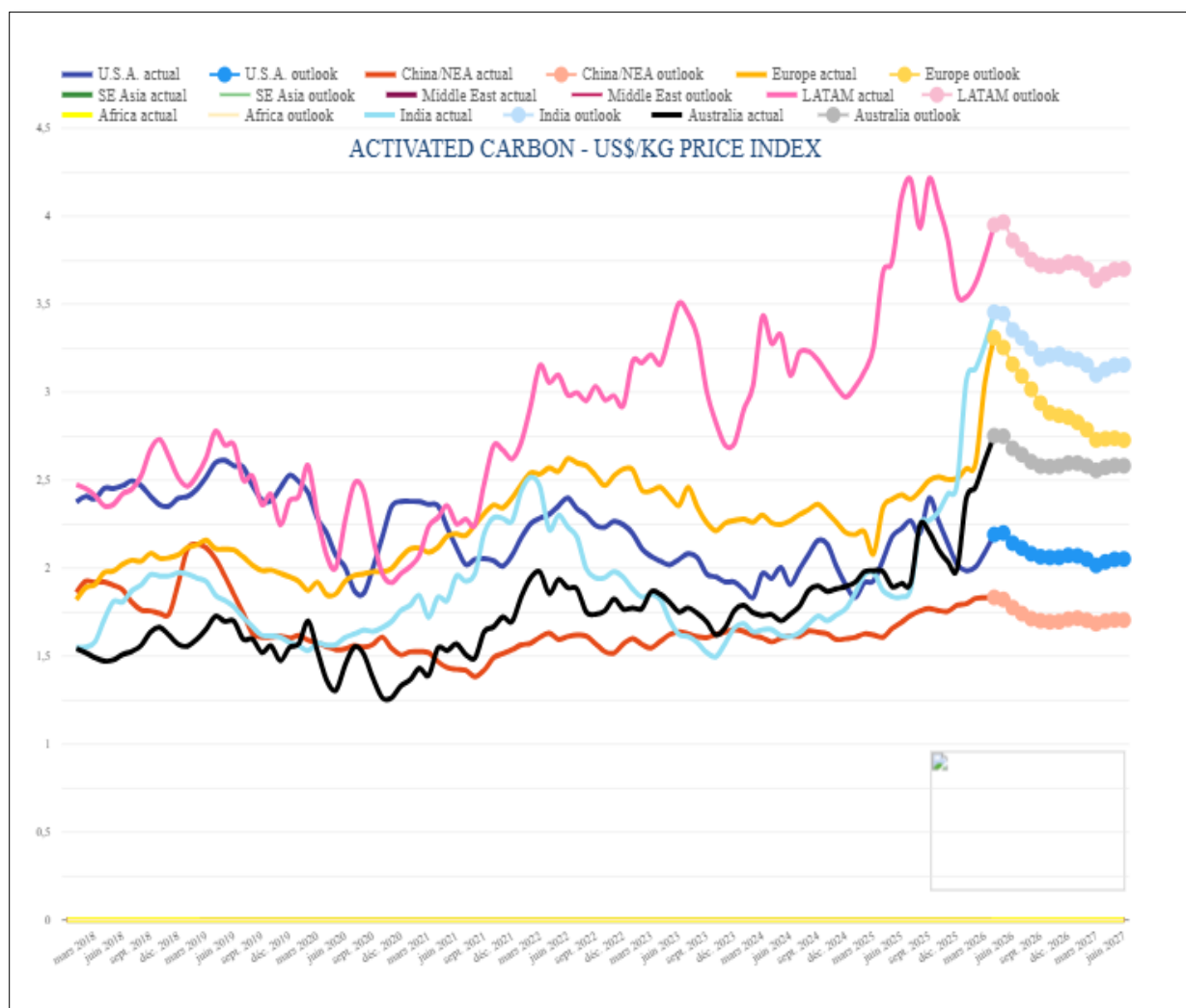


Figure 9 : l'évolution du prix du charbon actif par région, ainsi que les perspectives [28].

a) Principales tendances du marché

- La région Asie-Pacifique domine le marché avec 48,9 % des revenus en 2025.
- Le marché chinois devrait croître à un TCAC de 4,0 % entre 2026 et 2033.
- Le segment du charbon actif en poudre représente la plus grande part (61,4 % en 2025).
- En termes d'utilisation finale, le secteur du traitement de l'eau détient la plus grande part (42,5 % en 2025).
- Région dominante : Asie-Pacifique.
- Région à la croissance la plus rapide : Moyen-Orient et Afrique [27].

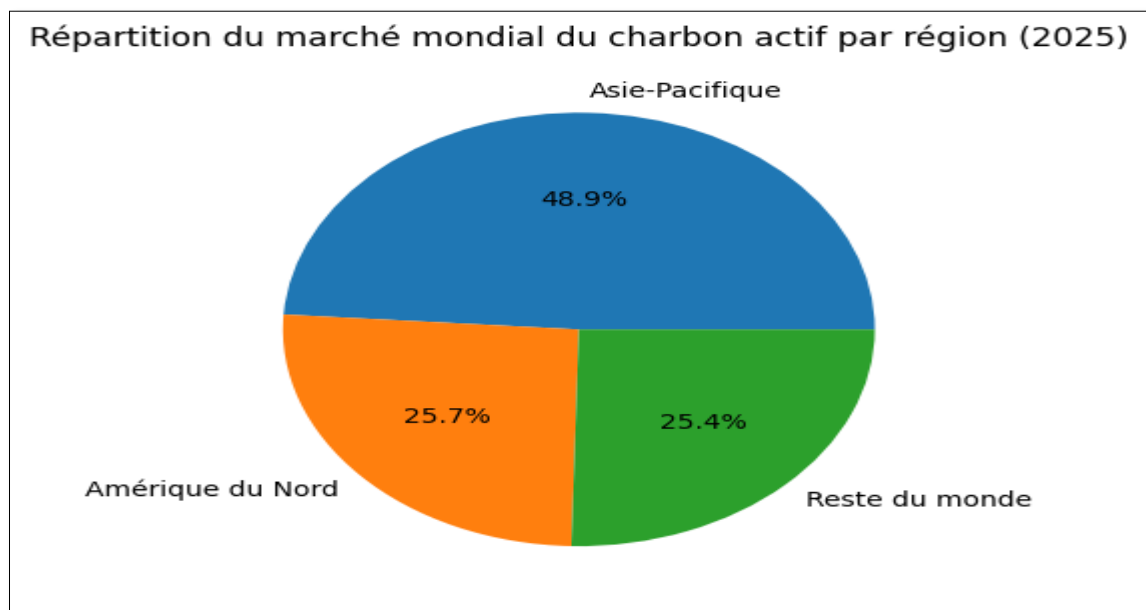


Figure 10: le diagramme circulaire représentant la répartition du marché du charbon actif selon les régions (2025) [27].

b) Principales applications :

Traitement de l'eau (segment dominant), Purification de l'air et des gaz, Industries pharmaceutiques et alimentaires, Secteur automobile (réduction des émissions)

c) Principales entreprises du marché

- Cabot Corporation
- Kuraray Co
- Boyce Carbon
- CarboTech AC GmbH

- Haycarb (Pvt) Ltd
- Jacobi Carbons Group

II.2. Situation en Algérie et opportunité :

Les études montrent que le charbon actif en Algérie constitue un domaine de recherche important, notamment en lien avec la valorisation des ressources locales et le traitement des eaux. Elles indiquent également un potentiel de production à coût compétitif, malgré l'absence de données précises sur le marché réel. Les régions du Sud (Sahara) jouent un rôle clé grâce à l'abondance des matières premières. Cependant, l'Algérie dépend encore largement des importations pour couvrir la demande en charbon actif [29].

1. Volume et part des importations (2024)

La valeur des importations de charbon actif en Algérie est d'environ 5,32 millions de dollars américains en 2024, ce qui place le pays au 58^e rang mondial des importateurs de cette matière.

2. Principaux pays fournisseurs

L'Algérie importe le charbon actif de plusieurs pays, notamment :

- Turquie : premier fournisseur avec environ 3,89 millions de dollars
- Lituanie : fournisseur important
- Allemagne : produits de haute qualité destinés aux industries de précision
- Inde : fournisseur significatif
- Chine : source en forte croissance ces dernières années

3. Prix sur le marché (2025–2026)

Les prix du charbon actif varient selon la qualité, l'utilisation et le pays d'origine :

- Prix industriel mondial : entre 1 800 et 2 700 dollars par tonne (environ 240 000 à 360 000 dinars algériens)
- Charbon à bas coût (Chine) : environ 1 600 à 1 800 dollars par tonne
- Charbon de haute pureté (Allemagne/États-Unis – industrie pharmaceutique) : peut dépasser 2 500 dollars par tonne

4. Prix sur le marché local

- **Sacs de 25 kg (usage industriel) :** entre 450 et 900 dinars/kg selon la qualité
- **Traitement de l'eau domestique :** cartouches de charbon actif à partir d'environ 2 500 dinars
- **Compléments alimentaires (pharmacies) :** entre 1 300 et 4 000 dinars selon la marque et le nombre de capsules [30].

Le marché algérien du charbon actif devrait connaître une croissance contrastée entre 2025 et 2029. Le taux de croissance débutera à 5,03 % en 2025, atteindra un pic de 7,89 % en 2028, puis se modérera à 7,15 % en 2029 [31].

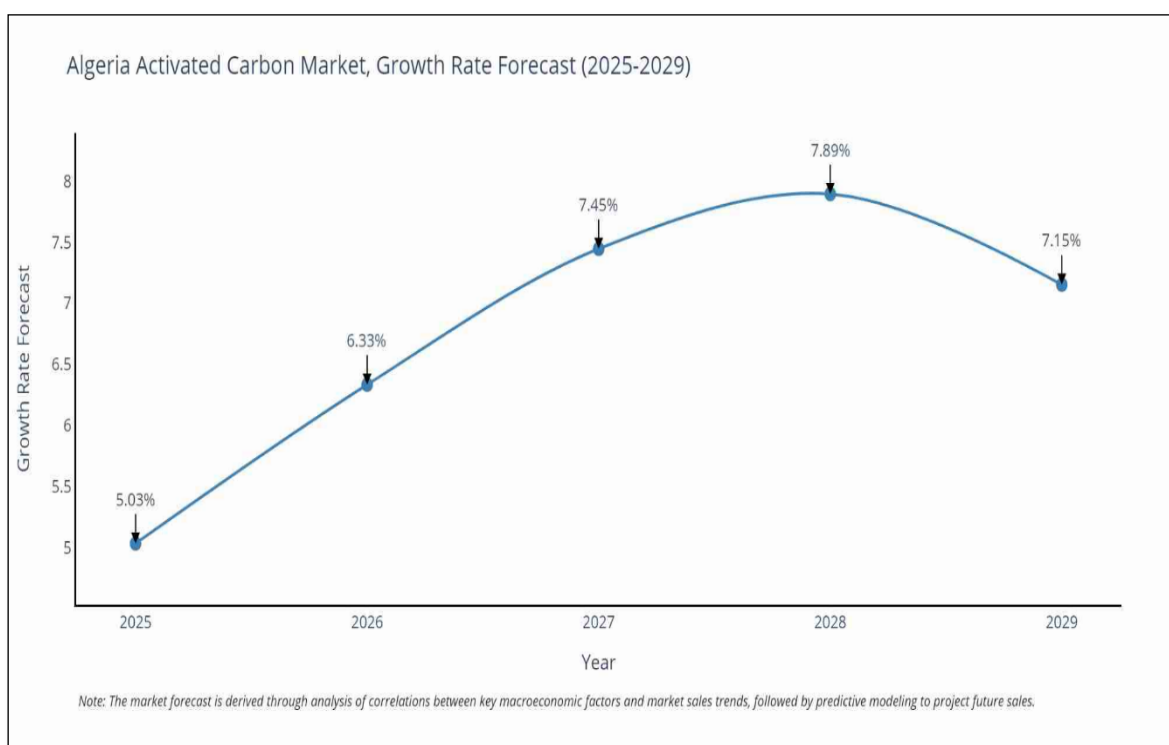


Figure 11 : Taux de croissance du marché algérien du charbon actif [31].

II.3. Biomasses lignocellulosiques disponibles en Algérie :

L'Algérie dispose d'un potentiel important en matière de biomasse lignocellulosique, grâce à sa superficie totale estimée à environ 238 millions d'hectares, et à sa superficie agricole dépassant 44 millions d'hectares, dont environ 8,4 millions d'hectares de terres effectivement exploitées. Ces ressources sont principalement réparties dans les régions du Nord, notamment les plaines et le littoral, ainsi que dans les zones steppiques, qui contribuent de manière significative à la production de résidus agricoles valorisables sur les plans énergétique et industriel [32].

Tableau 6: Biomasse lignocellulosique : disponibilité et répartition par type et par région [32].

Type de biomasse	Proportion approximative de la surface / production	Principales régions de disponibilité
Résidus agricoles (blé, orge, maïs et autres céréales)	Environ 60% de la superficie cultivée	Hautes Plaines (Sétif, Tiaret, Guelma, Sidi Bel Abbès)
Résidus de palmiers (palmes, noyaux)	Environ 20 millions de palmiers (croissance annuelle de 0,6%)	Oasis du Sud (Biskra, Ouargla, El Oued, Ghardaïa)
Résidus d'arbres (olivier, agrumes)	Augmentation de la production d'olives de 25%	Régions du Nord et de la Kabylie (Tizi Ouzou, Béjaïa, Mascare, Blida)
Résidus forestiers (bois d'entretien)	Limité (faible couverture forestière)	Chaînes montagneuses du Nord (Jijel, Khenchela, Skikda)

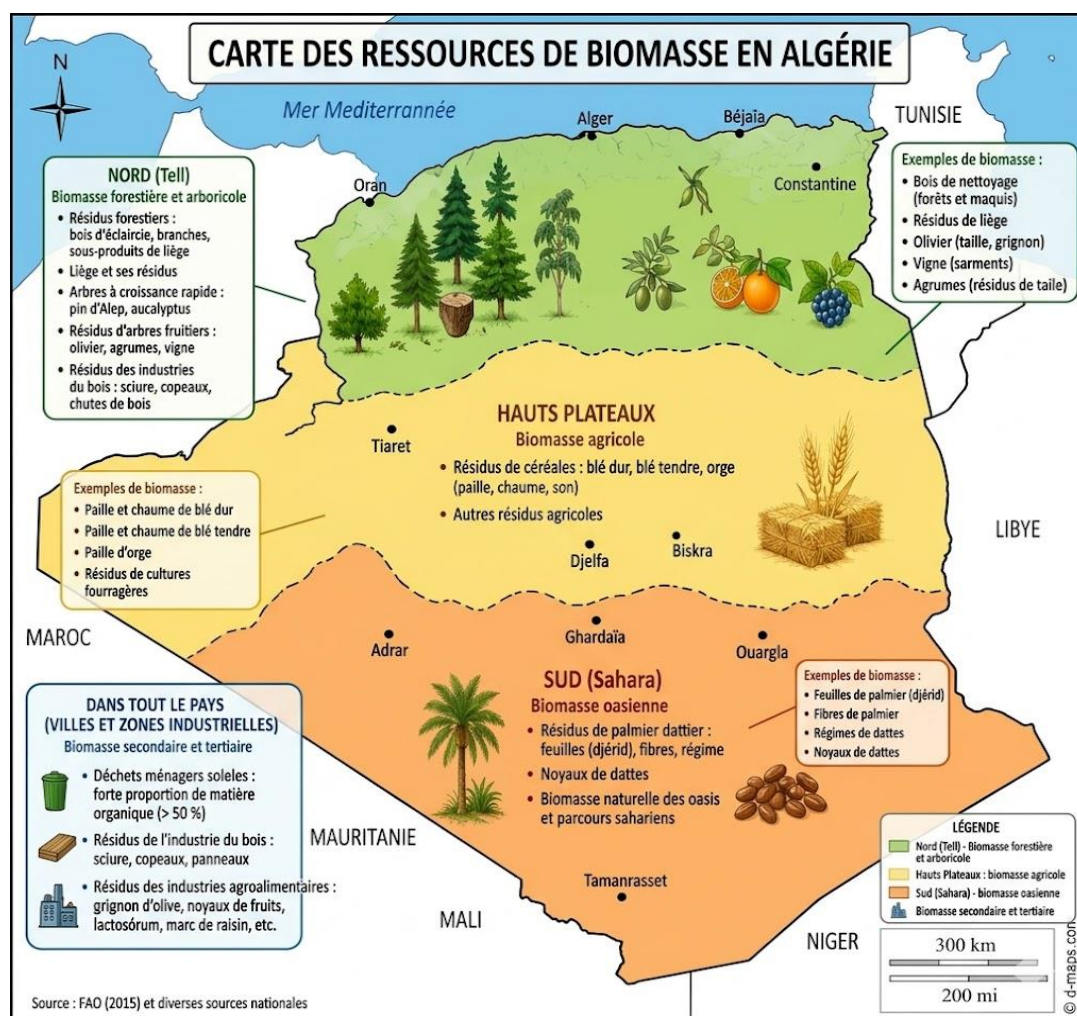


Figure 12: Répartition des ressources de biomasse en Algérie [32].

PARTIE III :

LE CHARBON ACTIF-SCIENCE ET TECHNOLOGIE DE FABRICATION

III. Charbons actifs :

III.1. Introduction :

Le carbone est l'une des plus anciennes substances utilisées pour la purification de l'eau et de l'air. Avec l'augmentation de la pollution industrielle et environnementale, le charbon actif est apparu comme une option efficace grâce à sa structure poreuse et à sa grande capacité d'adsorption, ce qui en fait un matériau essentiel dans de nombreux domaines.

III.2. Définition de charbon actif :

Le charbon actif est un matériau carboné à structure poreuse, généralement préparé à partir de matières riches en carbone d'origine végétale, animale ou minérale. Il est obtenu par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique, ce qui lui confère une grande capacité d'adsorption, une surface spécifique élevée et une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone [33].

III.3. Types de charbon actif :

Le charbon actif peut être classé en plusieurs types selon différents critères tels que la forme physique, la matière d'origine ou encore certaines applications spécialisées. Cette diversité de formes et de propriétés lui confère une large gamme d'utilisations dans le traitement de l'eau, de l'air, des gaz ainsi que dans diverses industries [34].

a) Selon la forme physique :

- Charbon actif en granulés (CAG) : Le charbon actif en grain ou en granulé est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Idéal pour éliminer les contaminants dans l'air et l'eau grâce à sa bonne capacité d'adsorption.
- Charbon actif en poudre (CAP) : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm , Utilisé pour des applications de traitement de l'eau rapides ou ponctuelles, avec des grains de taille inférieure à 0,1 mm
- Charbon actif extrudé (pellets) : Sous forme de cylindres de 1 à 2 mm de diamètre, utile pour la filtration des gaz et l'élimination des COV.
- Charbon actif en nids d'abeilles (Honeycomb) : Forme spécifique destinée à des besoins particuliers de purification.

b) Selon la matière d'origine :

- Charbon actif végétal : Issu de matières comme les coques de noix de coco, les noyaux d'olives ou le bois.
- Charbon actif de charbon : Fabriqué à partir de houille, de lignite ou de sous-produits pétroliers.

c) Autres types spécialisés :

- Charbon actif COV régénéré : Type mixte ciblant les composés organiques volatils (COV) et

pouvant être régénéré.

- Charbon actif sphérique : Caractérisé par une grande résistance à l'abrasion, utilisé dans des filtres spécifiques comme dans le secteur automobile

III.4. Critères de qualité du charbon actif :

Les critères de qualité du charbon actif permettent d'évaluer ses performances d'adsorption, sa structure poreuse et son efficacité dans différentes applications environnementales et industrielles [35].

Tableau 7: Principaux critères de qualité du charbon actif et leur importance [35].

Critère de qualité du charbon actif	Description / Importance
Indice d'iode (Iodine Numbers)	Plus l'indice est élevé, plus la qualité et le coût du charbon actif sont élevés.
Taille des particules et distribution granulométrique	Elle dépend de la forme du charbon actif.
Surface spécifique	Plus elle est élevée, plus le charbon est performant.
Densité apparente	Influence le comportement dans les colonnes d'adsorption.
Humidité	Une humidité élevée diminue l'efficacité d'adsorption.
Teneur en cendres	Une faible teneur en cendres est souhaitable.
Coefficient d'usure (Abrasion résistance)	Plus le coefficient est faible, plus le matériau est résistant.
Taux de flottation	Un taux faible indique une meilleure qualité.
Valeur de mélasse (Molasses Numbers)	Plus la valeur est élevée, meilleure est la capacité de décoloration.
Valeur d'adsorption du CTC (tétrachlorure de carbone)	Une valeur élevée indique une bonne performance en phase gazeuse.

III.5. Structure d'un charbon actif :

Les charbons actifs ont une configuration turbostratique constituée de couches carbonées, elles-mêmes formées de structures identiques à celles de la couche élémentaire du graphite et empilées avec désorientations naturelles, résultant de rotations variables dans leur plan, En effet des analyses par Microscopie électronique à haute résolution ont permis, pour la première fois, d'obtenir des images de

la structure atomique d'un charbon actif commercial. Ces analyses ont montré, sans équivoque, l'organisation des cycles carbonés [36]

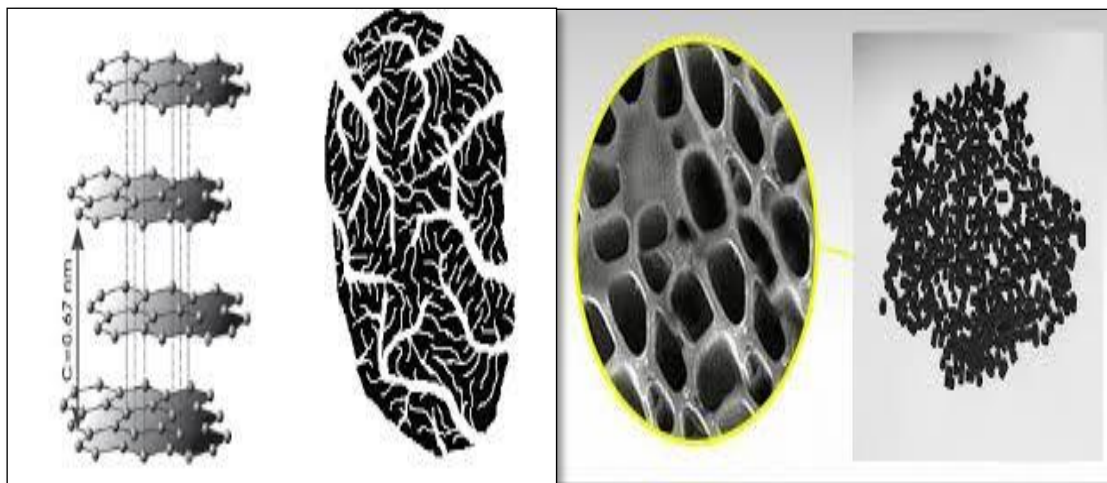


Figure 13: Structure d'un charbon actif. [36]

Le tableau 8 représente la distribution de la taille des pores selon l'IUPAC

Tableau 8: Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC [36].

Dénomination	Diamètre (Å°)
Macropores	>500
Mésopores	20-500
Micropores	<20

III.6. Formes du charbon actif :

Le charbon actif existe sous différentes formes physiques adaptées aux diverses applications industrielles et environnementales. Ces formes se distinguent principalement par leur taille, leur structure et leurs propriétés adsorbantes [35].

Charbon actif granulaire

(CAG) :

Les tailles varient de 0.2 à 5 mm



Charbon actif en poudre

(PAC) :

Taille majoritairement inférieure à
0.18 mm



Charbon actif extrudé (EAC) :

Des diamètres de 0.8 à 5 mm



III.7. Propriétés physico-chimiques du charbon actif :

- **Grande surface spécifique** : Le charbon actif possède une surface très élevée, ce qui augmente sa capacité d'adsorption des polluants.
- **Forte porosité** : Il contient de nombreux micropores qui permettent de piéger efficacement les molécules.
- **Pouvoir d'adsorption élevé** : Capacité à fixer différents types de polluants (organiques, colorants, métaux...).
- **Structure amorphe** : Sa structure désordonnée favorise la rétention des substances.
- **Présence de groupements fonctionnels** : Sa surface contient des fonctions chimiques ($-OH$, $-COOH$) qui améliorent les interactions avec les polluants.
- **Stabilité chimique** : Résistant à plusieurs conditions chimiques, ce qui permet son utilisation dans différents milieux.
- **Hydrophobicité relative** : Affinité plus élevée pour les composés organiques que pour l'eau [37].

III.8. Procédé de fabrication du charbon actif :

III.8.1. Étape 1 : Prétraitement de la biomasse :

Le prétraitement de la biomasse constitue la première étape essentielle dans la fabrication du charbon actif. Il vise à préparer la matière première (coques de noix de coco, bois, noyaux de fruits, résidus agricoles) afin d'optimiser le rendement et la qualité du produit final, en éliminant les impuretés et en réduisant la teneur en humidité. Les principales sous-étapes du prétraitement [38]

a) Lavage et nettoyage : Objectif : Éliminer les impuretés inorganiques (terre, sable, cailloux) ainsi que les substances solubles susceptibles d'obstruer les pores ou d'augmenter le taux de cendres dans le charbon final.

Procédé : La biomasse est lavée à l'eau (froide ou chaude) ou traitée avec une solution acide ou basique diluée.

b) Séchage : Objectif : Réduire la teneur en humidité de la biomasse afin de faciliter la carbonisation et de diminuer la consommation énergétique lors du chauffage.

Procédé : Le séchage est généralement réalisé dans une étuve ou un sécheur industriel à des températures comprises entre 65 °C et 105 °C, jusqu'à obtention d'une masse constante.

c) Broyage et tamisage (réduction de taille) : Objectif : Uniformiser la taille des particules pour assurer une carbonisation et une activation homogènes.

Procédé : La biomasse séchée est broyée à l'aide de broyeurs (à marteaux ou à couteaux), puis tamisée afin d'obtenir une granulométrie spécifique (par exemple, passant à travers un tamis de 0,5 mm ou 80 mesh).

d) Stockage : Objectif : Conserver la matière dans un environnement sec (parfois dans un dessiccateur) afin d'éviter toute reprise d'humidité avant l'étape de carbonisation.

III.8.2. Étape 2 : Pyrolyse à 400°C - Justification scientifique du choix :

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées entre 400 et 1000°C, sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse, les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote sous forme de produit volatil. Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employée comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Les atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les

atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont [36] :

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four (le temps de séjour) ;
- La nature du matériau du départ ;
- La taille des particules ;
- La décomposition thermique des composants chimiques ;
- Le traitement préalable réalisé dans les matériaux originaux.

❖ Justification scientifique du choix :

Tableau 9 (Qin et al., 2022) montre que les procédés de production de biochar et de carbone activé s'étendent sur une large plage de températures, allant d'environ 180 °C (carbonisation hydrothermale) jusqu'à 1000 °C (pyrolyse rapide et gazéification). Toutefois, les procédés de pyrolyse lente, généralement réalisés entre 400 et 700 °C, constituent la référence principale pour l'obtention d'un charbon stable et riche en carbone.

À 400 °C, la biomasse atteint un niveau suffisant de décomposition thermique permettant l'élimination des composés volatils, tout en conservant une fraction solide importante. D'après les données du tableau, cette gamme de température correspond à des rendements relativement élevés en biochar (15–50 %), ce qui confirme l'efficacité du procédé dans ces conditions.

De plus, travailler à cette température limite les pertes excessives de matière carbonée observées à des températures plus élevées, tout en favorisant la formation d'une structure carbonée initiale pouvant évoluer vers une porosité plus développée lors de l'activation.

Ainsi, le choix de 400 °C représente un compromis optimal entre performance et efficacité énergétique, permettant :

- D'assurer une carbonisation suffisante de la biomasse,
- De maintenir un rendement satisfaisant en biochar,
- Et de réduire la consommation énergétique par rapport aux procédés à haute température [39].

Tableau 9: Coûts moyens de production par type de pyrolyse [39].

Type de procédé	Température (°C)	Temps de résidence	Rendement (% massique)	Coûts moyens (\$/tonne)
Pyrolyse lente	400 – 700	Heures / jours	15 – 50	50 – 400
Pyrolyse rapide	500 – 1000	Secondes / heures	15 – 30	550
Micro-ondes	200 – 600	Environ 30 minutes	25 – 35	650
Carbonisation hydrothermale	180 – 300	5 min – 12 h	30 – 75	30 – 90
Carbonisation flash	300 – 600	Environ 30 min	30 – 50	—
Gazéification	700 – 900	10 – 20 secondes	5 – 10	380

III.8.3. Étape 3 : Activation chimique à le H_3PO_4 :

L'activation chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4) est l'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation des charbons actifs à partir des résidus lignocellulosiques. Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à l'activation physique, notamment une température d'activation plus faible (400–500 °C), des temps de traitement plus courts ainsi qu'un meilleur rendement en charbon actif. Selon certaines études, le rendement obtenu par activation chimique peut être environ 3,7 fois supérieur à celui de l'activation physique.

L'utilisation du H_3PO_4 favorise également le développement de la porosité, particulièrement des Mésopores, ce qui améliore les propriétés texturales des charbons actifs, telles que la surface spécifique et le volume poreux. Les charbons actifs obtenus présentent ainsi une meilleure efficacité dans l'adsorption des micropolluants organiques et inorganiques présents dans les eaux.

En outre, l'activation au H_3PO_4 permet de modifier les groupes fonctionnels de surface et la structure poreuse du matériau carboné. Les charbons actifs produits possèdent une bonne capacité d'échange ionique ainsi qu'une stabilité chimique élevée aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique.

Le mécanisme d'action de l'acide phosphorique comporte principalement deux étapes :

1. La décomposition pyrolytique du précurseur, favorisée par l'effet catalytique du H_3PO_4 sur les réactions de rupture des liaisons chimiques.
2. La formation d'une structure réticulée, résultant des interactions entre la biomasse et l'acide phosphorique, conduisant à la création de liaisons phosphatées entre les fragments de la biomasse.

L'un des paramètres les plus importants influençant les propriétés finales du charbon actif est le ratio d'imprégnation (ratio d'activation), correspondant au rapport massique entre l'acide phosphorique et la matière première. Il est généralement exprimé sous forme de rapports tels que

- 1 : 1 $\rightarrow$ 1 g de H_3PO_4 pour 1 g de matière première ;
- 2 : 1 $\rightarrow$ 2 g de H_3PO_4 pour 1 g de matière première ;
- 3 : 1 $\rightarrow$ 3 g de H_3PO_4 pour 1 g de matière première.

L'augmentation du ratio d'imprégnation favorise généralement le développement de la porosité et l'augmentation de la surface spécifique du charbon actif. Cependant, une quantité excessive d'acide peut entraîner une dégradation de la structure carbonée et une diminution du rendement final. Par ailleurs, le taux de dilution de l'acide phosphorique ainsi que la température de carbonisation influencent également les caractéristiques finales du charbon actif [40].

III.8.4. Étape 4 : Lavage et neutralisation :

Après l'activation chimique et la carbonisation, le charbon actif obtenu est soumis à une étape de lavage afin d'éliminer les résidus d'acide phosphorique (H_3PO_4) et les impuretés présentes dans le matériau, en utilisant de l'eau distillée ou déminéralisée.

Le mélange est ensuite filtré à l'aide d'un dispositif de filtration approprié (papier filtre ou membrane de $0,45\ \mu\text{m}$), afin de séparer le charbon actif du liquide de lavage et d'éliminer les particules fines restantes [41].

Les étapes de lavage et de filtration se poursuivent jusqu'à obtention d'un milieu de pH proche de 7 (neutre), indiquant l'élimination de la majorité des résidus acides et assurant la stabilité du matériau.

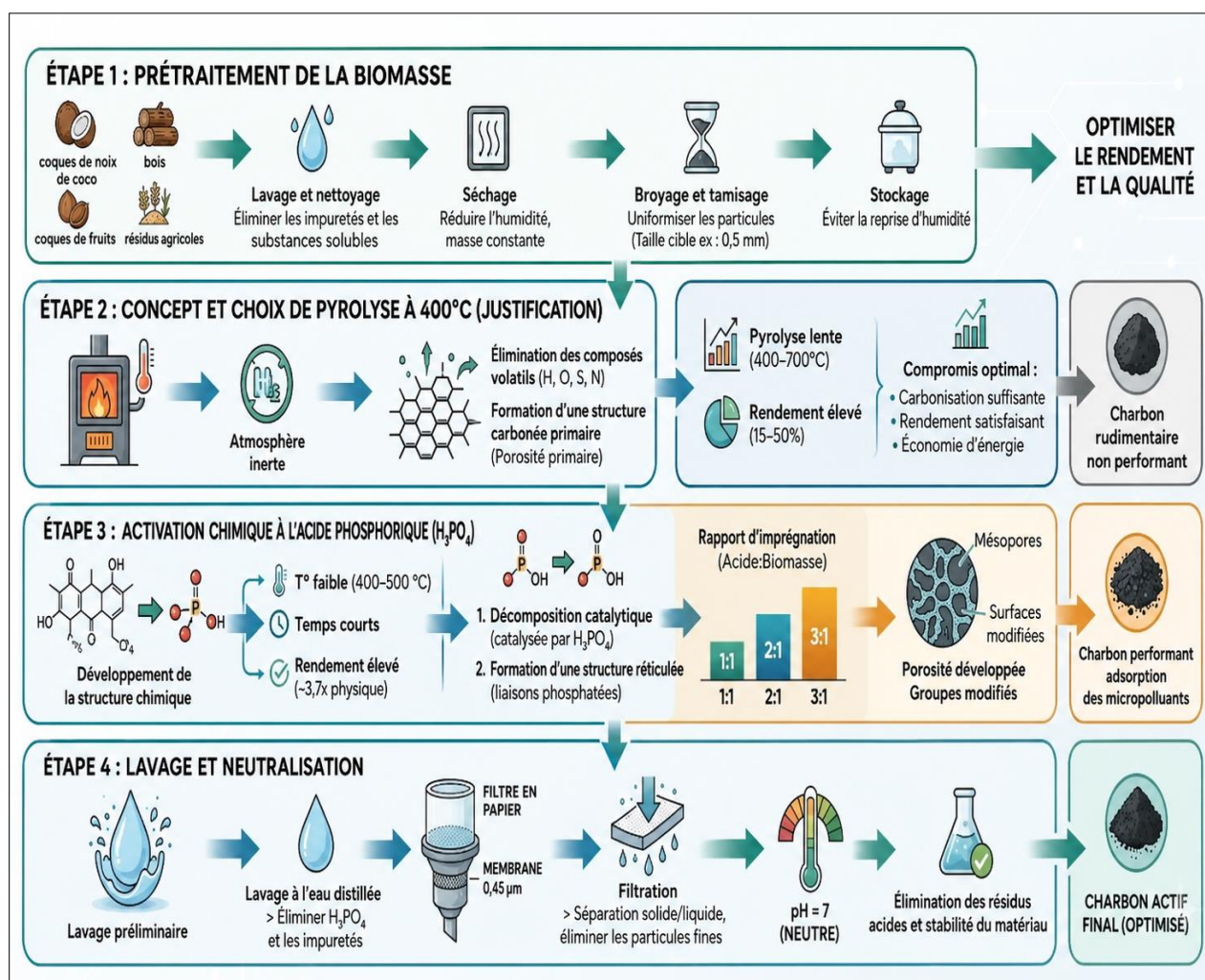


Figure 14: Procédé de fabrication du charbon actif [36][38][39][40][41].

III.9. Caractérisation physico-chimique du charbon actif :

a) Structure Poreuse (Texture) : Mesurée par prosimètre au mercure ou adsorption d'azote (BET) (Brunauer-Emmett-Teller), elle comprend des micropores (<2 nm), Mésopores (2-50 nm) et macropores (>50 nm). Une surface spécifique élevée (souvent >500 (m²/g)) indique une grande capacité d'adsorption.

b) Composition Chimique de Surface : Déterminée par spectroscopie infrarouge (FTIR), elle analyse les groupes fonctionnels (carboxyle, phénol, carbonyle) qui influencent l'affinité avec les polluants.

c) Taux de Cendres : Représente la teneur en matières inorganiques (silice, aluminium, fer), généralement faible pour un charbon de haute qualité. Le taux de cendre est calculé par la relation : Taux de cendre (%) = $\frac{\text{Masse des cendres}}{\text{Masse de l'échantillon}} \times 100$

d) pH du charbon : Le pH de surface influence la charge du charbon (positive ou négative) en solution, affectant l'adsorption des ions.

e) Groupes Fonctionnels Oxygénés : La présence de ces groupes, souvent liée à l'activation, augmente la polarité de la surface [42].

III.10. Revue bibliographique ciblée-CA/H₃PO₄ pour l'élimination du BM :

Cette partie présente une revue bibliographique ciblée sur l'utilisation du charbon actif activé par l'acide phosphorique (CA/H₃PO₄) pour l'élimination du bleu de méthylène.

Tableau 10: Revue bibliographique ciblée-CA/H₃PO₄ pour l'élimination du BM

Type de biomatériau	Variété/Nature du précurseur	Agent d'activation	Surface spécifique BET (m ² /g)	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)	Modèle d'isotherme préférentiel	Conditions opératoires optimales	Réf
Charbon actif	Coque de noix de coco	H ₃ PO ₄	1264,0 à 1653,7	787 mg/g (indice d'iode)	Classe L / Classe S	Ratio d'imprégnation 0,7-1,5, carbonisation à 500-700 °C	[40]
	Noyaux de jujubes	H ₃ PO ₄	1720,7	/	/	Carbonisation et activation à 475 °C pendant 2 h	[45]
	Thé	H ₃ PO ₄	1530,67	/	/	Activation à 110 °C pendant 8 h, taux d'imprégnation 1 :1	[45]
	Coquilles de noix du Brésil	H ₃ PO ₄	1457 à 1640	/	/	Activation à 800-1000 °C pendant 24 h, taux d'imprégnation 1-1,5	[45]
	Noyaux d'olives	H ₃ PO ₄ / ZnCl ₂	1254 (H ₃ PO ₄) / 1194 (ZnCl ₂)	/	/	Carbonisation et activation à 600 °C, taux d'imprégnation 1 :1	[45]
	Roseau géant (Giant Reed)	H ₃ PO ₄ (50%)	1194	/	/	Carbonisation et activation à 500 °C pendant 30 min	[45]
	Coques de noix de pécan	H ₃ PO ₄ (30%)	1130	/	/	Pyrolyse à 500 °C (1 h), activation à 500 °C (24 h), taux d'imprégnation 1,5	[45]
	Noyaux de dattes	H ₃ PO ₄	1040	81,18 mg/g (Bleu de méthylène)	Langmuir	Carbonisation à 500 °C (1 h), activation à 500 °C (24 h)	[20]

	Coquilles de noix	H ₃ PO ₄ (37%)	374,18 à 468,51	26,31 à 32,83 mg/g (phénol)	Langmuir (Type L)	Carbonisation à 750 °C pendant 1 à 2 h	[44]
	Biomasse de roseau local (tiges)	H ₃ PO ₄	299	153,8 à 227,3 mg/g	Langmuir	Activation à 400-500 °C pendant 2 h, taux d'imprégnation 50%	[45]
	Branches de palmier	H ₃ PO ₄	401,3	/	/	Carbonisation à 700 °C, activation à 500 °C	[43]
	Déchets de café	H ₃ PO ₄	20,13 à 28,53	/	/	Pyrolyse et activation à 350 °C pendant 3 h, taux d'imprégnation 1 :1	[45]
	Lemna Minor	H ₃ PO ₄ (2M)	470 (Indice BM)	10,25 mg/g (Vert cibacron) à 15,96 mg/g (Écarlate solophényl)	Freundlich	pH : 1, Température : 20 °C, Temps de prétraitement : 4 h	[11]

PARTIE IV :
PHENOMENES D'ADSORPTIONS

IV. PHENOMENES D'ADSORPTIONS

IV.1 Généralités sur l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène notable qui demeure utilisable dans différents secteurs à ce jour, en dépit du développement technologique actuel. Elle reste toujours sûre dans le domaine de l'environnement pour éliminer la substance toxique dans le milieu liquide et dans l'air. Plusieurs travaux de recherches sont entrepris sur le développement des adsorbants, par différentes méthodes physiques et chimiques, afin d'accroître l'efficacité d'adsorption [11].

IV.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les solides (adsorbants) ont la propriété de fixer à leur surface certaines molécules provenant d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats, sans qu'elles pénètrent dans le volume du matériau. Elle se distingue de l'absorption, où les molécules sont intégrées à l'intérieur du matériau [46].

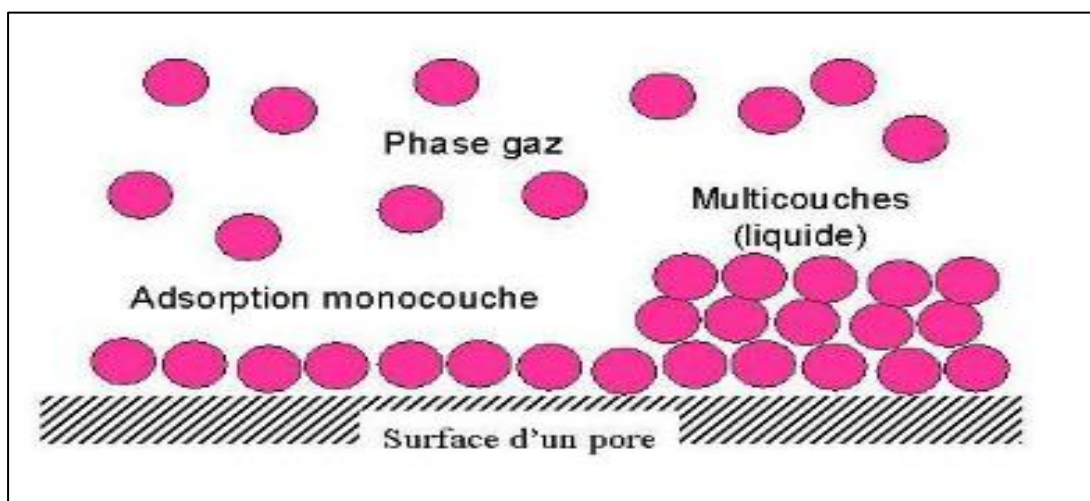


Figure 15: Le phénomène d'adsorption [46].

IV.3. Types d'adsorption :

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [47].

a) L'adsorption physique (Physisorption) : c'est un phénomène réversible qui met en jeu de très faible Interaction et il ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la

molécule adsorbée et il se déroule à des basses températures.

b) L'adsorption chimique (chimisorption) : est un phénomène irréversible qui conduit à une formation de liaison chimique de type covalente ou ionique. Ce type d'adsorption a lieu en général à haute température.

Tableau 11: Types d'adsorption avec les caractéristiques [48].

Caractéristique	Physisorption	Chimisorption
Nature des forces (Liaisons)	Van der Waals	Liaisons chimiques
Énergie d'adsorption	Faible (5-6 kJ /mol) rapide	Élevée (80-200 kJ /mol) lente
Réversibilité	Oui	Rarement (réversible à haut T seulement)
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Température favorable	Basse	Élevée
Nombre de couches	Plusieurs couches (multicouches)	Une seule couche (monocouche)
Processus de désorption	Facile	Difficile
Chaleur d'adsorption	$< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$40 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H < 800 \text{ kJ mol}^{-1}$

V.4. Facteurs influençant l'adsorption du BM sur CA :

Le processus d'adsorption peut être affecté par différents facteurs notamment la capacité de l'adsorbant et la cinétique de fixation d'une substance ou les conditions opératoires [49].

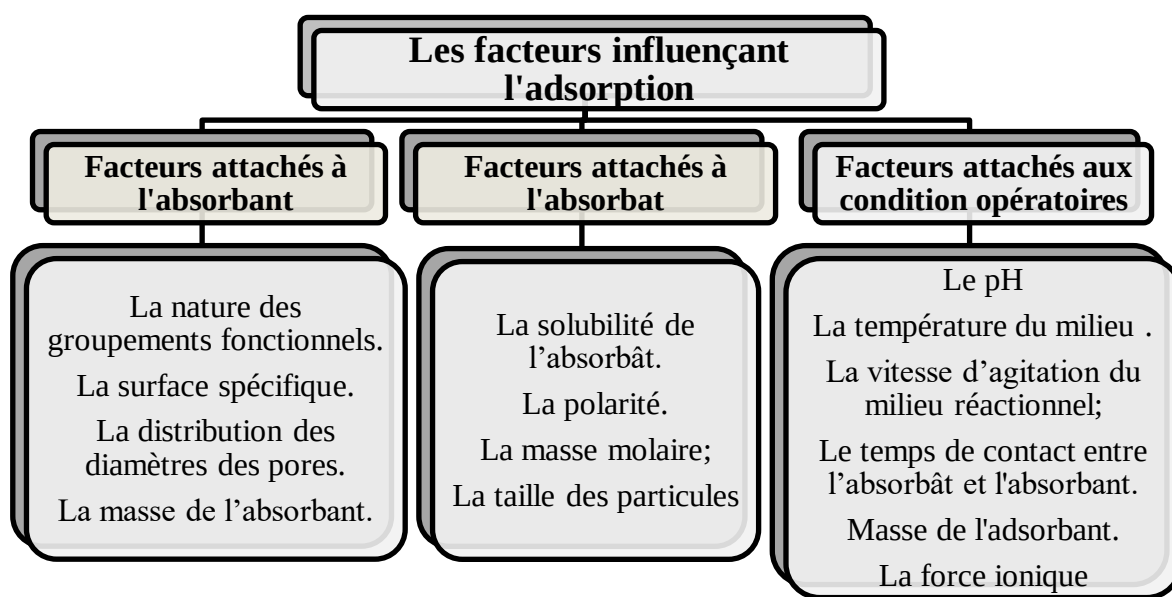


Figure 16 : Facteurs influençant l'adsorption [49].

IV.5. Mécanisme d'adsorption :

Le transfert d'une phase liquide contenant l'absorbât vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'absorbant se fait en 4 étapes [50] :

- 1- Diffusion de l'absorbât** : Le transfert des molécules de bleu de méthylène de la phase liquide externe vers la zone située au voisinage de la surface de l'adsorbant se fait en raison du gradient de concentration entre la solution et la surface du charbon actif, ce qui entraîne la migration des molécules vers les zones de plus faible concentration près de la surface du matériau.
- 2- Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide (les molécules de bleu de méthylène)) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 3- Diffusion interne** : elle a lieu dans le fluide remplissant les pores. Les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Cette étape est lente.
- 4- Réaction d'adsorption** : il consiste en la fixation des molécules de bleu de méthylène à la surface du charbon actif après leur transfert de la solution vers les pores. Ce processus se produit en raison de l'attraction entre les molécules de colorant, chargées positivement, et la surface du charbon qui présente des zones chargées négativement, entraînant leur liaison à la surface du matériau par des forces électrostatiques et des forces de Van der Waals, avec la possibilité de formation de liaisons hydrogène avec les groupes fonctionnels de surface. Ainsi, les molécules sont piégées dans les pores ou à la surface et deviennent immobiles, ce qui conduit à la décoloration de la solution.

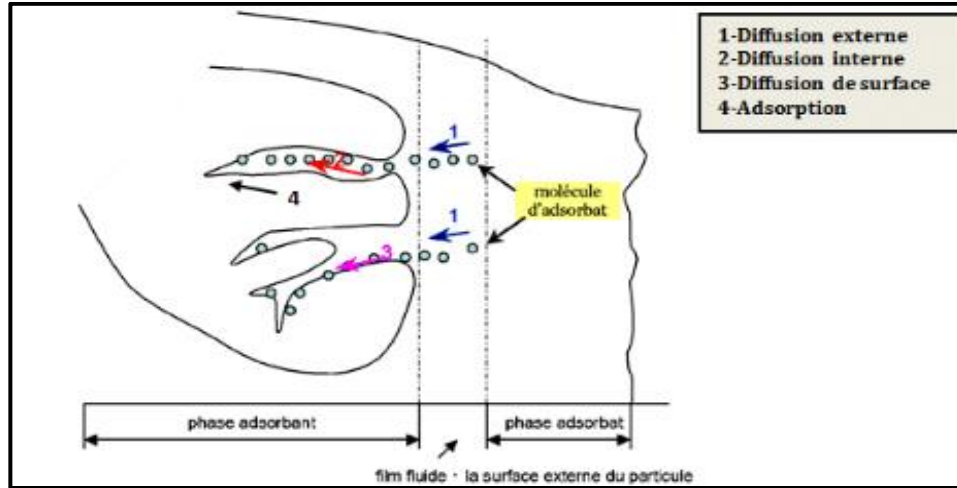


Figure 17: Le mécanisme d'adsorption [50].

IV.6. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption explique l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps de contact entre l'absorbant et l'absorbât.

IV.6.1. Modèles cinétiques d'adsorption :

Pour modéliser la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles ont été élaborés afin de caractériser le transfert des composés vers la surface et les pores de l'adsorbant, comme le modèle du premier ordre pseudo, le modèle du second ordre pseudo et le modèle de diffusion intra-particulaire, ci-après [51,52].

A. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

La relation de pseudo-premier ordre, ou équation cinétique de Lagergren (1898), repose sur l'hypothèse selon laquelle le taux de rétention d'un soluté, au fil du temps, est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle mesurée à un instant (**t**), soit [51].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{par intégration} \quad q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots \dots \dots (I.1)$$

Qui peut être intégrée comme suit :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \times t}{2.303} \dots \dots \dots (I.2)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \times t \dots \dots \dots (I.3)$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

K_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}) t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de

$\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente et d'ordonnée à l'origine $\log q_e$

B. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k). Ces auteurs ont également établi plusieurs relations entre la valeur de k et les paramètres expérimentaux, notamment [53]. :

$$q_t = \left(\frac{v}{m}\right)k_w t^{1/2} \dots\dots\dots (I.4)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \dots\dots\dots (I.5)$$

Avec :

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ; C : constante

k_w : constante (ou coefficient) de Weber

C. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

La vitesse de réaction de pseudo-second ordre est fonction de la quantité absorbée sur la Surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. La formule cinétique de pseudo-second ordre de (Ho et McKay, 1999) [51] [52].

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{par intégration} \quad q_e = \frac{k_2 q_e^2}{1 + q_e k_2 t} \dots\dots\dots (I.6)$$

En intégrant cette équation et en notant que $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenu après réarrangement devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (I.7)$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.mn).

Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire

d'en $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t.

Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption

IV.6.2. Critères de sélection du meilleur modèle cinétique :

Le choix du meilleur modèle cinétique pour décrire un processus d'adsorption repose principalement sur la capacité d'un modèle mathématique à représenter fidèlement les données expérimentales. Selon les sources, plusieurs critères sont systématiquement utilisés pour valider ou rejeter un modèle [11, 46, 48, 52, 53, 54, 55] :

1. Le coefficient de détermination (R^2 ou r^2) : C'est le critère statistique le plus fréquemment cité. Un modèle est jugé satisfaisant lorsque son coefficient de corrélation est très proche de l'unité (généralement $R^2 > 0.99$).

- Par exemple, le modèle de pseudo-second ordre est souvent sélectionné car il présente des coefficients de détermination supérieurs à ceux du pseudo-premier ordre dans de nombreuses études.
- À l'inverse, un faible R^2 (par exemple $< 0,90$) entraîne généralement l'élimination du modèle.

2. Comparaison des capacités d'adsorption ($q_{e\ exp}$ vs $q_{e\ cal}$) : La sélection ne se limite pas aux statistiques de corrélation. Il est impératif que la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle ($q_{e\ cal}$) soit très proche de la valeur expérimentale ($q_{e\ exp}$) obtenue en laboratoire.

- Si un modèle affiche un bon R^2 mais prédit une capacité d'adsorption (q_e) très différente de la réalité, il est considéré comme inapproprié pour prédire le processus.

3. Linéarité des tracés expérimentaux : L'ajustement des points expérimentaux sur la forme linéarisée du modèle est un indicateur visuel et mathématique déterminant.

- Pour le modèle de diffusion intra-particulaire, la linéarité du tracé de q_t en fonction de $t^{\frac{1}{2}}$ est examinée. La présence de plusieurs segments linéaires peut indiquer que le processus est contrôlé par plusieurs étapes de diffusion successives.
- Pour les modèles de réaction de surface (pseudo-premier et second ordre), on vérifie si les points s'alignent sur une droite sur toute la durée de la réaction ou seulement sur une phase initiale.

4. Cohérence physique et applicabilité des paramètres : Le modèle doit être cohérent avec les conditions opératoires (agitation, température, concentration) :

- Conditions de diffusion : Dans un réacteur parfaitement agité, les modèles de diffusion externe sont souvent rejetés car cette étape n'est pas limitante.
- Impact de la concentration initiale (C_0) : Un bon modèle doit pouvoir expliquer pourquoi les constantes de vitesse (comme K_2) varient ou restent constantes selon l'ordre de grandeur de la concentration initiale ou de la masse d'adsorbant.
- Erreur standard et intervalles de confiance : L'examen des erreurs standards sur les paramètres calculés (constantes de vitesse) permet d'affiner le choix, notamment lors de l'utilisation de régressions non linéaires

IV.7. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Fréquemment, elles sont sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique, Elles permettent notamment :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat
- d'identifier le type d'adsorption susceptible de se produire.
- de choisir l'adsorbant adéquat à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il est essentiel de mentionner que les isothermes d'adsorption conduisent Seulement à une comparaison de divers systèmes entre eux, mais n'expliquent pas les Mécanismes d'adsorption [12].

IV.7.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Il existe deux types de classifications :

A / Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption :

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. On admet généralement la classification suivante [56] :

Type I : Présence d'un niveau horizontal jusqu'à saturation q/q_0 . Ce genre d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire I_a , ou de dimension

supérieure I_b) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de grandes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption principalement monomoléculaire.

Type II : Ces isothermes sont très communes, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement discernable (correspondant à la saturation d'une monocouche), et une hausse continue de la quantité adsorbée est l'indice d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant. Au contraire du cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche. On discerne le type II_a qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type II_b qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

Type III : Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbat/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche captée que sur la surface. Le coefficient C de la théorie BET demeure inférieur à 2.

Type IV : Ici il y a remplissage de méso pores et condensation capillaire à l'intérieur des pores. Nous verrons que ce type d'isotherme peut présenter diverses sortes d'hystérèses H_1 : (type IVa où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles H_2 (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu commun, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, non dispersés.

Type V : Ici il y a remplissage des méso pores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type V, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont sensiblement plus faibles.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

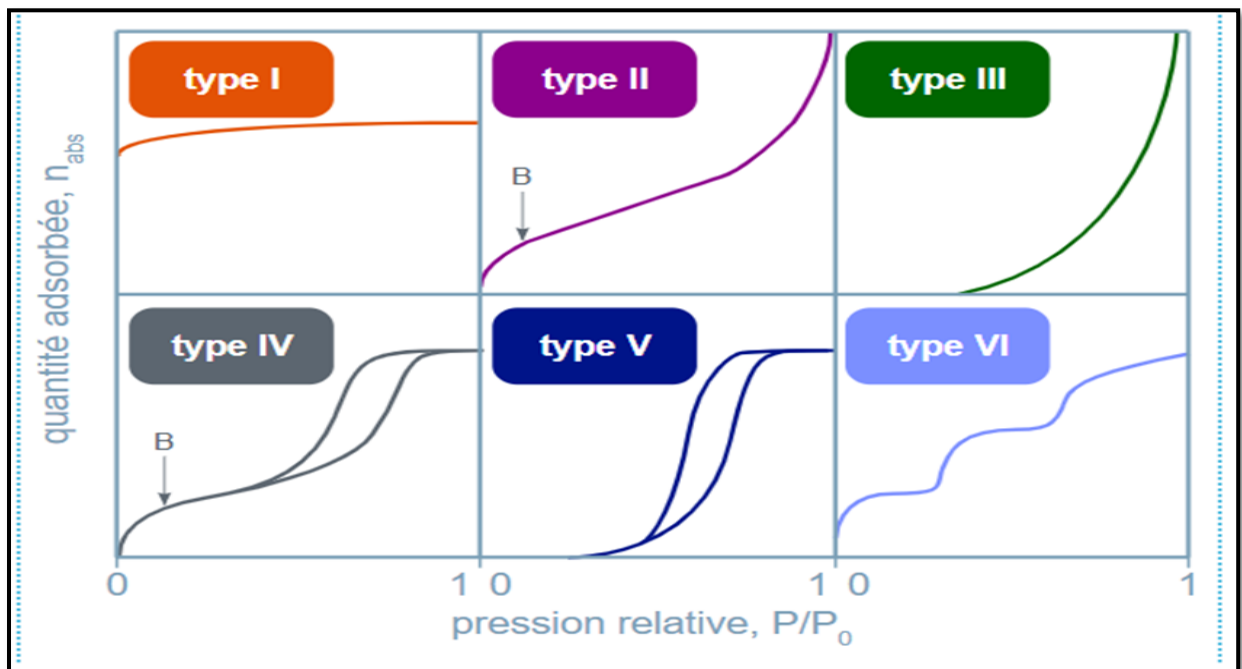


Figure 18: Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption [56].

B / Classification des isothermes d'après Giles et al :

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se révèlent d'une façon perceptible dans le phénomène d'adsorption. On répertorie 4 classifications [57] :

- **Classe L :** Les courbes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité dirigée vers le bas qui exprime un fléchissement des emplacements libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.
- **Classe S :** Les courbes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité dirigée vers le haut.
- **Classe H :** La section initiale du graphique est quasiment verticale, la quantité absorbée apparaît notable à concentration presque nulle du soluté dans la solution.
- **Classe C :** Les courbes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide (Giles et al. 1974). Schéma issu de Merle (2009). Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L

et H et sont fréquemment modélisées par les modèles de Langmuir et de Freundlich

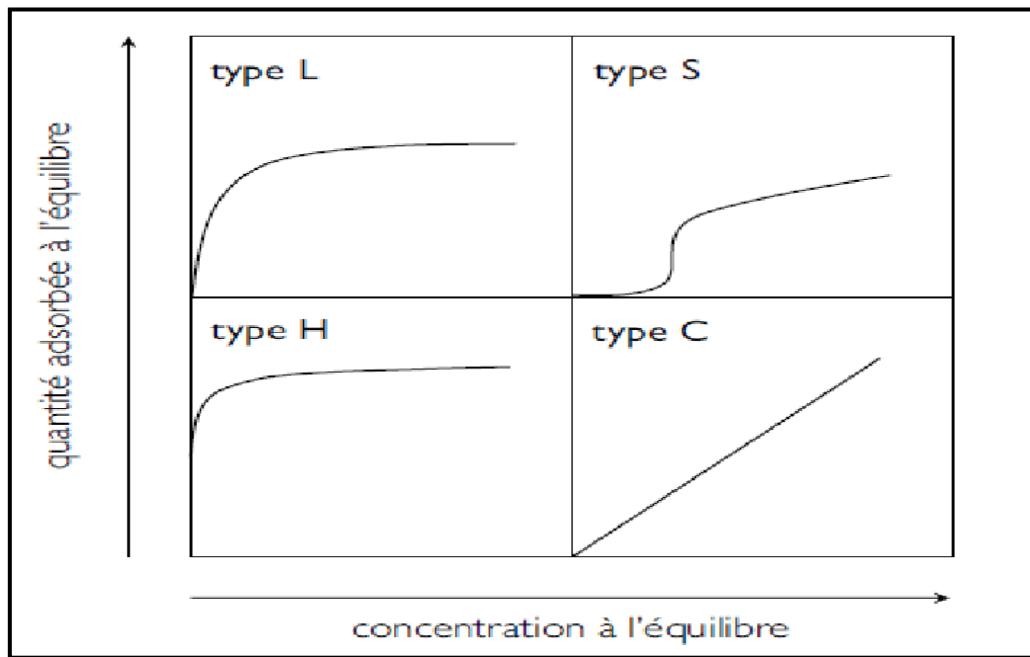


Figure 19: Classification des isothermes d'après Giles et al [57].

IV.7.2. Capacité d'adsorption :

La contenance d'adsorption d'un adsorbant est la quantité de substrat (masse ou volume) Adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Plusieurs facteurs Doivent être pris en compte aussi bien pour l'adsorbat (dimension des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, construction et type de particules le Constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par l'équation suivante :

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \dots \dots \dots (I.8)$$

q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀: Concentration initiale du substrat (mg/L) à t=0.

C_t: Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres paramètres comme le pH, la température et la force ionique peuvent influencer

La capacité d'adsorption [12].

IV.7.3. Modélisation des isothermes d'adsorption :

La modélisation des isothermes d'adsorption permet de décrire et d'analyser le comportement du processus d'adsorption à l'équilibre en utilisant différents modèles théoriques, parmi lesquels on distingue principalement les modèles de Langmuir et de Freundlich.

a) Isothermes de Freundlich (1907) :

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est [58] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (I.9)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots \dots \dots (I.10)$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

K_F : Constantes de Freundlich ;

$\frac{1}{n}$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface ;

K_F (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, l'ordonnée à l'origine représente $\ln(K_F)$ et la pente ($1/n$). Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

* **$1/n=1$** l'isotherme est linéaire de type C ;

* **$1/n > 1$** l'isotherme est convexe de type S ;

* **$1/n < 1$** l'isotherme est concave de type L (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).

b) Isotherme de Langmuir (1918) :

La première théorie essentielle de l'adsorption des gaz sur des solides fut présentée par Langmuir en 1918, fondée sur l'approche cinétique. Cette approche présume que lorsque le système

est à l'équilibre, le taux d'adsorption est égal au taux de désorption. Ultérieurement, d'autres hypothèses de validité se sont ajoutées pour simplifier l'équation décrivant ce modèle [58] :

- L'adsorption est localisée et ne permet que la formation d'une monocouche.
- Tous les sites sont identiques et la surface est uniforme.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules absorbées et les sites voisins.

L'établissement de l'équation suit le raisonnement ci-après : l'adsorption d'une molécule "P" sur une surface "S" est un équilibre d'adsorption et de désorption.

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_l C_e}{(1 + K_l C_e)} \dots \dots \dots (I. 11)$$

Avec :

- K_l : constante d'équilibre de Langmuir ;
- θ : Taux de recouvrement ;
- q_e : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'absorbant à l'équilibre (mg/g) ;
- q_m : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

Tableau 12: Principaux modèles isothermes de formes linéaires et non linéaires.

Isothermes	Équations Non linéaires	Expression des équations linéaires	Tracés
Langmuir-1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_l C_e}{(1 + K_l C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_l q_m C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_l q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir-3		$q_e = -\frac{q_e}{K_l C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -K_l q_e + K_l q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir-5		$\frac{1}{C_e} = K_l q_m \frac{1}{q_e} - K_l$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(q_e) = f(C_e)$

IV.8. Paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence les variations de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS permettent de prévoir la spontanéité du processus d'adsorption. D'une manière générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$), soit endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH constitue le principal critère permettant de différencier la chimisorption de la physisorption. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [52] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (I.12)$$

Avec :

- **K_d** : coefficient de distribution
- **ΔH** : enthalpie (J/mol)
- **ΔS** : entropie (J/mol·K)
- **T** : température absolue (K)
- **R** : constante des gaz parfaits $8.314 \frac{J}{mol.K}$

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration résiduelle dans la solution :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \dots \dots \dots (I.13)$$

Si C_i (mg/L) représente la concentration initiale du polluant et C_e (mg/L) la concentration à l'équilibre, alors K_d peut également s'écrire sous la forme :

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)V}{C_e m} \dots \dots \dots (I.14)$$

La relation thermodynamique :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots \dots \dots (I.15)$$

Associée à la relation de Van't Hoff :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (I.16)$$

Permet d'aboutir aux expressions thermodynamiques nécessaires à l'étude du processus d'adsorption. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots \dots \dots (I.17)$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (I.18)$$

Le tracé de la droite : $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right) \dots \dots \dots (I.19)$

Permet de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° , tandis que l'évolution de ΔG° renseigne sur la spontanéité du phénomène d'adsorption ainsi que sur son caractère exothermique ou endothermique.

- **Rôle de l'entropie standard d'adsorption (ΔS°)**

$\Delta S^\circ > 0$ Augmentation du désordre du système, généralement liée à la libération de molécules de solvant ou d'ions adsorbés sur la surface.

$\Delta S^\circ < 0$ Diminution du désordre, indiquant une organisation plus structurée des molécules adsorbées sur le solide.

- **Interprétation de l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°)**

$\Delta G^\circ < 0$ Processus spontané et thermodynamiquement favorable.

$\Delta G^\circ > 0$ Processus non spontané dans les conditions étudiées.

IV.9. Principaux adsorbants :

1) Les argiles :

L'argile est une matière naturelle à grains très fins, composée principalement de minéraux argileux mélangés à des impuretés cristallines sous forme de débris rocheux. Elle se caractérise par des particules de très petite taille, généralement inférieures à 2 micromètres. Le terme « argile » peut désigner, selon le contexte, des minéraux, des roches ou des types de sols de de formule

générale ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{XSiO}_2, \text{YH}_2\text{O}$).

2) Zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux possédant une structure tridimensionnelle unique, que l'on trouve fréquemment dans la nature. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ reliés par des atomes d'oxygène portants. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques particulières, elles sont largement utilisées dans des domaines tels que la catalyse, l'adsorption et l'échange d'ions, ce qui en fait des matériaux importants pour de nombreuses applications industrielles et environnementales.

3) Les matériaux mésoporeux :

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur.

4) Gels de silice :

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sont obtenus par réaction entre une solution de silicate de sodium et un acide minéral. Après formation, le gel est lavé, séché puis activé. Ils possèdent une structure poreuse constituée de microparticules sphériques de taille comprise entre 2 et 20 nm. Leur surface est polaire grâce aux groupements hydroxyles [36].

PARTIE V :
LE PLAN DE BOX-BEHNKEN

V.1. Plans des expériences (PEX) :

Les plans des expériences (PEX) est une branche de la statistique appliquée axée sur l'utilisation de la méthode scientifique pour la planification, la réalisation, l'analyse et l'interprétation de données issues d'essais ou d'expériences contrôlés. PEX est une méthodologie mathématique utilisée pour planifier et mener efficacement une étude scientifique qui modifie simultanément les variables d'entrée (X) appelées Facteurs afin de révéler leurs effets sur une variable de sortie (ou plusieurs) (Y) appelée Réponse.

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [59].

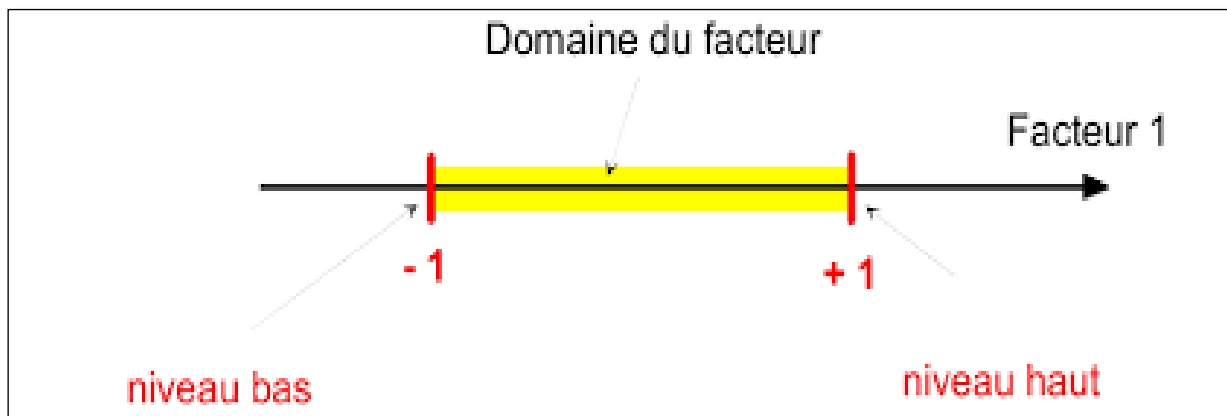


Figure 20: Le domaine de variation du facteur.

V.1.1. Limites de l'approche univariée et intérêt de la RSM :

L'approche classique, dite univariée, consiste à fixer le niveau de tous les facteurs sauf un, puis à répéter la procédure pour chaque paramètre. Cette méthode présente plusieurs inconvénients majeurs :

- * Absence d'estimation des interactions entre les différents facteurs.
- * Nombre d'expériences prohibitif : le nombre d'essais augmente considérablement avec le nombre de facteurs (par exemple, 16 384 expériences pour 7 paramètres à 4 niveaux).
- * Exploration limitée : seule une petite partie du domaine expérimental est réellement examinée.
- * Échec de l'optimisation globale : les puissances optimums globales ne sont pas trouvées par cette méthode.

- * Impossibilité de modélisation : elle ne permet pas d'ajuster un modèle mathématique pour étudier l'évolution du système.

Intérêt de la RSM (Response Surface Methodology)

La RSM, qui s'inscrit dans une approche multivariée simultanée, offre des avantages décisifs pour l'optimisation des processus [60] :

- * Évaluation simultanée : Elle permet d'évaluer plusieurs facteurs en même temps, ce qui réduit le temps et les coûts de recherche.
- * Prévion des interactions : Contrairement à la méthode univariée, elle permet de prévoir et de quantifier les interactions entre les facteurs.
- * Optimisation précise : Son but est de trouver la relation mathématique du second degré liant les réponses aux facteurs, permettant ainsi de déterminer les conditions opératoires optimales (comme une conversion maximale).
- * Efficacité expérimentale : Elle vise à obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations.
- * Visualisation : Elle permet de construire des surfaces de réponses et des courbes d'iso réponses pour visualiser l'évolution de la réponse dans tout le domaine d'étude

V.1.2. Plan de Box-Behnken — Principe et structure :

Le plan de Box-Behnken (BBD) est un plan d'expériences de second ordre utilisé dans la méthodologie des surfaces de réponse (RSM). Il a été introduit par Box et Behnken en 1960 et est particulièrement adapté à l'étude des relations entre plusieurs facteurs et une réponse expérimentale.

Ce plan repose sur trois niveaux codés : -1, 0 et +1. Il permet de construire des modèles quadratiques pour analyser les effets principaux ainsi que les interactions entre les variables.

Pour trois facteurs, les points expérimentaux sont situés aux milieux des arêtes du cube expérimental ainsi qu'au centre. Contrairement à d'autres plans, le BBD n'inclut pas de combinaisons où tous les facteurs sont simultanément à leurs niveaux extrêmes, ce qui le rend plus sûr et plus économique expérimentalement.

Le nombre total d'expériences est donné par :

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \dots \dots \dots (I.20)$$

Où k est le nombre de facteurs et C_0 le nombre de points centraux.

Pour trois facteurs, le plan comprend généralement 15 expériences, mais on peut avoir plus ou moins comme dans la référence [61]

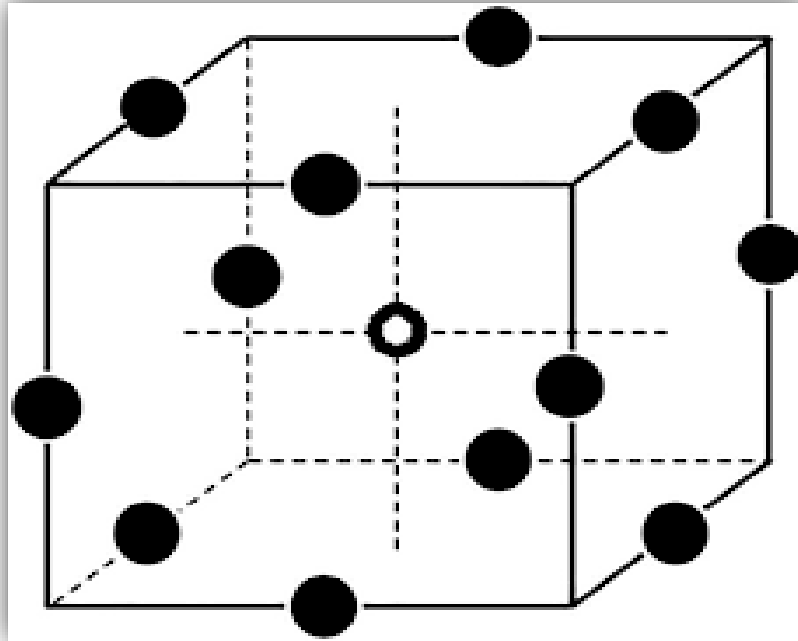


Figure 21: Plan de Box–Behnken à trois facteurs [61].

V.3. Modèle polynomial du second ordre :

Le modèle polynomial du second ordre, également appelé modèle du second degré, constitue l'outil mathématique central de la méthodologie des surfaces de réponse Response Surface Methodology. Il permet d'établir une relation mathématique entre une réponse expérimentale (y) et un ensemble de variables continues (x_i).

De manière générale, le modèle polynomial s'écrit sous la forme :

$$\hat{y} = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j + e \dots \dots \dots (I. 21)$$

Ce modèle est particulièrement utilisé lorsque le système étudié se situe dans une zone proche d'un optimum (maximum ou minimum), où un modèle linéaire du premier degré ne suffit plus à décrire correctement la courbure de la surface de réponse.

Pour une étude à deux facteurs, le modèle du second ordre prend la forme suivante :

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{12}x_1x_2 + e \dots \dots \dots (I.22)$$

Avec :

- a_0 : Est la constante,
- a_1, a_2 : représentent les effets linéaires des facteurs,
- a_{11}, a_{22} représentent les effets quadratiques (courbure),
- a_{12} : Représente l'interaction entre les facteurs,
- e : Correspond à l'erreur ou résidu expérimental.

Les coefficients du modèle sont inconnus a priori et sont estimés à partir des résultats expérimentaux. Cette estimation est réalisée à l'aide de la méthode des moindres carrés, basée sur une approche de régression, et s'exprime sous forme matricielle comme suit :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y \dots \dots \dots (I.23)$$

Où X représente la matrice du modèle et y le vecteur des réponses expérimentales.

Ce modèle permet ainsi de représenter efficacement les phénomènes non linéaires, d'analyser les interactions entre variables et de prédire la réponse dans le domaine expérimental étudié [59].

V.4. Analyse statistique du modèle BBD :

L'analyse statistique du modèle issu du plan Box–Behnken (BBD) constitue une étape fondamentale dans la méthodologie des surfaces de réponse Response Surface Methodology. Elle permet de vérifier la validité du modèle polynomial ajusté, d'évaluer sa capacité prédictive, ainsi que d'identifier les contributions significatives des facteurs étudiés et de leurs interactions [62].

a) Modèle du second ordre :

Le plan Box–Behnken (BBD) est utilisé pour ajuster un modèle polynomial du second degré reliant la réponse aux facteurs étudiés :

$$\hat{y} = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j + e \dots \dots \dots (I.24)$$

b) Indicateurs de qualité du modèle :

L'évaluation du modèle repose sur le coefficient de détermination (R^2), le R^2 ajusté qui corrige l'effet du nombre de variables explicatives, et le R^2 prédit (PRESS) qui permet d'évaluer la capacité prédictive du modèle. Un bon modèle est caractérisé par :

Une valeur élevée de R^2 et Une faible différence entre R^2 ajusté et R^2 prédit

c) Analyse de la variance (ANOVA) :

L'ANOVA permet de tester la significativité du modèle :

- Test F pour la significativité globale du modèle
- Test t pour chaque coefficient du modèle
- Analyse de la contribution des facteurs et des interactions
- Vérification de l'effet des variables sur la réponse

d) Test du manque d'ajustement (Lack of Fit) :

Compare l'erreur du modèle à l'erreur expérimentale (pure error), Si $p\text{-value} > 0,05$, le modèle est considéré comme adéquat Sinon, le modèle ne représente pas correctement les données

e) Interactions entre facteurs :

Les interactions représentent l'effet combiné de deux facteurs ou plus sur la réponse

$$a_{ij}x_i x_j. \dots \dots \dots (I. 25)$$

Si a_{ij} est significatif ($p < 0,05$) : interaction réelle entre facteurs sinon : les facteurs agissent indépendamment

Les interactions permettent d'analyser les effets combinés des facteurs, de montrer que l'effet d'un facteur dépend d'un autre et sont essentielles pour l'optimisation du procédé

V.5. Revue bibliographique — BBD appliqué à l'adsorption du BM :

Cette partie présente une synthèse des travaux antérieurs portant sur l'application du plan d'expériences Box-Behnken (BBD) dans l'étude du processus d'adsorption du Bleu de Méthylène.

Tableau 13 : Revue bibliographique — BBD appliqué à l'adsorption du BM

Facteurs étudiés	Type de modèle	Méthode d'analyse	Évaluation du modèle	Résultats généraux	Validation du modèle (Inferred)	Réf
-Dose de l'adsorbant (0,4–2,4 g /L), -Temps de contact (0–120 min), -Concentration de colorant BM (100–500 mg L)	Modèle de régression quadratique (second ordre)	ANOVA + Surfaces de réponse (RSM)	Coefficient de corrélation $R^2 = 0,970$ F-value = 152,2 P-value < 0,01	Élimination optimale de 89,48 % ; efficacité maintenue sur 6 cycles de régénération	Le modèle est validé car les valeurs prédites sont en accord étroit avec les données expérimentales et le coefficient $R^2 \approx 1$.	[63]
-Charge en CTAB (0-50 %), -Dose d'adsorbant (0,02–0,06 g), -pH (4–10), -Température (30–60C°), -Temps de contact (5–30 min)	Modèle polynomial du second ordre (quadratique)	ANOVA + Surface de réponse 3D	F-value =215,01 P-value <0,0001 $R^2 = 0,99$	L'élimination a atteint 86,24 %	Modèle validé statistiquement avec une excellente corrélation entre les valeurs réelles et prédites ($R^2=0,99$).	[64]

PARTIES VI :
ÉLÉMENTS DE CRÉATION
D'ENTREPRISE EN ALGÉRIE

VI.1. Contexte de l'entrepreneuriat en Algérie :

L'entrepreneuriat est considéré en Algérie comme un moteur essentiel du développement économique, visant à diversifier l'économie (très dépendante des hydrocarbures), créer de la richesse et lutter contre le chômage. Bien que l'intérêt pour les Petites et Moyennes Entreprises (PME) soit relativement récent, le secteur a connu une expansion fulgurante, dépassant le million d'unités en 2016.

Le paysage entrepreneurial algérien se caractérise par :

Un profil jeune et instruit : Plus de 60 % des entrepreneurs ont moins de 35 ans, et plus de 91 % possèdent un niveau d'instruction secondaire ou universitaire.

La dominance des services : Le secteur des services représente plus de 50 % des PME, suivi par l'artisanat (23 %).

Le poids des entreprises familiales : Elles constituent 95 % du tissu économique des PME.

Un environnement des affaires difficile : L'Algérie fait face à des contraintes structurelles majeures telles qu'une bureaucratie lourde, des relents de corruption, et une fiscalité très élevée (taux d'imposition total de 65,5 %, le plus fort de la région MENA).

Une concurrence inégale : Le secteur privé souffre du favoritisme accordé aux entreprises publiques dans la commande publique et de la pression du secteur informel, qui représente plus de 34 % du PIB.

Un fort taux de mortalité : Les PME, particulièrement dans les services et le commerce, peinent à survivre et à se pérenniser en raison de la défaillance de la qualité institutionnel [65][66][67]

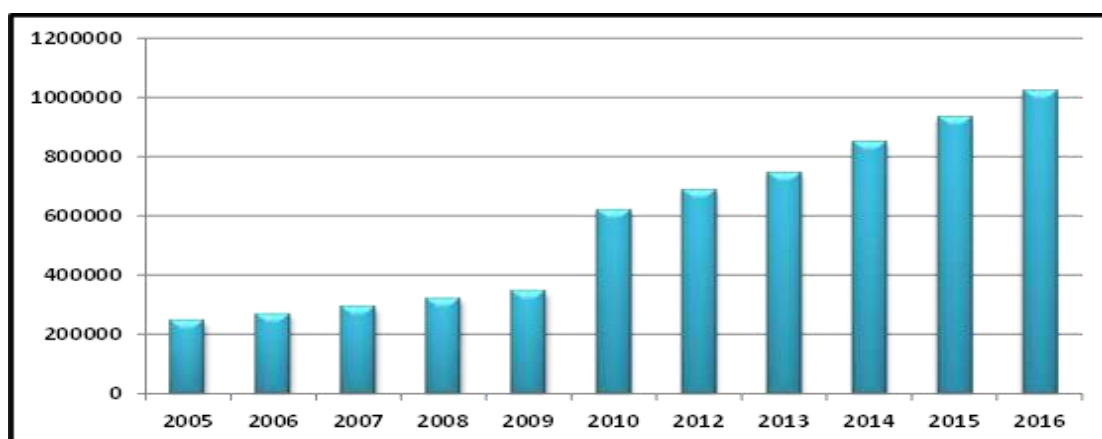


Figure 22: Évolution du nombre de PME en Algérie [65]

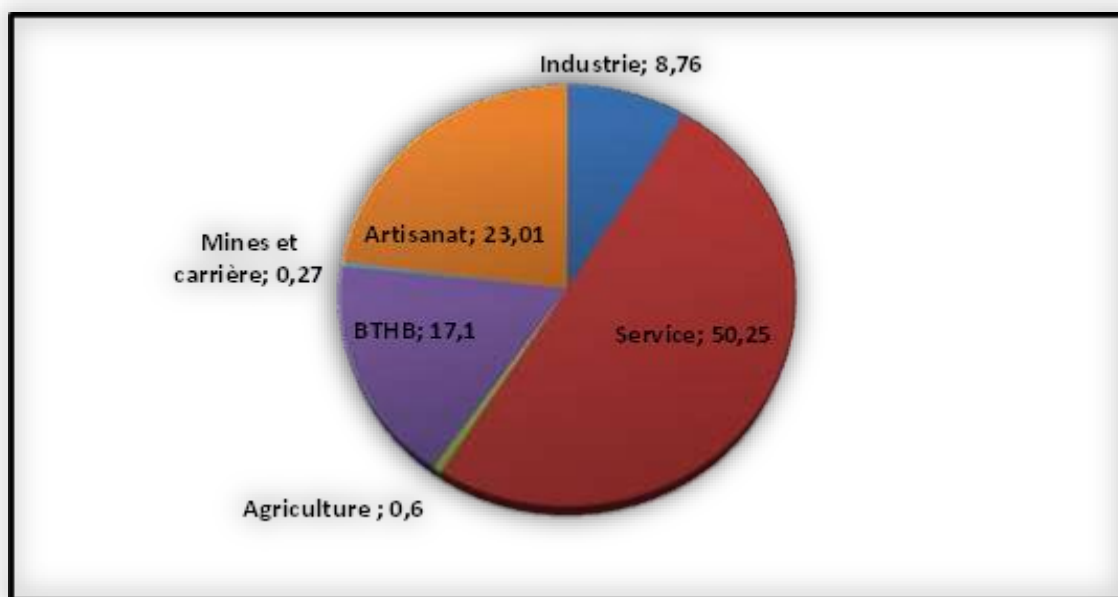


Figure 23: Répartition des PME par secteurs d'activité en Algérie 2016

La figure 23 nous indique la répartition des PME par secteur d'activité. Nous pouvons constater que, les services restent le secteur privilégié par les jeunes entrepreneurs, il représente à lui seul plus de 50% des PME du pays. Suivi de l'artisanat qui représente 23% du total des PME.

Les PME qui sont une catégorie spécifique d'entreprises locales et régionales, contribuent à résorber le chômage. En termes d'emploi, les PME privées emploient 2511674 dont 1489443 salariés et 1022231 employeurs.

VI.2. Dispositifs institutionnels disponibles :

Pour encourager la création d'entreprises, l'État algérien a mis en place plusieurs dispositifs, principalement axés sur le financement et l'accompagnement des micro-projets :

- **ANSEJ (Agence Nationale de Soutien à l'Emploi de Jeunes) :** Créée en 1996, elle accompagne les porteurs de projets de moins de 35 ans pour la création ou l'extension de micro-entreprises. Elle finance en moyenne 45 projets par jour.
- **ANGEM (Agence Nationale pour la Gestion du Microcrédit) :** Lancée en 2004, sa mission est de favoriser la création de micro-entreprises dans les zones urbaines et rurales, en encourageant les activités génératrices de revenus.
- **CNAC (Caisse Nationale d'Assurance Chômage) :** Créée en 1994, elle aide les chômeurs âgés de 30 à 50 ans à créer leur propre activité via un soutien financier et un accompagnement à chaque phase du projet.

- **ANDI (Agence Nationale de Développement de l'Investissement) :** Elle fait partie des dispositifs globaux de soutien aux investissements.
- **Fonds de garantie :** Mis en place dès 1998 pour faciliter l'accès au crédit bancaire pour les PME.
- **ANVREDET (Agence Nationale de Valorisation des Résultats de la Recherche et du Développement technologique) :** Elle est censée soutenir l'innovation, bien que les sources soulignent un manque de soutien effectif pour les idées innovantes jusqu'au stade du Business Plan.

Malgré l'existence de ces structures, le passage de l'intention à l'acte entrepreneurial reste complexe, avec un taux de création d'entreprises nouvelles porteuses de richesse de seulement 0,6 % en 2016. L'amélioration de la qualité institutionnelle et l'allègement des procédures administratives (12 étapes pour enregistrer une société en Algérie) restent des défis majeurs pour ces institutions

CHAPITRE II :
ETUDE EXPERIMENTALE

PARTIE I :

MATERIELS ET METHODES

II.1 Présentation et justification de la biomasse précurseur

La biomasse utilisée dans ce travail est la paille de blé, collectée localement dans la wilaya de Bordj Bou Arreridj (Algérie), principalement auprès des exploitations agricoles après les campagnes de récolte des céréales.

La composition lignocellulosique de la paille de blé, rapportée dans la littérature pour les biomasses agricoles similaires, est la suivante : cellulose (35–45 %), hémicellulose (20–30 %), lignine (10–18 %), cendres (5–10 %), avec une humidité variante entre 8 et 15 % selon les conditions de stockage. Cette composition riche en composés carbonés lui confère un potentiel élevé pour la production de charbon actif.

La wilaya de Bordj Bou Arreridj se caractérise par un important potentiel agricole, où les terres agricoles représentent environ 25 % de la superficie totale. Les zones de production céréalière sont réparties sur plusieurs communes et plaines fertiles, notamment : Bordj El Gedir, Ras El Oued, Ouled Dahmane, Ouled Sidi Brahim, Aïn Taghrout, El M'Hir, Mansoura, Aïn Tesra, ainsi que les régions agricoles de El Yachir, Medjana et Belimour. Ces zones contribuent fortement à la production de blé et d'orge, générant ainsi d'importantes quantités de résidus agricoles, principalement la paille [68].

Le choix de cette biomasse est justifié par plusieurs facteurs. D'une part, sa disponibilité abondante et locale dans les zones agricoles de la région en fait une ressource facilement accessible. D'autre part, son coût faible (Le prix de la paille de blé varie entre 10 et 60 DA/kg, tandis que le prix de la botte de paille varie entre 450 et 600 DA, selon la disponibilité, la taille et les conditions du marché), ainsi que son absence de valorisation industrielle significative, favorisent son utilisation dans des procédés de valorisation. Enfin, sa richesse en cellulose et lignine, composés riches en carbone, la rend particulièrement adaptée à la production de charbon actif lors de la pyrolyse. Ainsi, la paille de blé constitue une biomasse renouvelable, écologique et économiquement intéressante pour la production de matériaux adsorbants.



Figure 24 : Biomasse lignocellulosique de la paille de blé

II.2. Fabrication du charbon actif :

II.2.1. Matériel :

Les équipements utilisés dans ce travail proviennent du laboratoire de l'Université de Bordj Bou Arreridj et ont permis la réalisation des essais expérimentaux dans des conditions contrôlées.



Figure 25: Étuve, Broyeur à boulets et Four d'incinération.

II.2.2. Méthodes :

- 1. Le séchage :** il consiste à éliminer l'humidité (l'eau) contenue dans la matière première. Cette opération est réalisée à une température de 80 °C pendant deux heures afin de réduire la teneur en eau et d'améliorer les propriétés de la matière pour les étapes suivantes.
- 2. Le broyage :** La matière lignocellulosique est d'abord broyée en particules fines, jusqu'à une taille d'environ 200 μm , afin d'augmenter la surface de contact et de faciliter les étapes ultérieures du traitement.



Figure 26: Broyage de la biomasse jusqu'à une granulométrie de 200 µm

- 3. L'activation :** la matière lignocellulosique est activée par traitement chimique avec l'acide phosphorique (H_3PO_4), selon un rapport solide/agent activateur de 1 :2, afin de développer sa porosité et améliorer ses propriétés d'adsorption
- 4. La carbonisation :** La matière broyée est chauffée à haute température (400 °C) pendant deux heures, en absence d'air, afin d'éliminer les composés volatils et d'obtenir un charbon brut.
- 5. Le lavage par filtration :** Est une étape réalisée après l'activation du charbon actif afin d'éliminer les impuretés et les résidus chimiques. Le charbon est lavé avec de l'eau et parfois avec une solution utilisée pour ajuster le pH et neutraliser l'acidité ou l'alcalinité du matériau. Ensuite, la filtration permet de séparer le solide du liquide de lavage, afin d'obtenir un charbon plus pur et prêt pour les étapes suivantes le séchage.
- 6. Stockage du charbon actif en laboratoire :** Le charbon actif est conservé au laboratoire dans des récipients hermétiques, dans un endroit sec et à l'abri de l'humidité et des substances chimiques volatiles, tout en évitant son exposition directe à l'air. Ces conditions sont essentielles pour préserver ses propriétés d'adsorption et maintenir son efficacité.

II.3. Analyse de l'adsorption du charbon actif :

II.3.1. Matériel :

		
Bain marie	Balance électrique	Fioles jaugées

		
Agitateur magnétique	Spectrophotométrie UV-Visible	pH-mètre

Figure 27 : Équipements de laboratoire utilisés

II.3.2. Principe de la mesure en Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique qui permet de mesurer la capacité d'une substance à absorber la lumière dans les domaines ultraviolet et visible. Elle repose sur l'interaction entre le rayonnement lumineux et la matière. Lorsqu'un faisceau de lumière, sélectionné à une longueur d'onde précise, traverse une solution, une partie de cette lumière est absorbée par les molécules présentes, tandis que le reste est transmis. Cette absorption dépend de la nature chimique de la substance ainsi que de sa concentration.

Le spectrophotomètre compare l'intensité de la lumière incidente à celle transmise après passage dans l'échantillon. La diminution de l'intensité lumineuse est liée à la quantité de lumière absorbée, ce qui permet d'obtenir une mesure appelée absorbance.

Chaque composé possède un spectre d'absorption caractéristique, avec une longueur d'onde maximale (λ_{max}) où l'absorption est la plus élevée. Cette propriété est utilisée pour identifier les substances et suivre leur évolution en solution.

Le fonctionnement de l'appareil repose sur :

- Une source lumineuse (UV et/ou visible),
- Un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde,
- Une cuve contenant l'échantillon,
- Un détecteur qui mesure la lumière transmise.

II.2.3. Produits :

- Charbon actif
- Acide chlorhydrique HCl
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Bleu de méthylène

II.3.4. Application d'adsorption :

II.3.4.1. Préparation des solutions mère du Bleu de méthylène :

La solution mère de Bleu de méthylène a été préparée en dissolvant avec précision 30 mg de colorant

$C_{16}H_{18}ClN_3S$ dans un volume de 1 litre d'eau distillée, Le solide a été pesé à l'aide d'une balance analytique, puis transféré dans une fiole jaugée de 1 L. Une petite quantité d'eau distillée a été ajoutée pour dissoudre complètement le colorant, suivie d'un ajustement au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue présente une concentration de 30 mg/L et a été utilisée comme solution mère pour les différentes expériences d'adsorption.

II.3.4.2. Détermination du λ_{max} du Bleu de méthylène par UV-Visible :

La longueur d'onde maximale d'absorption du Bleu de méthylène a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. Une solution diluée du colorant a été préparée à partir de la solution mère, puis introduite dans une cuve en quartz propre. Un balayage des longueurs d'onde a été effectué dans l'intervalle de 200 à 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. L'absorbance de la solution a été enregistrée en fonction de la longueur d'onde. La valeur de λ_{max} correspond à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. Cette valeur a été retenue pour la suite des analyses quantitatives.

II.3.4.3. Étalonnage de solution :

L'étalonnage d'une solution est une étape fondamentale en chimie analytique qui consiste à déterminer la relation entre la concentration d'un analyte et une grandeur mesurable (généralement l'absorbance). Cette procédure permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'un échantillon.

Dans le cas de la spectroscopie UV-Visible, l'étalonnage repose sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec :

- A : absorbance (sans unité)
- ε : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- l : épaisseur de la cuve (cm)
- C : concentration ($mol \cdot L^{-1}$)

Principe de l'étalonnage :

Une série de solutions étalons (5 béchers de 10 ml) de concentrations connues est préparée à partir d'une solution mère (Bleu de méthylène) (6.12.18. 24. 30 mg/L). L'absorbance de chaque solution est mesurée à une longueur d'onde fixe ($\lambda_{max}=664$). Ensuite, une courbe d'étalonnage est tracée Absorbance = f(Concentration).

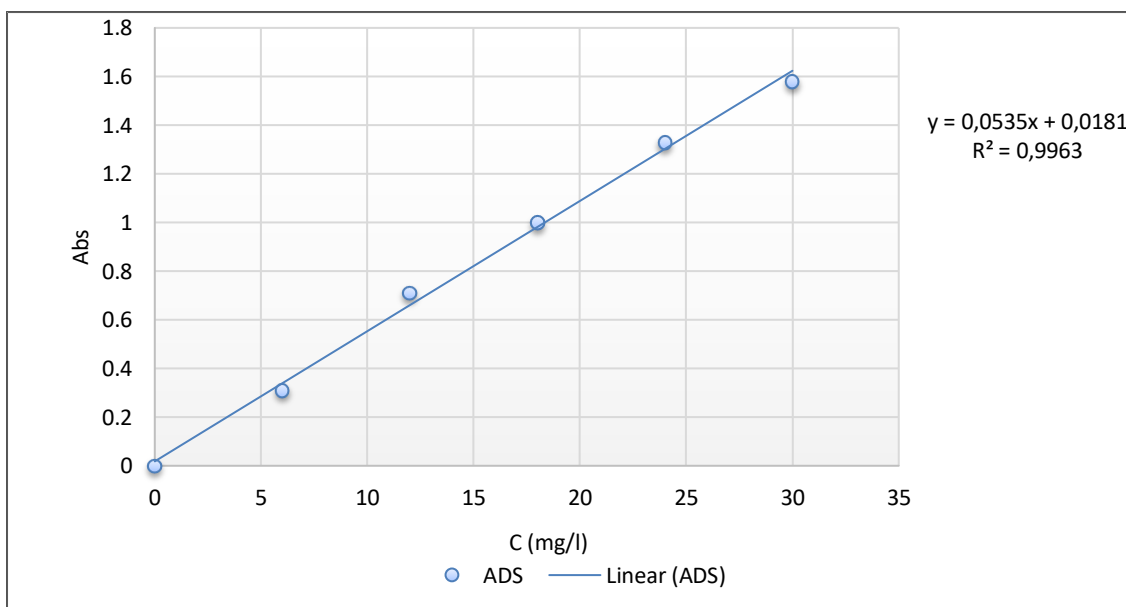


Figure 28: Courbe d'étalonnage.

II.3.4.4. Plan de Box-Behnken — Protocole expérimental complet :

Dans ce travail, le plan d'expériences Box–Behnken (BBD) a été utilisé afin d'optimiser les conditions d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) sur le charbon actif.

Trois facteurs principaux ont été sélectionnés pour contrôler le processus d'adsorption :

- * Le pH du milieu,
- * La concentration initiale du colorant (BM),
- * La dose de charbon actif.

Un ensemble d'expériences a été réalisé selon le plan BBD, en faisant varier ces facteurs à différents niveaux (faible, moyen et élevé), tout en mesurant le rendement d'élimination du colorant pour chaque essai.

Tableau 14: niveaux expérimentaux du plan Box–Behnken

	Faible (-1)	Moyen (0)	Élevé (1)
pH	4	7	10
La concentration du polluant (C_o) [mg/l]	10	20	30
La concentration du charbon (C_h) [g/l]	0,5	1	1,5

Ce plan permet d'étudier à la fois l'effet individuel de chaque paramètre ainsi que les interactions entre deux, afin de déterminer les conditions optimales donnant la meilleure efficacité d'adsorption.

L'analyse des résultats a permis de développer un modèle mathématique capable de prédire le taux d'élimination et d'identifier les conditions optimales du procédé

Tableau 15: Plan d'expériences Box–Behnken (variables codées et réelles).

X1 (pH)	X2(C ₀ [mg/l])	X3(C _h [g/l])
4	10	1
10	10	1
4	30	1
10	30	1
4	20	0,5
10	20	0,5
4	20	1,5
10	20	1,5
7	10	0,5
7	30	0,5
7	10	1,5
7	30	1,5
4	20	1
7	20	1
10	20	1

X1	X2	X3
-1	-1	0
1	-1	0
-1	1	0
1	1	0
-1	0	-1
1	0	-1
-1	0	1
1	0	1
0	-1	-1
0	1	-1
0	-1	1
0	1	1
0	0	0
0	0	0
0	0	0

Partie du travail expérimental :

Les expériences ont été réalisées selon le plan d'expériences Box–Behnken (BBD) afin d'étudier et d'optimiser le processus d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) sur le charbon actif. Des solutions aqueuses de volume constant de 100 ml ont été préparées à l'aide d'eau distillée, avec ajustement du pH à trois niveaux différents (4, 7 et 10), ainsi que la variation de la concentration initiale du colorant (BM) et de la dose de charbon actif selon la matrice expérimentale. Dans chaque essai, un facteur est maintenu constant tandis que les deux autres sont variables selon le plan, afin d'étudier de manière précise les effets individuels et les interactions entre les trois paramètres. Après préparation, les solutions sont agitées pendant une heure à une température constante de 25°C afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption, puis le charbon actif est séparé et la concentration résiduelle du colorant est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. La quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) est calculée à partir des concentrations initiales et finale. À partir des valeurs de C_0 et C_e , l'efficacité d'adsorption est évaluée afin de déterminer

l'influence de chaque facteur et d'identifier les conditions optimales donnant le meilleur rendement d'élimination du BM.

II.3.4.5. Analyse cinétique de l'adsorption du colorant sur le charbon actif (temps de contact)

L'étude de la cinétique d'adsorption est réalisée afin de suivre l'évolution de l'élimination d'un polluant (colorant) par le charbon actif en fonction du temps. Dans un premier temps, une solution de travail de concentration connue (30 mg/l) est préparée à partir d'une solution mère. Le pH de la solution mère est ajusté à 4 à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) afin d'assurer des conditions expérimentales contrôlées. Une masse précise de charbon actif ($m = 0,5$ g) est ensuite introduite dans un volume déterminé de la solution ($V = 200$ ml) placé dans un bécher. Le mélange est soumis à une agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'assurer un bon contact entre le charbon actif et le colorant. Le temps est déclenché dès l'ajout de l'adsorbant ($t = 0$). À des intervalles de temps réguliers (Les mesures sont réalisées à des intervalles d'une minute, puis de dix minutes), des échantillons sont prélevés puis immédiatement filtrés afin d'éliminer les particules de charbon actif et stopper le processus d'adsorption. Les concentrations résiduelles du colorant sont ensuite déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$),

Après étalonnage préalable :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où q_t représente la quantité adsorbée à l'instant t , C_0 la concentration initiale, C_t la concentration à l'instant t , V le volume de la solution et m la masse de charbon actif.

Enfin, les courbes $C_t = f(t)$ et $q_t = f(t)$ sont tracées afin d'étudier la vitesse d'adsorption et de déterminer le temps d'équilibre (équilibre d'adsorption), correspondant au moment où la concentration devient constante.

II.3.4.6. Analyse Isotherme de l'adsorption du colorant sur le charbon actif :

L'étude des isothermes d'adsorption est réalisée afin d'évaluer l'effet de la concentration initiale et de la température sur la capacité d'adsorption du charbon actif. Nous préparons plusieurs solutions de colorant à un pH égal à 4 avec des concentrations différentes et connues (50, 60, 80,

100, 300 et 500 mg/l). Chaque solution est placée dans un bécher, auquel on ajoute la même quantité de charbon actif (0,5 g) (masse fixe m) afin d'assurer la comparabilité des résultats. Les béchers sont ensuite placés dans un bain-marie réglé à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C...) afin d'étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption. Les échantillons sont maintenus dans le bain-marie pendant 24 heures, puis retirés. Après ce temps, ils sont filtrés afin de séparer le charbon actif du liquide.

Les absorbances sont ensuite mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximale (λ_{max}). À partir de la courbe d'étalonnage, les concentrations à l'équilibre C_e sont déterminées.

La quantité adsorbée à l'équilibre est calculée selon la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots \dots \dots (II.3)$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre
- C_0 : concentration initiale
- C_e : concentration à l'équilibre
- V : volume de la solution
- m : masse du charbon actif

Enfin, les isothermes d'adsorption sont tracées sous la forme :

$$q_e = f(C_e) \dots \dots \dots (II.4)$$

Afin d'étudier l'effet de la température sur le comportement d'adsorption

CHAPITRE III :
Résultats et discussion

III. Résultats et discussion :

III.1. Application du plan d'expériences

III.1.1.Choix des facteurs :

Notre objectif sert à étudier et paramétrer l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif préparée aux niveaux de laboratoire. Afin d'optimiser les paramètres de notre étude, nous avons utilisé le modèle d'expérience Box –Behnken à trois facteurs. Nous avons pris comme facteurs d'entrée les facteurs suivants qui sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau 16: Facteurs choisis pour l'expérience

	Facteurs	Min (-1)	Max (+1)
F_1	Le pH	4	10
F_2	La concentration du polluant (C_o) [mg/l]	10	30
F_3	La concentration du charbon (C_h) [g/l]	0.5	1.5

Ces facteurs sont choisis en regardant différentes recherches bibliographiques et par des expériences préliminaires. Tous les autres paramètres sont maintenus constants lors des expériences.

La réponse choisie dans cette étude est l'adsorption

III.1.2. Modélisation :

Nous avons opté pour le plan d'expériences de Box-Behnken à trois facteurs, lequel comprend 15 résultats expérimentaux ou réponses, obtenus à partir de la réalisation des 15 essais. Les niveaux des facteurs dans ces expériences ont été définis de manière méthodique et suivant un ordre prédéfini dès le départ. Le tableau ci-après présente la diversité des facteurs ainsi que les réponses associées pour chaque expérience.

Tableau 17: Essais et réponses du plan box-Behnken

Essai N°	F1 (pH)	F2 (C _o)	F3 (C _h)	Q _e (mg/g)
1	-1	-1	0	9,7589
2	1	-1	0	9,4411
3	-1	1	0	29,7215
4	1	1	0	29,2168
5	-1	0	-1	39,6673
6	1	0	-1	31,1813
7	-1	0	1	13,0231
8	1	0	1	12,5745
9	0	-1	-1	19,8168
10	0	1	-1	58,8075
11	0	-1	1	5,8953
12	0	1	1	19,4654
13	0	0	0	18,8991
14	0	0	0	19,5533
15	0	0	0	19,7028

Nous avons utilisé deux logiciels de calcul, Excel et Minitab pour déterminer les coefficients du modèle ainsi que les autres paramètres statistiques, pour trouver le modèle de l'équation on a recours à la résolution du système matriciel sous la forme :

$$X A = Y \quad (\text{III.1})$$

En remplaçant les différents coefficients dans l'équation du modèle appliqué, nous avons obtenu l'équation mathématique (III- 2) suivante :

$Q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = 29.2 - 0,37 pH + 2,029 C_0 - 53,3 C_c - 0,096 pH^2$ $+ 0,0102 C_0^2 + 22,38 C_c^2 - 0,0016 pH * C_0$ $+ 1,340 pH * C_c - 1,271 C_0 * C_c$	(III.2)
--	---------

La représentation des coefficients et leurs interactions obtenues, sont rapportés sur la Figure29

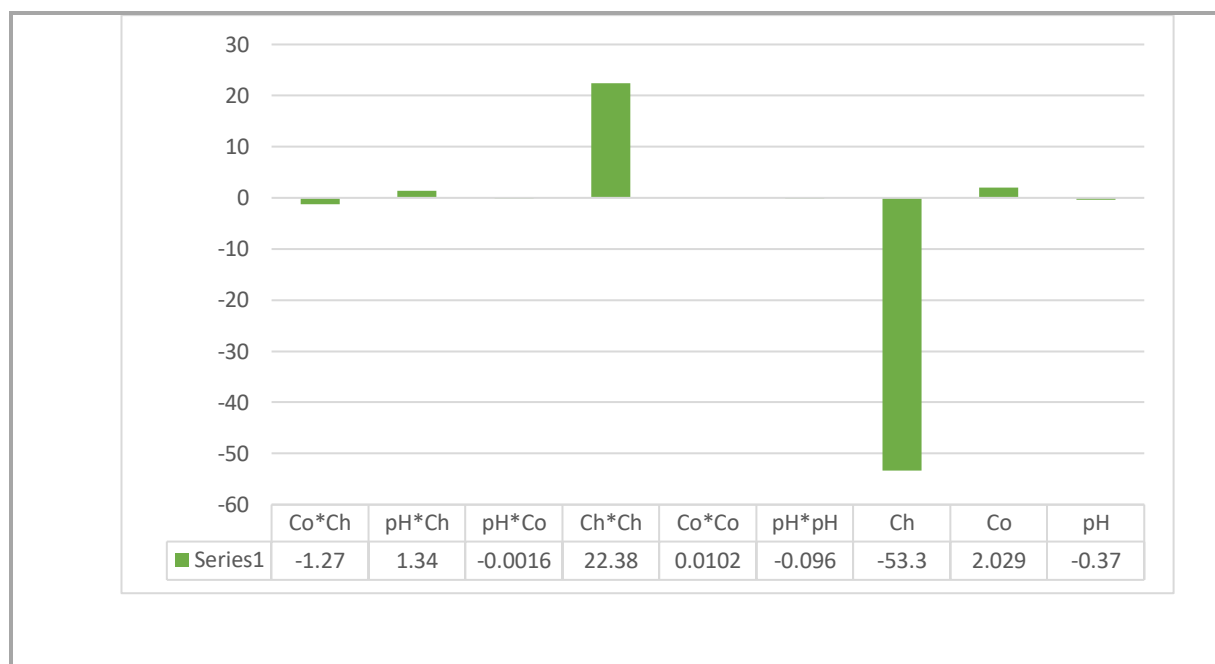


Figure 30 : Effet des facteurs principaux et leurs interactions

Nous permettons d'observer l'effet des facteurs étudiés sur la réponse. Les résultats obtenus montrent que les facteurs qui influent d'une manière positive sur la réponse sont, Co, l'interaction pH/Ch. et l'effet quadratique Ch./Ch. L'effet de C_o moins remarquable, l'effet quadratique de Ch. à la plus grande influence avec un facteur d'environ 22. D'autre coté, la concentration du charbon Ch. influe négativement sur la réponse d'un facteur -53 c'est la plus grande influence, suivie par l'interaction Co/Ch. Les autres facteurs ont une influence faible sur la quantité de la matière absorbée soit positivement ou négativement, cette influence est peut-être négligeable.

III.1.3. Evaluation de l'adéquation du modèle statistique :

Pour faire une comparaison entre le modèle généré et les valeurs de l'expérience, nous avons tracé les résultats obtenus par le modèle en abscisse et les résultats de l'expérimentation sur l'ordonnée, le graphique Montre cette dépendance où on voit une distribution des points très bien allongée sur une droite. Un coefficient de détermination $R^2 = 0.98$ explique une très grande relation linéaire entre les résultats expérimentaux et les valeurs du modèle, cette tendance donne une bonne interprétation pour une justification du modèle trouvé malgré la présence de quelques points qui sont faiblement éloignés de la droite de régression linéaire.

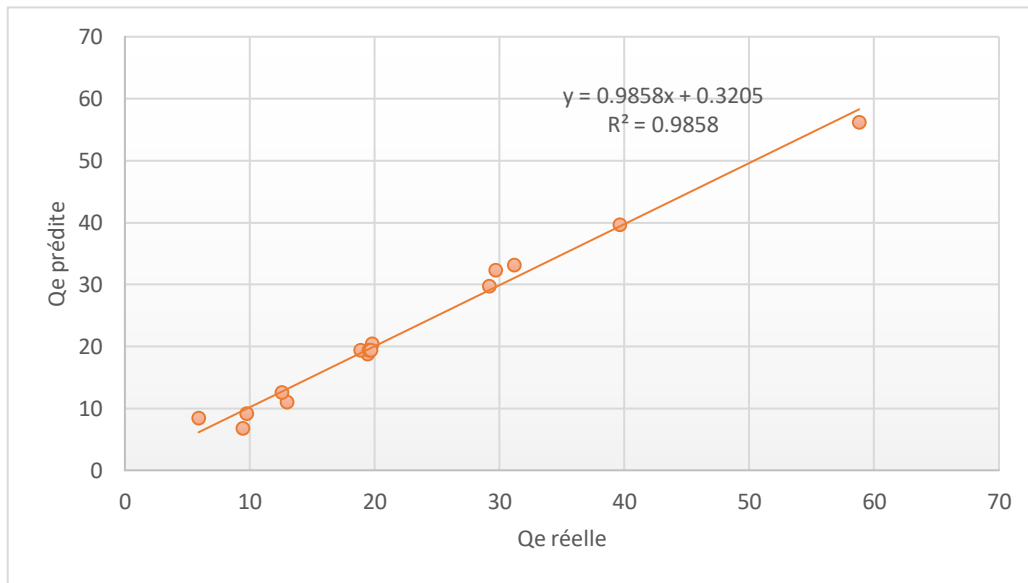


Figure 31: Dépendance de la réponse réelle en fonction de la réponse prédite

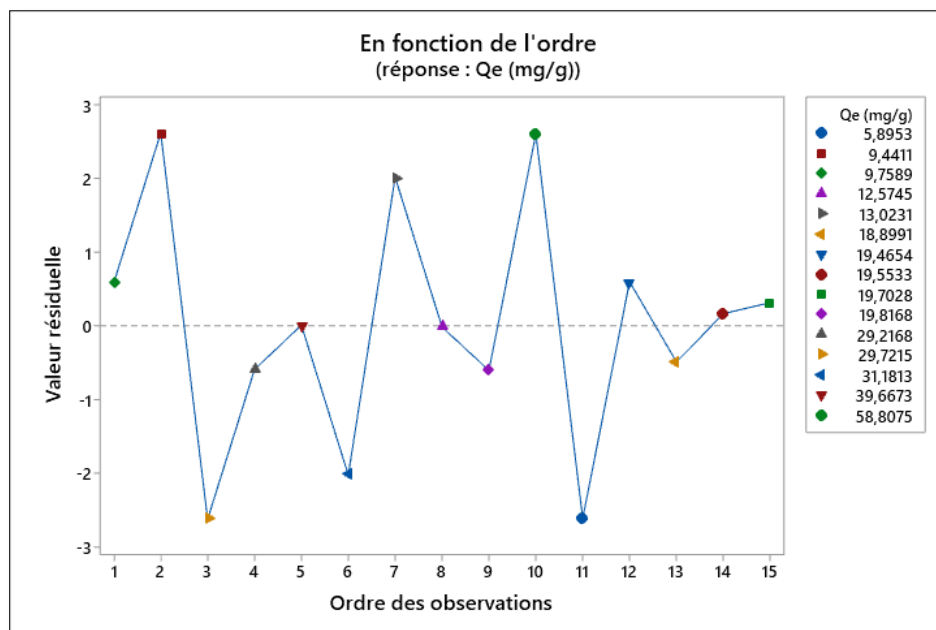


Figure 32: Diagramme de dispersion des résidus

Aussi, le diagramme de la dispersion des résidus, montre que presque la totalité des points sont proches de la ligne zéro, la majorité des erreurs sont acceptables. Les erreurs dus à l'expérimentation n'ont pas vraiment une influence remarquable sur l'ajustement du modèle.

III.1.4. Justification du modèle est signification des facteurs :

On première étape, le modèle de régression peut être justifié par le coefficient de détermination R^2 ,

Si sa valeur est proche de l'unité (1) le modèle d'ajustement est justifié, dans notre cas d'étude $R^2 = 0.98$, il est vraiment proche de 1 cela justifie une validation du modèle. L'autre méthode est l'utilisation de l'ANOVA, cette dernière se résume dans ce tableau :

Tableau 18: ANOVA pour validation du modèle

Source de variation	SC	DDL	CM	F0	F(alpha)
Modèle	2591,2	9	287,91	38,73	4,7725
Résiduel	37,168	5	7,4336		
Total	2628,3	14			

Dans notre étude, on a utilisé un niveau de signification $\alpha = 5\%$. Et comme $F_0 = 38.7 > F_\alpha = 4.77$, on accepte alors l'hypothèse qui signifie qu'il y a une dépendance entre la variable d'entrée (les facteurs) et la réponse (Q_e) et par conséquence, le modèle est valide.

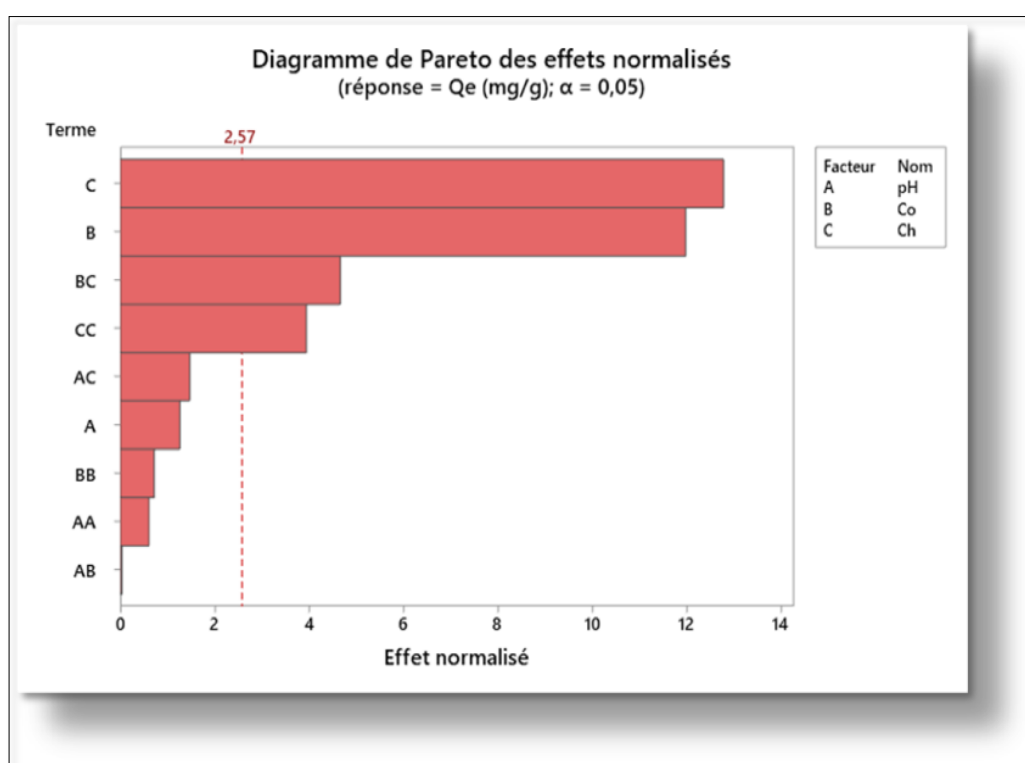


Figure 33: Diagramme de dispersion des résidus

Tandis que pour la signification des facteurs, on va utiliser le diagramme de Pareto des effets normalisés. Les termes significatifs sont ceux qui ont une valeur supérieure ou égale à 2.57 (Figure

32), il est clair que la majorité des termes sont significatifs, les deux premiers termes sont C_o et C_h , ils prennent la grande part, suivis par l'effet de l'interaction de ces deux concentrations puis l'effet quadratique de la concentration C_c

III.1.5. Diagrammes des effets principaux :

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur l'adsorption.

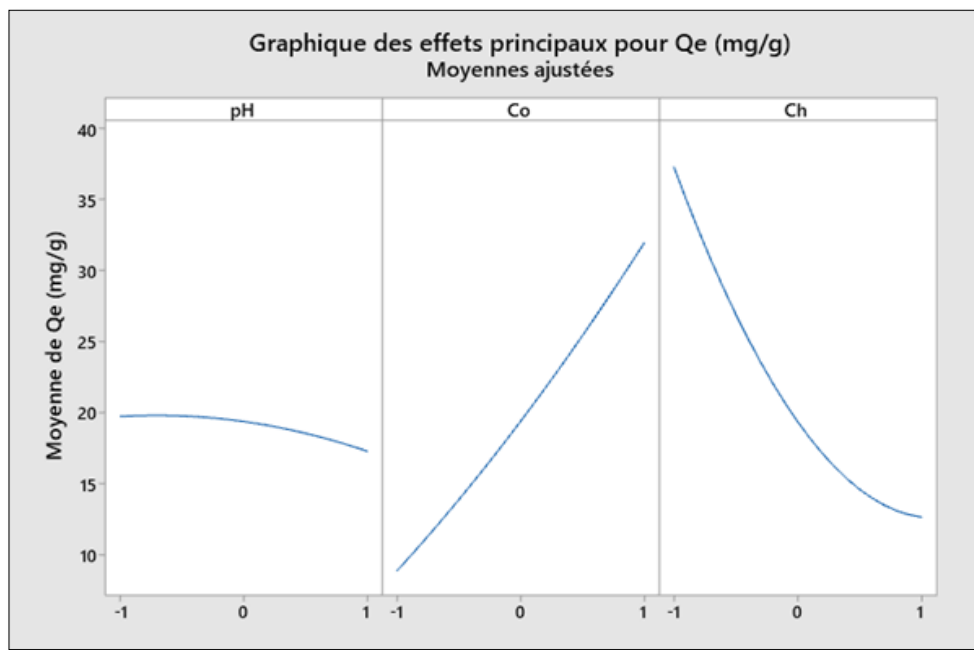


Figure 34 : Diagramme des effets principaux pour la quantité de matière adsorbée

D'après la Figure 33 on a :

- C_o influe positivement sur la quantité de Q_e . L'augmentation de C_o conduit à une augmentation rapide de Q_e d'une valeur minimale inférieure à 10mg/g à une valeur d'environ 32mg/g.
- Contrairement, le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration du charbon, cette diminution est très rapide. Q_e diminue de sa valeur maximale pour un indice (-1) à une valeur proche de 14mg/g.

Pour une concentration minimale de charbon (-1), la quantité de matière adsorbée est maximale, elle est environ 38 mg/g. L'augmentation de C_h conduit à une diminution rapide de la quantité de matière adsorbée, elle atteint une valeur 14 pour une concentration du charbon maximale 1.5 g/l.

- L'influence du pH sur la réponse n'est pas vraiment remarquable. Quand le pH varie de sa plus petite valeur 'indice -1' à sa valeur maximale 'indice +1' on assiste à une très faible diminution de la quantité de la matière absorbée.

III.1.6. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur l'adsorption :

Les diagrammes des interactions sont généralement utilisés pour visualiser les interactions pendant une opération ANOVA, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur.

Remarque Les diagrammes montrent que plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé. Si les courbes sont parallèles indiquent l'absence d'interactions.

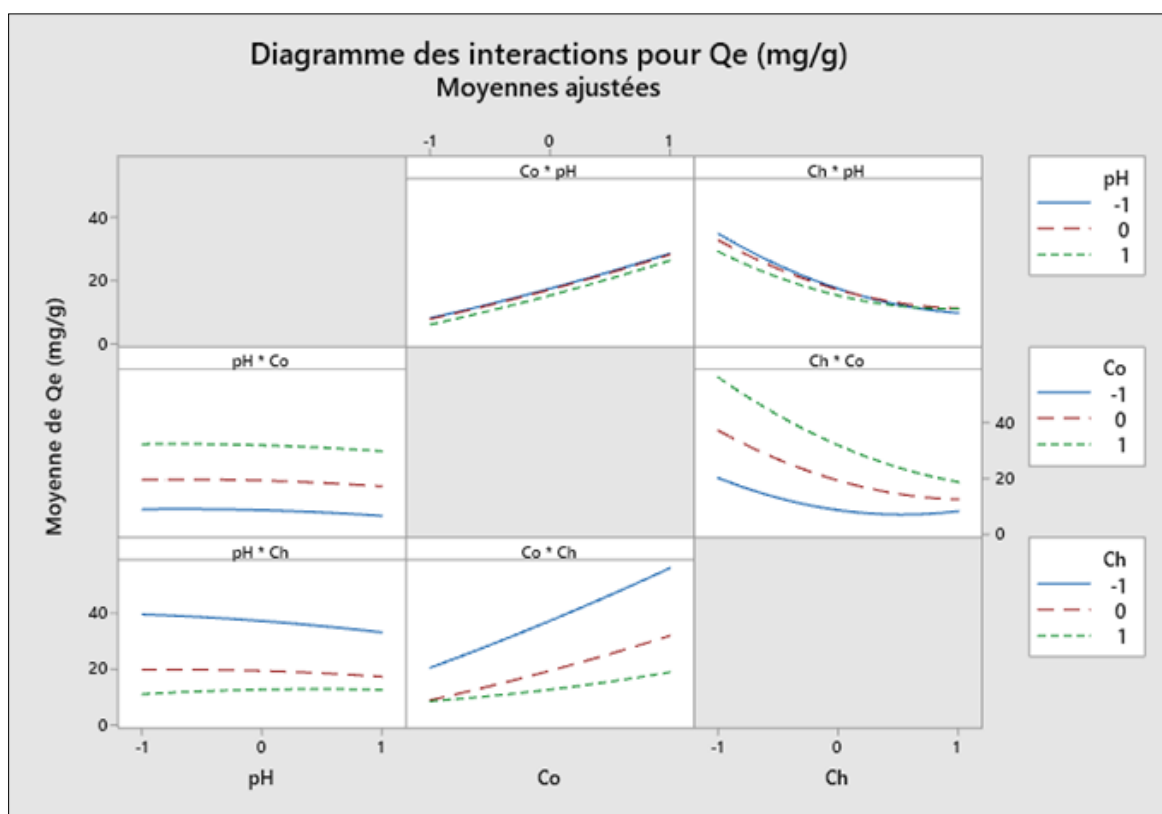


Figure 35: Diagramme des effets principaux pour l'adsorption

D'après cette figure, on constate qu'il n'y a aucune interaction entre les trois facteurs.

D'une manière générale, les valeurs maximales de Q_e sont notées pour la valeur maximale de Co et la valeur minimale de Ch. cela pour toute la plage de variation de pH. On marque aussi que la quantité de matière adsorbée est maximale et vaut environ 60 mg/g pour une concentration du charbon minimale Ch. 'indice -1'.

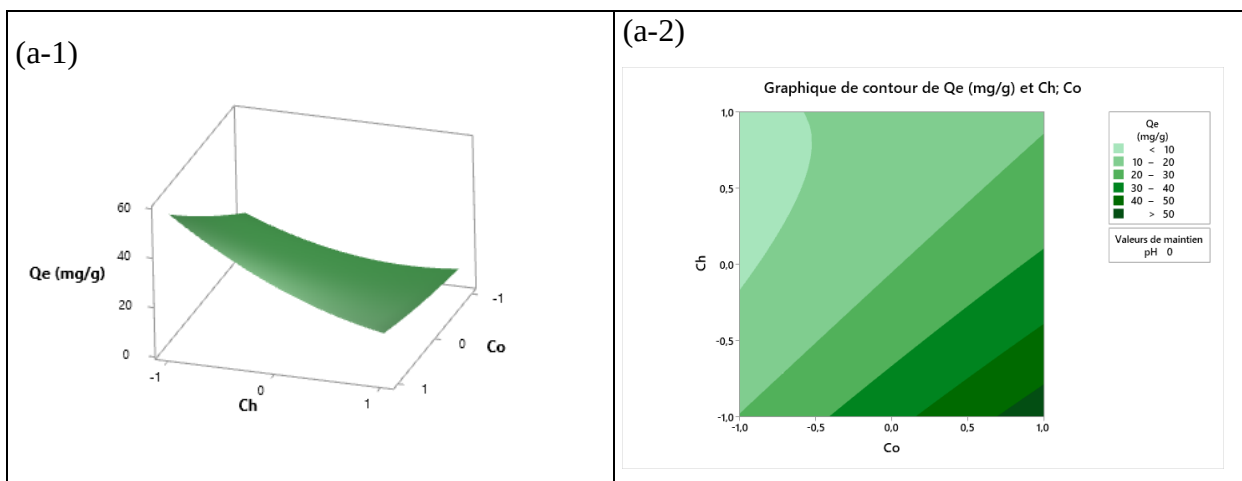
Pour l'interaction Co/pH, et Ch./pH on remarque que les courbes sont presque superposées, ce qui signifie que la variation du pH n'a pas d'influence significative sur Q_e , l'augmentation de Ch. fait diminuer Q_e de sa valeur maximale 38mg/g à 14mg/g.

En ce qui concerne le troisième graphe représentant l'interaction Co/Ch., l'augmentation de Co conduit à l'augmentation de Qe, l'augmentation de Co favorise l'augmentation de la quantité de matière adsorbée jusqu'à une valeur de 58 mg/g.

III.1.7. Graphiques de surfaces et des contours :

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise les diagrammes de surfaces en 3D et les graphiques des contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel MINITAB 19 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois deux facteurs représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.

Ces graphiques sont rassemblés dans la figure 35 ci-dessus. Les graphiques à droite, représentent les diagrammes de surfaces en trois dimensions pour chaque couple de facteur et les figures à gauche sont les diagrammes de contours ; ils présentent la projection de graphiques de surfaces sur le plan réalisé par les facteurs. La figure (a-1) montre la variation de la quantité de matière adsorbée en fonction des facteurs Co et Ch., on peut avoir une idée globale sur l'évolution de la réponse Qe avec la variation des deux facteurs, Qe est minimale pour une valeur maximale de Ch. et une valeur minimale de Co, si on maintient Co dans sa valeur min (indice -1) et on diminue Ch. Une évolution rapide de Qe est marquée selon la diagonale, c'est-à-dire augmentation de Co et minimisation de Ch. La valeur maximale de Qe se trouve pour le point (Ch., Co) = (-1, +1), elle vaut une valeur proche de 60mg/g.



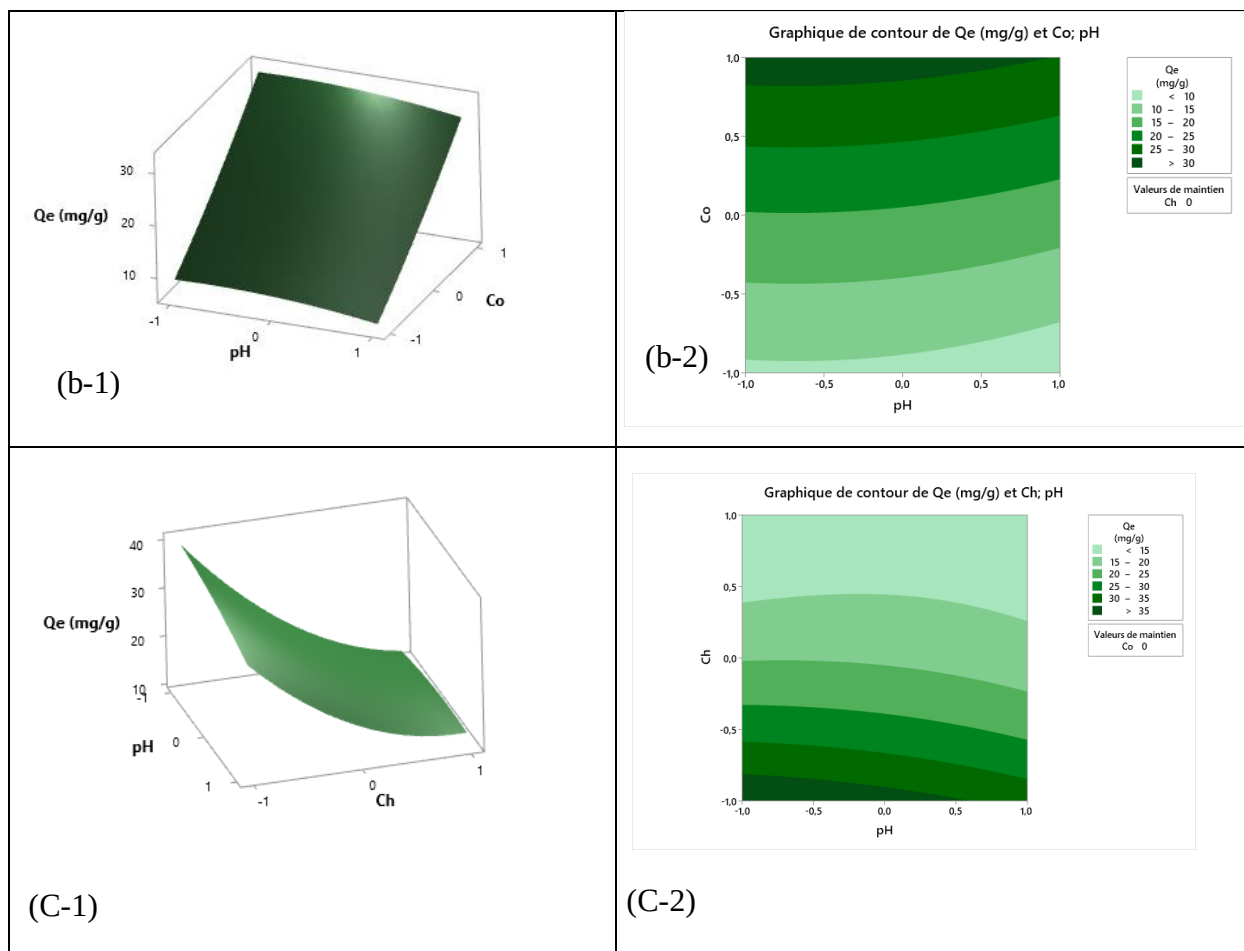


Figure 36: Diagrammes de surfaces pour l'adsorption

Plus de détail est schématisé sur la figure (a-2). Les différentes zones représentent l'évolution de Q_e suivant la variation de Ch . et Co , on voit une variation de la couleur et variation de contours selon les valeurs de Q_e . La zone vert clair, implique une réponse très faible ($Q_e < 10$ mg/g), elle est marquée pour Ch . variant de -0.15 à +1 et Co variant autour du niveau -1, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de concentration de Polluant et grandes valeurs de Ch . l'augmentation de la concentration du polluant conduit à une augmentation de la quantité de matière adsorbée, cela est noté par le changement des zones vers la couleur vert sombre. Enfin, Q_e marque sa valeur maximale qui est supérieur à 50 mg/g au point (Ch ., Co) = (-1, +1).

Par analyse des autres figures, on peut noter les remarques suivantes :

Il y a une variation monotone de Q_e en fonction de C_c et C_p , cela est marqué par les zones presque parallèles (b et c).

Q_e est minimale pour les points de niveau :

$Co = -1$, pH variant de -1 à +1

$Ch. = +1$, pH variant de -1 à +1

La plus petite valeur de Q_e se trouve pour ($Co=-1$, $pH=-1$), c'est-à-dire les valeurs minimales des concentrations.

Q_e est maximale pour les points de niveau :

$Ch=-1$, pH variant de -1 à $+1$

$Co = +1$, pH variant de -1 à $+1$

La plus grande valeur de Q_e se trouve pour ($Ch=-1$, $Co=+1$) fig. (a-2), elle est supérieure à 50mg/g .

III.1.8. Optimisation des paramètres qui maximise la réponse :

Pour avoir les valeurs des trois facteurs utilisés dans le plan d'expérience qui maximisent la réponse, nous avons utilisé le Minitab qui nous a donné le résultat suivant, ces données sont regroupées dans le (tableau 20)

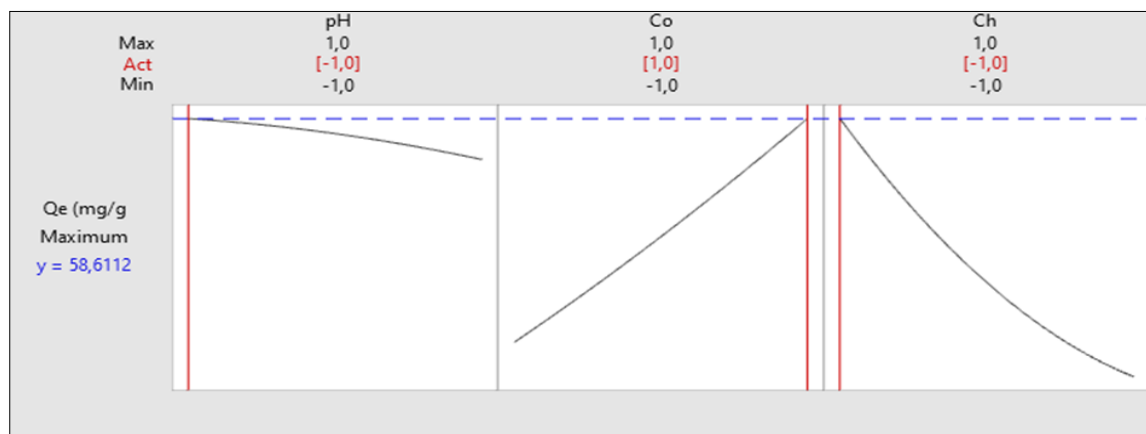


Figure 37: Optimisation de Q_e

Tableau 19: paramètre d'optimisation

	F1 (pH)	F2 (Co)	F3 (Ch.)
Indice	-1	1	-1
Valeur réelle	4	30	0.5

Afin de valider ces résultats par l'expérience, nous attendons une valeur de l'adsorption après l'expérimentation **58,6 mg/g**. Notre expérience a donné une valeur **58,5458 mg/g**.

III.2. Cinétique d'adsorption :

III.2.1. Cinétique et la modélisation :

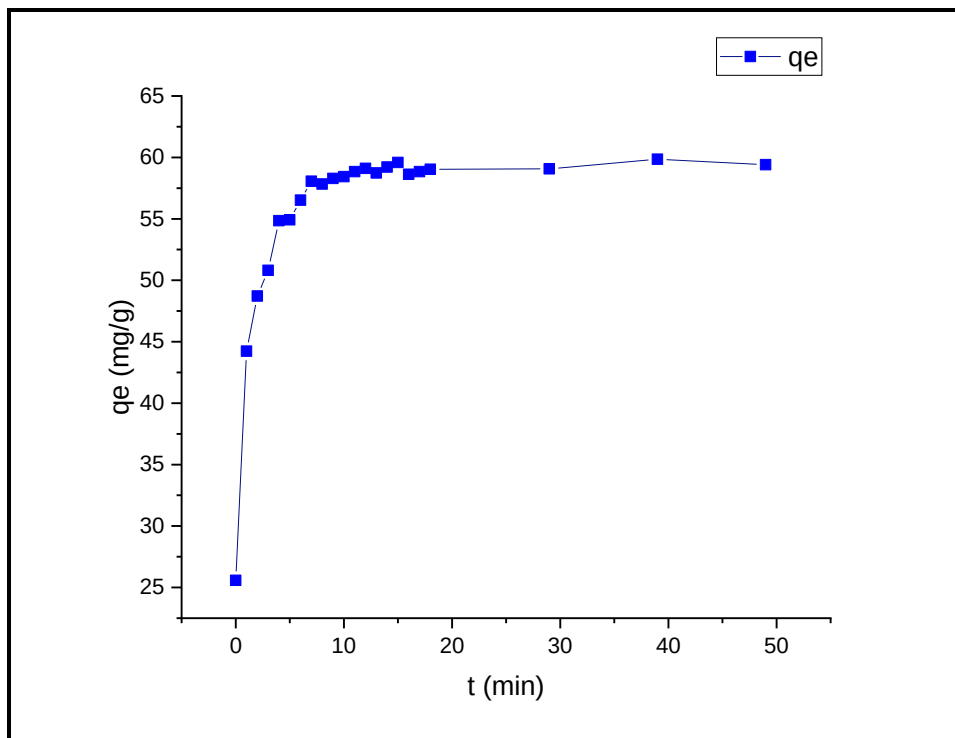


Figure 38: Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.2.1.1. Interprétation de la cinétique d'adsorption :

L'analyse de la courbe cinétique (Figure 37) révèle que le processus d'adsorption se déroule en deux étapes distinctes. Dans un premier temps, une augmentation rapide de la quantité adsorbée est enregistrée durant les premières minutes : la valeur de q_e passe d'environ 25 mg/g à près de 55 mg/g en moins de 5 minutes. Cette phase s'explique par la grande disponibilité des sites actifs à la surface du charbon actif, ce qui favorise la fixation rapide des molécules de colorant [7, 12]. Ensuite, la vitesse d'adsorption diminue progressivement pour atteindre un palier vers 10–15 minutes, indiquant l'atteinte de l'équilibre par suite de la saturation progressive des sites actifs et de la diminution du gradient de concentration entre la solution et la surface de l'adsorbant. L'absence de variation significative de q_e au-delà de 20 minutes confirme la stabilisation du système [44, 70].

Ce comportement – adsorption rapide suivie d'un ralentissement progressif – est caractéristique d'un mécanisme contrôlé d'abord par la diffusion externe, puis par des phénomènes de diffusion intra-particulaire [12, 44, 70-72]. Des résultats similaires ont été rapportés par Fito et al. [73] pour un charbon actif préparé à partir de *Rumex abyssiniques* activé à l'acide phosphorique, ainsi que

par Jawad et Abdulhameed [74] sur de la bagasse de canne à sucre activée au KOH, où un comportement cinétique analogue en deux phases a été observé.

III.2.1.2. Analyse des modèles cinétiques de l'adsorption :

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption et d'identifier le modèle cinétique le plus approprié, les données expérimentales ont été exploitées en appliquant différents modèles cinétiques.

Dans ce contexte, les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre ont été utilisés pour décrire la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps. Les résultats expérimentaux ont été représentés sous forme de courbes linéarisées afin de déterminer les paramètres cinétiques correspondants et d'évaluer la qualité d'ajustement de chaque modèle.

Les figures suivantes présentent les différentes représentations graphiques utilisées pour cette analyse.

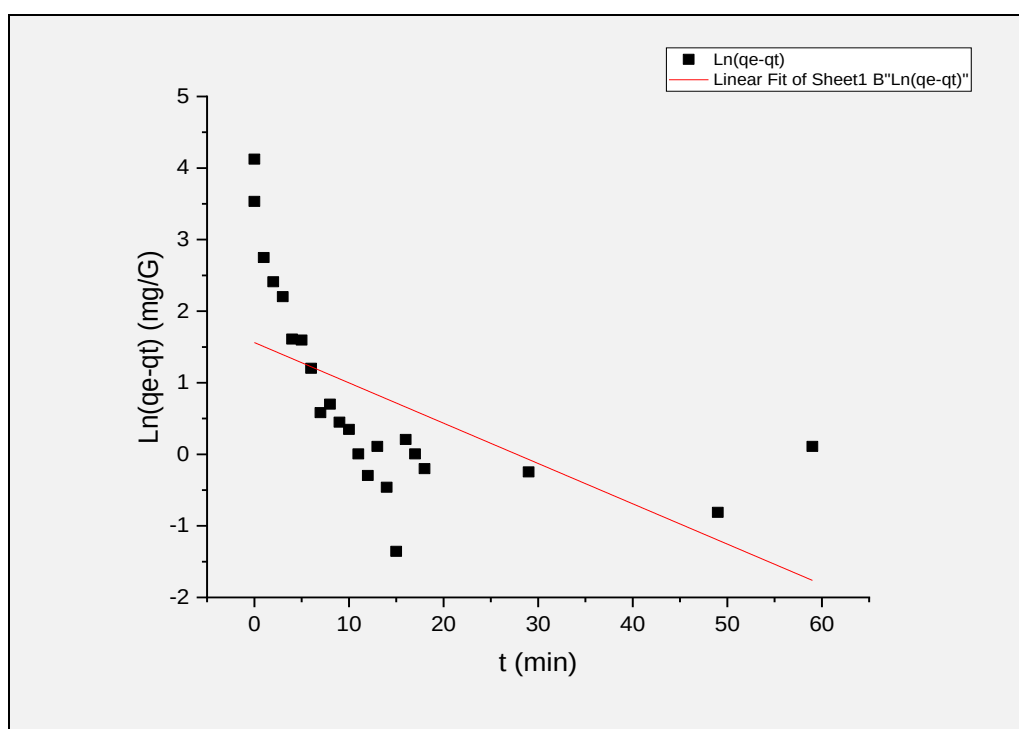


Figure 39: Modèle cinétique du pseudo- premier ordre

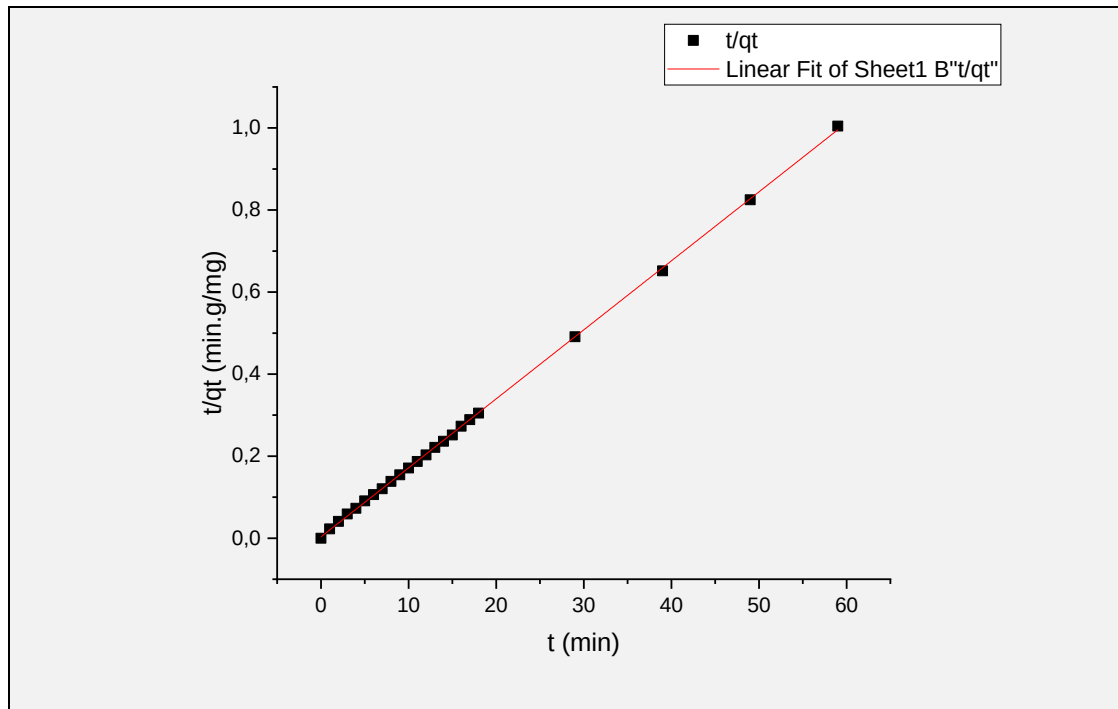


Figure 40 : Modèle cinétique du pseudo-second ordre

❖ Critère de décision final :

Le choix du modèle cinétique le plus approprié repose sur les critères suivants :

- La valeur du coefficient de corrélation R^2 : le modèle dont la valeur est la plus proche de 1 est considéré comme le meilleur.
- La concordance entre la valeur de Q_e calculée et la valeur expérimentale (Le modèle valide est celui où : **q_e (expé) $\approx q_e$ (cal)**).
- Qualité graphique : Les points doivent former un droit bien linéaire. Pas de dispersion importante

On a : **q_e (exp) = 59 ,8 mg/g**

Tableau 20: Paramètres des modèles cinétiques.

Paramètres	Model Pseudo premier – ordre	Model Pseudo second – ordre
L'équation linéaire	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \times t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
La pente	k_1	$\frac{1}{q_e}$
L'ordonnée à l'origine	$\log q_e$	$\frac{1}{k_2 q_e^2}$
Qe (mg/g)	4,6926	59,5238
K1 (mg /g.min)	-0,0534	/
K2 (g /mg.min)	/	0,0940
R²	0,3455	0,9998

III.2.1.3. Interprétation :

Le tableau (21) présente les paramètres cinétiques calculés. Les résultats montrent que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de pseudo-second ordre (0,9998) est largement supérieur à celui du modèle de pseudo-premier ordre (0,3455). De plus, la valeur de Q_e calculée par le modèle de pseudo-second ordre (59,52 mg/g) est en excellent accord avec la valeur expérimentale (59,8 mg/g), contrairement au modèle de pseudo-premier ordre qui donne une valeur très faible (4,69 mg/g), traduisant un mauvais ajustement. Par ailleurs, la valeur négative de k_1 ($-0,0534 \text{ min}^{-1}$) n'a pas de signification physique dans ce contexte, confirmant que le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas adapté à ce système [12, 44].

Ces résultats sont en parfaite cohérence avec ceux rapportés dans la littérature pour des systèmes similaires. Fito et al. [73] ont obtenu les mêmes conclusions pour un charbon actif de Rumex abyssiniques activé à H_3PO_4 , le modèle de pseudo-second ordre étant le plus représentatif parmi les trois modèles testés ($R^2 = 0,88$). Nizam et al. [75] ont également confirmé, pour des charbons

actifs issus d'écorces et de graines de caoutchouc, que le modèle de pseudo-second ordre présente des R^2 supérieurs à 0,99, avec des valeurs de Q_e calculées en parfaite concordance avec les valeurs expérimentales. De même, Jawad et al. [74] ont montré, sur un charbon actif microporeux de bagasse de canne à sucre activé au KOH, que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM), les valeurs de Q_e calculées étant systématiquement plus proches des valeurs expérimentales que celles du pseudo-premier ordre

III.2.1.4. Interprétation mécanistique :

La dominance du modèle de pseudo-second ordre suggère que le mécanisme d'adsorption est principalement de nature chimique, impliquant des interactions entre les molécules cationiques du bleu de méthylène et les groupements fonctionnels de surface du charbon actif [41, 73, 76]. En effet, dans ce modèle, la vitesse d'adsorption dépend davantage de la capacité d'adsorption que de la concentration en adsorbat, ce qui est cohérent avec la prédominance de l'effet de la dose de charbon sur la concentration initiale en polluant, telle qu'observée dans le plan BBD [73].

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer cette chimisorption. Les interactions électrostatiques jouent un rôle prépondérant : à un pH supérieur au pH_{pzc} de l'adsorbant, la surface du charbon actif est chargée négativement, favorisant l'attraction avec les cations du BM (MB^+) [74, 75]. Les groupements phosphate, carboxyle et hydroxyle issus de l'activation à H_3PO_4 constituent les principaux sites actifs impliqués dans ces interactions [7, 12]. Des liaisons hydrogène peuvent également se former entre les groupements $-OH$ et $-C=O$ de la surface du charbon et les atomes électronégatifs du BM [44, 74]. Enfin, les interactions $\pi-\pi$ entre le squelette hexagonal du charbon – dont la structure graphitique partielle a été confirmée par DRX – et les cycles aromatiques du BM constituent une interaction complémentaire documentée dans la littérature [41, 76, 73]. Jawad et al. [74] ont ainsi illustré que ces trois mécanismes – électrostatique, liaison hydrogène et $\pi-\pi$ – coexistent simultanément lors de l'adsorption du BM sur des charbons actifs de type lignocellulosique.

Le modèle de diffusion intra-particulaire participe également au processus sans en être l'étape limitante exclusive, ce qui suggère que la diffusion filmique peut jouer un rôle de contrôle [72, 73]. Fito et al. [73] ont rapporté que la pente du modèle de diffusion intra-particulaire, différente de 0,5, indique que ce modèle ne contrôle pas exclusivement la réaction, bien qu'il y contribue.

Conclusion :

L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif préparé a montré que le modèle de pseudo-second ordre décrit le mieux les données expérimentales, comme l'attestent la valeur élevée du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9998$) et la très bonne concordance entre les capacités d'adsorption expérimentale et calculée. Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption est principalement gouverné par des interactions de nature chimique entre les molécules du colorant et les sites actifs présents à la surface du charbon actif. Les mécanismes impliqués comprennent principalement les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène ainsi que les interactions π - π , qui contribuent conjointement à la fixation du bleu de méthylène. Par ailleurs, l'étude du modèle de diffusion intra-particulaire révèle que la diffusion participe au transfert de matière sans constituer l'unique étape limitante de la vitesse d'adsorption, suggérant également l'intervention de la diffusion filmique. Dans l'ensemble, les résultats obtenus mettent en évidence la rapidité et l'efficacité du charbon actif élaboré pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse

III. 3. Isotherme d'adsorption :

III. 3.1. Isotherme et la modélisation :

III. 3.1.1. Analyse des isothermes d'adsorption :

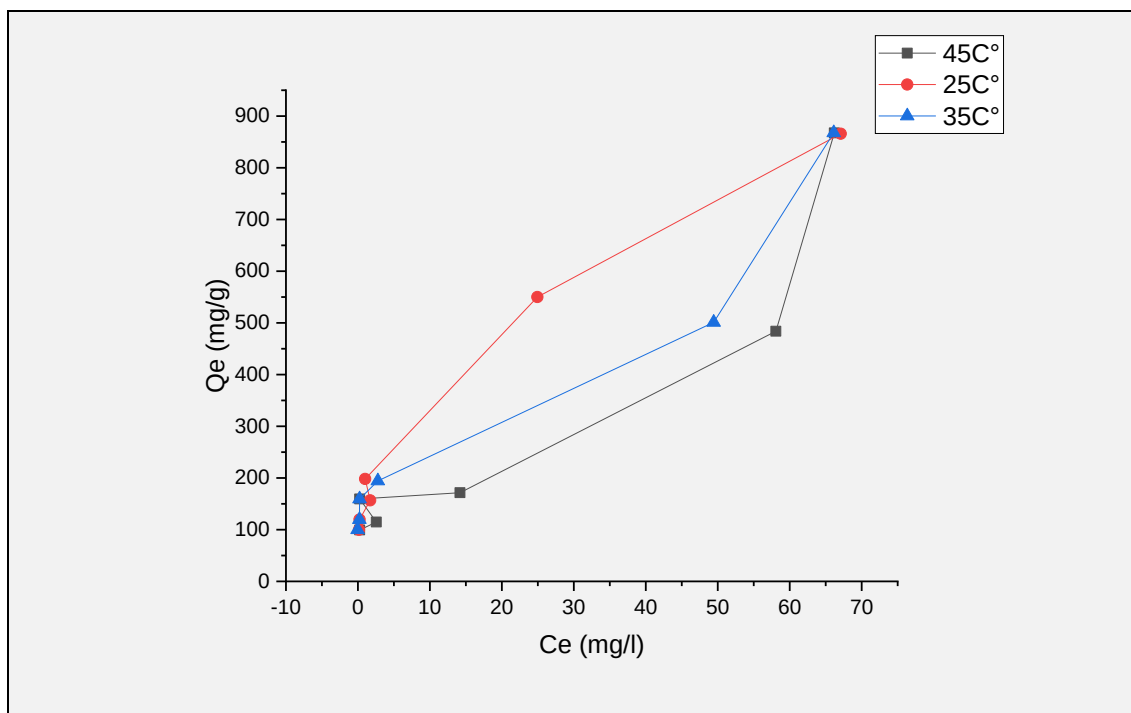


Figure 41: La variation de la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e à différentes températures (25°C, 35°C et 45°C)

Les courbes représentant la variation de la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e , à différentes températures (25 °C, 35 °C et 45 °C), montrent un comportement typique des isothermes d'adsorption. On observe que Q_e augmente avec C_e pour toutes les températures étudiées, indiquant que plus la concentration de la solution augmente, plus les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant sont occupés [77, 78]. La comparaison des courbes révèle que la capacité d'adsorption Q_e augmente avec la température, ce qui indique que le processus d'adsorption est de nature endothermique ; l'élévation de la température favorise probablement la mobilité des molécules adsorbées et leur diffusion vers les sites actifs [74].

Ce comportement endothermique est cohérent avec les résultats de Jawad et al. [74] sur un charbon actif de bagasse de canne à sucre, qui ont rapporté une valeur de ΔH° positive (+22,39 kJ/mol) et des valeurs de ΔG° négatives et décroissantes avec la température, confirmant la spontanéité et le caractère endothermique de l'adsorption du BM

III. 3.1.2. Étude des modèles isotherme de l'adsorption :

Après l'analyse des isothermes expérimentales $Q_e = f(C_e)$, il apparaît que les courbes présentent un comportement typique d'un processus d'adsorption, sans permettre toutefois de déterminer avec certitude la nature du mécanisme (monocouche ou hétérogène).

Afin de mieux interpréter ces résultats, une modélisation mathématique a été réalisée en utilisant les modèles de Langmuir i et Freundlich.

Les formes linéarisées de ces modèles ont été tracées pour chaque température (25°C, 35°C et 45°C), dans le but de déterminer le modèle le plus approprié en se basant sur les coefficients de corrélation R^2 .

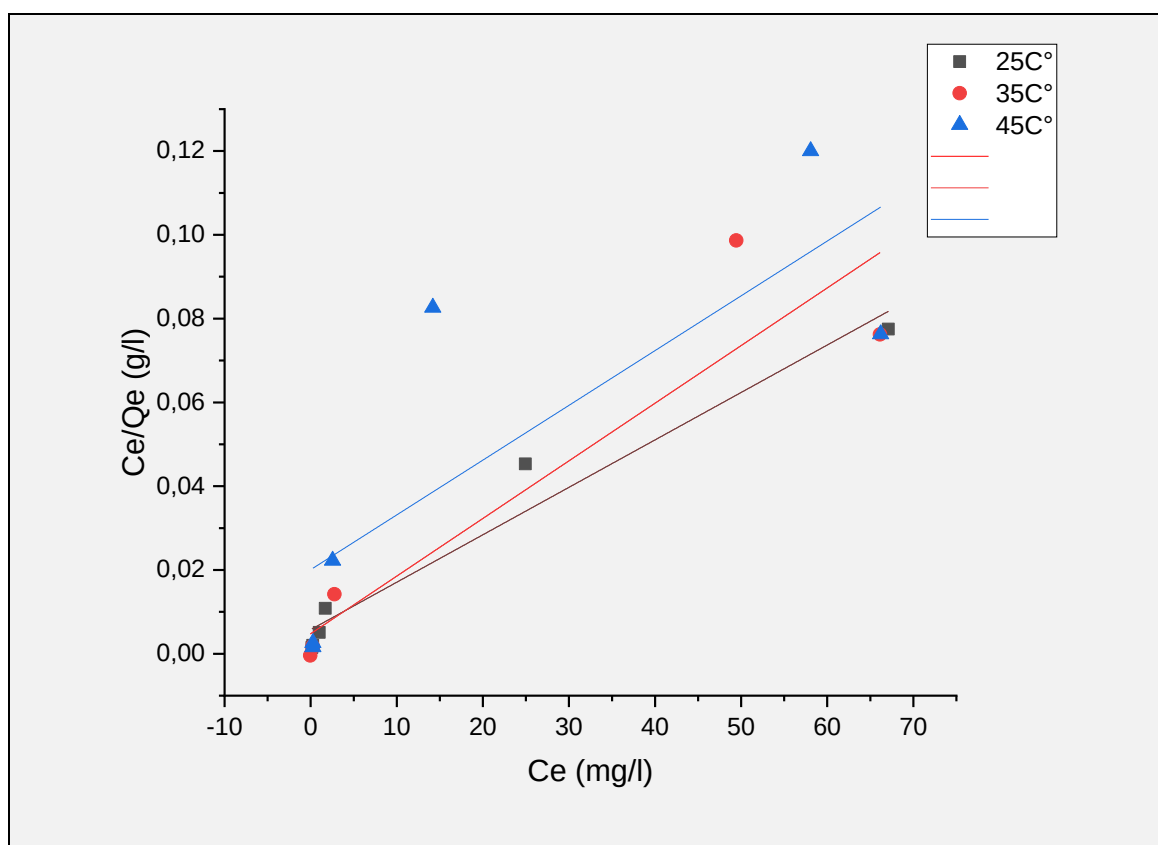


Figure 42: Linéarisation du modèle de Langmuir pour différentes températures

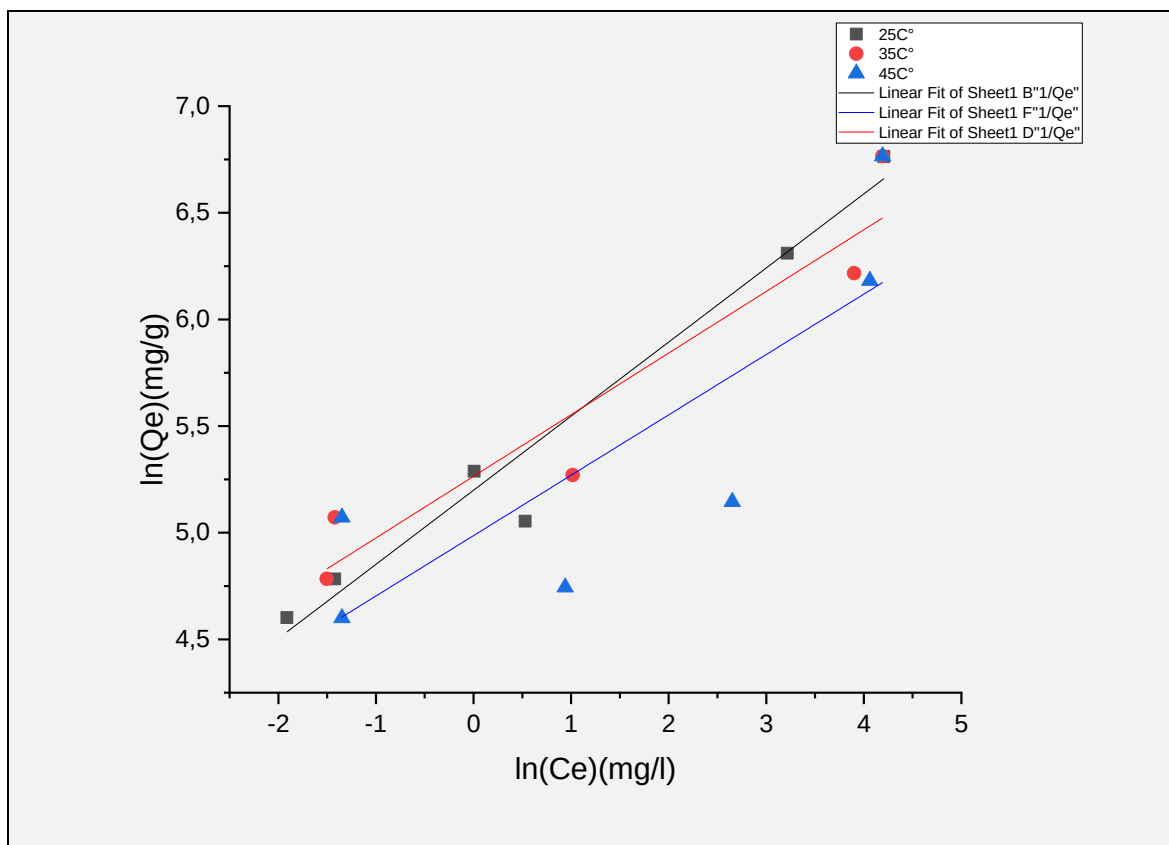


Figure 43: Linéarisation du modèle de Freundlich pour différentes températures

❖ **Critère de décision final :**

Tableau 21: Paramètres des modèles isothermes.

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	25C°	35C°	45C°	25C°	35C°	45C°
L'équation linéaire	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_l q_m} + \frac{C_e}{q_m}$			$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$		
La pente	$\frac{1}{q_m}$			$\frac{1}{n}$		
L'ordonnée à l'origine	$\frac{1}{K_l q_m}$			$\ln(K_F)$		
Qe (mg/g)	884.96	724.64	763.36			
Kl (mg /g.min)	0.1962	0.2887	0.0653	/	/	/

Kf (g /mg.min)	/	/	/	181,1273	169,4571	146,4084
$\frac{1}{n}$	/	/	/	0,3474	0,3104	0,283
R^2	0,94948	0,85259	0,57264	0,9639	0,8372	0,6826

III. 3.1. 3. Interprétation des résultats des isothermes d'adsorption :

D'après les résultats obtenus pour les deux modèles étudiés (Langmuir et Freundlich), on observe que :

Le modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir présente des coefficients de corrélation R^2 relativement élevés à 25 °C (0,9495), indiquant une bonne adéquation à basse température. Toutefois, une diminution nette de R^2 est observée à 35 °C (0,8526) puis à 45 °C (0,5726), montrant que ce modèle devient moins représentatif lorsque la température augmente. Cela suggère que l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène n'est pas totalement respectée, surtout à haute température [77, 78]. La constante K_L diminue fortement à 45 °C (0,0653), traduisant une diminution de l'affinité entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, ce qui confirme un affaiblissement des interactions à haute température. El-Sayed et al. [79] ont observé une tendance similaire sur des charbons actifs préparés à partir de rafles de maïs activées à H_3PO_4 , où le modèle de Langmuir décrit mieux les adsorbants pyrolysés à basse température (400 °C et 500 °C), avec des R^2 de 0,9868 et 0,9810 respectivement.

Le Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich présente de meilleures performances à 25 °C ($R^2 = 0,9639$) que le modèle de Langmuir, et décrit ainsi mieux le comportement global du système à basse température. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature : Fito et al. [73] ont obtenu pour un système identique (charbon actif de biomasse lignocellulosique activé à H_3PO_4 , adsorption du BM) un R^2 de 0,9935 pour le modèle de Freundlich, confirmant la nature hétérogène et multicouche de l'adsorption. Selon ce modèle, l'énergie d'adsorption décroît exponentiellement à mesure que le BM occupe les sites actifs, et l'espace d'adsorption peut accueillir plus d'une couche [73]. De même, Jawad et al. [74] et Nizam et al. [75] ont également rapporté la supériorité du modèle de Freundlich pour décrire l'adsorption du BM sur des charbons actifs de biomasse, avec des valeurs de R^2 respectivement de 0,97 et comprises entre 0,87 et 0,91.

Les valeurs de $1/n$ obtenues dans cette étude (0,347 à 25 °C, diminuant jusqu'à 0,283 à 45 °C), toutes comprises entre 0 et 1, confirment une adsorption favorable dans tout le domaine étudié [46, 80]. Ces valeurs sont comparables à celle rapportée par Fito et al. [73] ($1/n = 0,397$) pour un

système analogue. La diminution progressive de $1/n$ avec la température indique que l'hétérogénéité apparente de la surface augmente avec la température : les sites les plus énergétiques sont d'abord saturés, puis les interactions se distribuent sur des sites de plus en plus faibles [73, 41]. La diminution des valeurs de KF avec la température confirme également la réduction de la capacité d'adsorption relative, cohérente avec l'affaiblissement de certaines interactions à haute température [7].

III. 3.1.4. Conclusion des isothermes :

D'après les résultats obtenus et leur confrontation avec la littérature, les deux modèles reflètent partiellement l'adsorption, avec un meilleur ajustement pour le modèle de Freundlich à basse température [73-75, 79]. Ce résultat traduit l'hétérogénéité de la surface du charbon actif ainsi que la diversité des interactions entre les molécules adsorbées et les sites actifs du matériau, incluant les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les interactions π - π [41, 74-76]. Le fait que les valeurs de R^2 décroissent avec l'augmentation de la température indique que le processus d'adsorption subit une régulation thermique et ne correspond pas totalement aux propriétés idéales de type monocouche ou multicouche [73], confirmant le caractère complexe du système étudié.

La cohérence entre les résultats cinétiques (pseudo-second ordre, chimisorption) et les résultats des isothermes (Freundlich, surface hétérogène) est d'ailleurs signalée dans plusieurs études récentes [73-75] : une cinétique de pseudo-second ordre implique des sites d'énergie variable à la surface de l'adsorbant, ce qui est par définition incompatible avec l'hypothèse d'uniformité de Langmuir et favorise naturellement le modèle de Freundlich.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

La pollution des ressources hydriques par les colorants synthétiques, en particulier le Bleu de méthylène (BM), représente une menace environnementale majeure en raison de leur persistance et de leur toxicité. Dans ce contexte, ce mémoire s'est inscrit dans une démarche de développement durable et d'économie circulaire en valorisant un déchet agricole local abondant – la paille de blé de la région de Bordj Bou Arreridj – pour produire un matériau adsorbant performant.

Un charbon actif a été synthétisé par pyrolyse lente à 400 °C suivie d'une activation chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4). La méthodologie des surfaces de réponse (plan de Box-Behnken) a permis d'étudier l'influence de trois facteurs (pH, concentration initiale en colorant, dose d'adsorbant) et d'optimiser le procédé. Le modèle mathématique obtenu ($R^2 = 0,98$) a montré que la concentration du polluant et la dose de charbon sont les paramètres les plus influents. Les conditions optimales (pH = 4, $C_0 = 30 \text{ mg/L}$, Ch. = 0,5 g/L) conduisent à une quantité adsorbée expérimentale de 58,55 mg/g, en excellent accord avec la valeur prédite (58,6 mg/g).

L'étude cinétique a révélé une adsorption rapide : l'équilibre est atteint en moins de 20 minutes. Le modèle du pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9998$) s'ajuste parfaitement aux données, indiquant un mécanisme de chimisorption dominé par des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et des interactions π - π .

L'analyse des isothermes a montré que le modèle de Freundlich décrit mieux le comportement à 25 °C ($R^2 = 0,9639$, $1/n = 0,347$), traduisant une surface d'adsorption hétérogène et multicouche. L'augmentation de la température diminue la qualité des ajustements, confirmant la complexité du système.

Enfin, une étude de faisabilité entrepreneuriale a été menée. Le charbon actif produit présente un coût de revient estimé à 710 DZD/kg, contre un prix d'importation compris entre 450 et 900 DZD/kg. Avec un prix de vente proposé de 850 DZD/kg, le projet est économiquement viable et peut contribuer à réduire la dépendance nationale aux importations.

Perspectives :

Ce travail ouvre plusieurs voies de recherche et de développement :

1. Caractérisation avancée : réaliser des analyses BET (surface spécifique), FTIR (groupements fonctionnels) et MEB (morphologie) pour mieux comprendre les propriétés texturales et chimiques du charbon actif.
2. Étude de régénération : tester la réutilisation du charbon actif sur plusieurs cycles d'adsorption-désorption afin d'évaluer sa durée de vie et son coût réel.
3. Élargissement des applications : appliquer le matériau à d'autres polluants (métaux lourds, pesticides, autres colorants) et à des matrices réelles (effluents industriels).
4. Passage à l'échelle pilote : concevoir et tester un réacteur de plus grande capacité (quelques kg/h) pour valider la transposition industrielle.
5. Création d'une startup : constituer un dossier auprès des dispositifs d'aide (ANSEJ, CNAC ou ANGEM) pour lancer une unité locale de production de charbon actif à partir de paille de blé, en ciblant les marchés du traitement des eaux et de la purification de l'air.

Ainsi, ce mémoire démontre qu'il est possible de conjuguer performance scientifique, protection de l'environnement et opportunité économique, en offrant une solution locale, durable et compétitive.

Références Bibliographiques

- [1] A. Metcalf & Eddy, Wastewater engineering treatment and resource recovery. McGraw-Hill Education., 2014.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, et G. Oros, « Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review », Environ. Int., vol. 30, n° 7, p. 953-971, 2004.
- [3] G. Crini, « Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review », Bioresource. Technol., vol. 97, n° 9, p. 1061-1085, 2006.
- [4] A. Demirbas, « Agriculturally based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review », J. Hazard. Mater., vol. 167, n° 1-3, p. 1-9, 2009.
- [5] J. Lehmann et S. Joseph, Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Taylor & Francis, 2024.
- [6] M. I. Aguilar, M. Lloréns, J. F. Ortuño, V. F. Meseguer, A. B. Pérez-Marín, et A. Cases, « Use of the Box–Behnken experimental design for the optimization of Orange II (Acid Orange 7) adsorption on Aloe vera », Sustainability, vol. 15, n° 22, p. 15727, 2023.
- [7] K. D. Belaid et S. Kacha, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », Rev. SCI. L'eau, vol. 24, n° 2, p. 131-144, 2011.
- [8] Centre d'Information sur l'Eau (CIEAU) (s.d.) Où en sont les ressources en eau dans le monde ? CIEAU, France. Disponible sur : <https://www.cieau.com/connaitre-leau/les-ressources-en-france-et-dans-le-monde/ou-en-sont-les-ressources-en-eau-dans-le-monde/>. Consulté le 02 avril 2026 à 13h30.
- [9] A. Kettab, « Les ressources en eau en Algérie : stratégies, enjeux et vision », Désaliénation, vol. 136, n° 1–3, Alger, Algérie, 2001, pp. 26–27.
- [10] Fanack Water (s.d.) Water Resources in Algeria. Fanack Water, Pays-Bas. Disponible sur : <https://water.fanack.com/algeria/water-resources/>. Consulté le 15 mai 2026 à 20h45.
- [11] K. ben Abbas, : Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau – Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbants, Thèse de doctorat en Génie des Procédés Chimiques et Biotechnologiques, Département Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingéniorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, Algérie, 2020, pp7.

- [12] M. Amourache-Benazzouz, Étude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbants non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études, en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en 3ème cycle, Chimie appliquée, Chimie physique et analytique, Faculté de mathématique, informatique et sciences de la matière, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, 2019.
- [13] Centre d'Information sur l'Eau (CIEAU) (2019, mise à jour 2025). La pollution de la ressource en eau : d'où vient-elle et comment la réduire ? CIEAU, France. Disponible sur : <https://www.cieau.com/connaitre-leau/la-pollution-de-leau/pollution-ressource-eau-comment-reduire/> Consulté le 11 avril 2026.
- [14] A. Shah, A. Arjunan, A. Baroutaji et J. Zakharova, « A review of physicochemical and biological contaminants in drinking water and their impacts on human health », *Water Science and Engineering*, vol. 16, n° 2, Wolverhampton, United Kingdom, 2023, pp. 336–337.
- [15] République Algérienne Démocratique et Populaire, « Décret exécutif n° 06-141 du 24 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 23 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels », Journal Officiel de la République Algérienne, n° 26, Alger, Algérie, 2006, pp. 3–10.
- [16] S. Metiri, A. Righi : « Contribution à l'étude de valorisation d'un déchet végétal par adsorption de colorants », Mémoire de Master, Génie Chimique, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénierat, Université Badji Mokhtar Annaba, Annaba, Algérie, 2021, p.3.
- [17] Condorchem Environ solutions (2023). Élimination de la couleur des eaux usées dans l'industrie textile. Condorchem Envitech, Espagne. Disponible sur : <https://condorchem.com/fr/blog/elimination-couleur-eaux-usees-industrie-textile/> Consulté le 15 mai 2026.
- [18] C. Baird, & M. Canne, (2012). *Environmental Chemistry*. 5^e edition, New York, États-Unis, W.H. Freeman and Company, pp.664-736.
- [19] S. De Reguardati et W. Barthe, « Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques », La garantie des teinturiers, MPS – SL, Muséum National d'Histoire Naturelle, Direction de l'Enseignement, de la Pédagogie et des Formations, France, s.d., pp. 3–12.
- [20] A. Aboussabek, et al, « Modeling and optimization of methylene blue adsorption from aqueous media via natural clay: Response surface methodology, artificial neural network, and Monte Carlo molecular studies », *Desalination and Water Treatment*, vol. 324, s.d., Agadir, Maroc, 2025, p. 2.
- [21] scienceamusante.net, « Bleu de méthylène », *Science à Mâ Sante*, France, s.d., disponible sur : https://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne, consulté le 15 mai 2026.

- [22] Office français de géotechnique (Wikigeotech), « Le bleu de méthylène », Wiki hydro – Ministère de la Transition écologique, France, s.d., disponible sur : http://wikihydro.developpement-durable.gouv.fr/index.php/Wikigeotech:Le_bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne
- [23] PubChem Méthylène Blue Compound Page, « Méthylène bleu », *PubChem*, National Center for Biotechnology Information (NCBI), United States, s.d., disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue>, consulté le 15 mai 2026.
- [24] S. Moulin, D. Rozen-Rechels, M. Stankovic, “Traitement des eaux usées”, Atelier : L’eau – Qualité vs Quantité, Environnement et Société (CERES), École Normale Supérieure de Paris, 2012–2013, p2.
- [25] M. Bali, “Traitement des eaux usées”, cours destiné aux étudiants de LA3-GE, Institut Supérieur des Sciences et Techniques des Eaux de Gabès, Université de Gabès, Tunisie, année universitaire 2024, p. 9.
- [26] Y. Ben Dahma épouse Dib : « Étude de la rétention des colorants par des réseaux de polymères acryliques : application à la dépollution des eaux usées », thèse de doctorat, physique des polymères, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2019, pp. 12–13.
- [27] Grand View Research (s.d.) Marché du charbon actif (2026–2033): rapport d’analyse de la taille, des parts de marché et des tendances par produit, forme, utilisation finale et région. Grand View Research, USA. Disponible sur : <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market> Consulté le 02 avril 2026 à 13h30.
- [28] Business Analytiq (s.d.) Activated carbon prices – price index and market outlook (May 2026). *Business Analytiq*, USA. Disponible sur : <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/activated-carbon-prices/> Consulté le 16 mai 2026 à 09h00
- [29] Observatory of Economic Complexity (OEC) Le Carbone en Algérie (HS4: 2803 – Carbon; carbon blacks and other forms of carbon N.E.C.). *OEC World*. Disponible sur : <https://oec.world/en/profile/bilateral-product/carbon/reporter/dza> Consulté le 20 avril 2026.
- [30] CHELIA STORE Filtre charbon 5" ATLAS FILTRI. CHELIA STORE, Algérie. Disponible sur : <https://cheliastore.dz/product/filtre-charbon-5-atlas-filtri/> Consulté le 16 mai 2026 à 09h00
- [31] 6Wresearch. Algeria Water Treatment Market (2020–2026): forecast, trends, outlook and competitive landscape by types, applications and installations. 6Wresearch, USA. Disponible sur : <https://www.6wresearch.com/industry-report/algeria-water-treatment-market-2020-2026> Consulté le 11 mai 2026 à 09h00
- [32] République Algérienne Démocratique et Populaire, Ministère de l’Agriculture et du Développement Rural,

Direction des Systèmes d'Information, des Statistiques et de la Prospective (2019) Superficies et productions – Série B 2019. Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, Algérie.

[33] Xu, Minrui : “Synthèse et caractérisation de catalyseurs acido-basiques par greffage covalent sur supports carbonés. Application dans le domaine de la valorisation de molécules bio-sourcées”, thèse de doctorat, Chimie organique, minérale et industrielle, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Université de Poitiers, France, 2019, p. 19

[34] Qizhong Carbon (2024) Types de charbon actif : un guide complet des solutions de purification, Qizhong Carbon, Chine. Disponible sur : <https://qizhongcarbon.com/fr/blog/types-of-activated-carbon/> Consulté le 16 mai 2026 à 11h35

[35] Huamei Carbon (s.d.) Introduction aux principaux indicateurs du charbon actif (collecte), Huamei Carbon, Chine. Disponible sur : <https://www.huameicarbon.com/fr/principaux-indicateurs-du-carbone-active/> Consulté le 13 mai 2026 à 12h45

[36] M-L. SEKIRIFA : Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat en Génie Chimique, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Algérie, 2013, pp. 15.

[37] Ataman Kimya (s.d.) *Activated Carbon*. Ataman Kimya A.Ş., Turquie. Disponible sur : <https://atamankimya.com/sayfalar.asp?LanguageID=4&cid=3&id=12&id2=11856>. Consulté le 02 avril 2026 à 13h30.

[38] A. Abdulbari, A. Alwahbi, L. Al Khatib, H. Dammag, « Biomasse-Based Activated Carbon », 1ère édition, IntechOpen, Londres, Royaume-Uni, 2024, pp. 3–5.

[39] QUALICHAR (APR GRAINE), « Qualités des biochars et huiles issues de la pyrolyse : qualités physicochimiques et valorisations potentielles », rapport de projet de recherche, ADEME, Angers, France, p. 26.

[40] CK. Balogoun., et al. « Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco », International Journal of Biological and Chemical Sciences, vol. 9, n° 1, Cotonou, Bénin ; Lomé, Togo, 2015, pp. 564–565.

[41] ISO, Qualité du sol — Modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et éco toxicologiques ultérieurs des sols et matériaux analogues au sol — Partie 4 : Essai de dépendance au pH avec ajout initial d'acide/de base, Norme internationale ISO 21268-4 :2019, Genève, Suisse, 2019, pp.4-5.

- [42] K. Guillaume, et al., "Caractéristiques physico-chimiques du charbon de pyrolyse de coques de noix d'anacarde et des charbons actifs qui en sont dérivés", *Déchets Sciences et Techniques*, n°82, Paris, France, 2019, pp. 19–20.
- [43] S-M. Bouzgarrou, et al. « Experiments and physical investigation on the adsorption of methylene blue on activated carbon », *Scientific Reports*, Monastir, Tunisie, 2024.
- [44] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabane, « Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus », *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 6, n° 2, Agadir, Maroc, 2015.
- [45] O. Khelifi, et al. « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne », *Larhyss Journal*, n° 28, Guelma, Algérie, 2016, pp. 135-148.
- [46] M-K. Bechki : « Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix », Thèse de doctorat, Chimie, Département de Chimie, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2018/2019, p.25.
- [47] W. Chekirou : « Étude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption », Thèse de doctorat en sciences, spécialité Énergétique (option Photo-thermique), Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2008, p.25.
- [48] M. Mahboub, N. Hafian : « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des tiges des roseaux par voie chimique », Mémoire de Master académique, Sciences et Technologies, Sciences et Génie de l'Environnement, Génie des Procédés de l'Environnement, Faculté des Sciences Appliquées, Département de Génie des Procédés, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2019/2020, p.6.
- [49] N. Chaheb : « L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt », Mémoire de Master, Génie des Procédés, option Génie de l'Environnement, Faculté non précisée, Département non précisé, Université non précisée, Algérie, 2016, pp. 5-6.
- [51] A.K. Dilmi, « Procédés d'adsorption et séparation membranaire », Cours (Master 1 Génie des Procédés de l'Environnement), Département de Génie des Procédés de l'Environnement, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, Année universitaire 2024/2025.
- [51] M. Kessoum, et al, « Étude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mon solutés et en mélange sur charbon actif », Laboratoire du Génie des Procédés pour l'Environnement, l'Energie et la Santé (EA21), Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France.

- [52] A. Benhamou, « Adsorption en mode statique », Module : Procédés d'Adsorption et séparations membranaires M1-GPE, Département de Génie Chimique, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, année universitaire 2024–2025, p. 3.
- [53] F. Al Mardini : « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de doctorat, spécialité Chimie et Microbiologie de l'Eau, école Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, France, 2008, p. 48.
- [54] H. Aguedal, et al, « Etude du mécanisme diffusionnel du colorant Bleu Marine Bezaktiv SBL dans les pelures de grenade », International Journal of Natural Resources and Environment, vol. 3, n° 1, Adrar, Algérie, 2021, pp. 1–11.
- [55] N. Choualeb, K. Bouaziz, & K. E. Rida, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif pour l'adsorption du Bleu de Méthylène », Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université, Algérie, 2021, pp. 3–24.
- [56] C. Gatumel, et al, « Sciences et Technologies des Poudres », Cours en ligne, version 2.0.11, IMT Mines Albi, 19 mars 2024.
- [57] R. Ayache, « Phénomènes de Surface et Catalyse Hétérogène », Cours (Licence 3 Génie des Procédés), Département de Génie de l'Environnement, Université de Bordj Bou Arreridj, Année universitaire 2020/2021, pp. 23–31.
- [58] S. Ladjali : « Étude des équilibres de l'adsorption d'éléments métalliques par des adsorbants naturels », Thèse de doctorat en sciences, Génie des Procédés, Département de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie, 2019.
- [59] J. Goupy : « Les plans d'expériences », Revue MODULAD, n° 34, Paris, France, 2006, pp. 75-79.
- [60] N. Boudjeniba-Bouzaouit : « Étude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques », Mémoire de Magister, Chimie Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2012, pp.12-22.
- [61] N. Szpisják-Gulyás, et al: « Methods for experimental design, central composite design and the Box–Behnken design, to optimise operational paramètres: A review », Acta Alimentaria, Vol. 52, n° 4, Szeged, Hungary, 2023, pp. 523–527.
- [62] D-C. Montgomery: « Design and Analysis of Experiments », 8th edition, John Wiley & Sons, Hoboken, United States, 2013, pp.483-492.

- [63] A. Dbik, N. El Messaoudi, S. Bentahar, M. El Khomri, A. Lacherai, N. Faska, « Optimization of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Solid Waste Using Box–Behnken Design (BBD) Combined with Response Surface Methodology (RSM) Modeling », *Bio interface Research in Applied Chemistry*, vol. 12, n° 4, Agadir, Maroc, 2022.
- [64] S. Bahemmi, « Contribution à l'élimination de certains colorants en solutions aqueuses par adsorption sur une argile locale, naturelle et modifiée », thèse de Doctorat en Chimie analytique, Département de Chimie, Faculté des Mathématiques et Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, année universitaire 2024-2025.
- [65] D. Abderrahmane, R. Imekhelaf, « L'entrepreneuriat Féminin en Algérie : Entre Défis et Contraintes », *Al Bashaer Economic Journal*, vol. 6, n° 1, Oran, Algérie, 2020.
- [66] A.-S. KARA, « Entrepreneuriat et développement économique en Algérie : quel bilan des réformes ? », *Finance & Markets Review*, vol. 09, n° 01, Tizi-Ouzou, Algérie, 2022, pp. 89-107.
- [67] K. Boutaleb, O. Boutaleb, « Le développement de l'entrepreneuriat en Algérie face aux contraintes bloquantes de l'environnement institutionnel », *Les Publications de la Recherche Gouvernance & Economie Sociale*, n° 06, Tlemcen, Algérie, 2018, p. 30.
- [68] S. Ben Safia : « L'expérience algérienne dans le développement et l'aménagement des zones montagneuses, Wilaya de Bordj Bou Arreridj – Cas d'étude – », *Revue Dirassat & Abhath*, Vol. 9, n° 26, Constantine, Algérie, 2017.
- [69] H. Babas : « Amélioration des performances des procédés d'adsorption et de photocatalyse par des nanomatériaux émergents : Optimisation, modélisation et approche théorique de l'élimination de l'antiviral sofosbuvir », Thèse de doctorat, Chimie-physique analytique et environnement, Spécialité Chimie analytique et environnement, Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement, Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc, 2024.
- [70] FITO, Jemal; ABRHAM, Selam; ANGASSA, Kenatu. Adsorption du bleu de méthylène provenant des eaux usées de l'industrie textile sur du charbon actif de *Parthenium hysterophorus*. *International Journal of Environmental Research*, 2020, 14.5: 501-511.
- [71] FITO, Jemal, et al. Élimination du fluorure d'une solution aqueuse sur du charbon actif de *Catha deuls* par adsorption. *Environnemental System Research*, 2019, 8.1 : 1-10.
- [72] FITO, Jemal; TEFERA, Nurelegne; VAN HULLE, Stijn WH. Adsorption des résidus de distillerie sur des cendres volantes de bagasse activées: cinétique et thermodynamique. *Journal of Environmental Chemical*

Engineering, 2017, 5.6 : 5381-5388.

[73] FITO, Jemal, et al. Adsorption du bleu de méthylène des eaux usées de l'industrie textile à l'aide de charbon actif issu de la plante *Rumex abyssinicus*. *Scientific Reports*, 2023, 13.1: 5427.

[74] A. Jawad, et al. Microporous activated carbon developed from KOH activated biomass waste: surface mechanistic study of methylene blue dye adsorption. *Water Science and Technology*, 2021, 84.8: 1858-1872.

[75] NIZAM, Nurul Umairah M., et al. Élimination des colorants anioniques et cationiques d'une solution aqueuse à l'aide de charbon actif issu de la biomasse. *Scientific Reports*, 2021, 11.1 : 8623.

[76] LE, Thi-Dung, et al. Highly efficient removal of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by adsorption and photocatalysis using nanomaterials with surface coating by the cationic surfactant. *Langmuir*, 2024, 40.26: 13573-13582.

[77] S. Alafnan, Comportement des asphaltènes lors de la récupération thermique : une étude moléculaire basée sur des structures réalistes. *Minerals*, 2022, 12.10 : 1315.

[78] MISHRA, Sumit ; MATE, Ch. Jamkhokai ; THOMBARE, Nandkishore. Chimie, activités biologiques et utilisations de la gomme moi. Dans : *Gommes, résines et latex d'origine végétale : chimie, activités biologiques et utilisations*. Cham : Springer International Publishing, 2022. p. 1-32.

[79] EL-SAYED, S. Abdelwahab. Étude des eaux souterraines dans la région nord-est du Caire, en Égypte. *Journal of Géosciences and Environnement Protection*, 2018, 6.04 : 229.

[80] AL-degs, S. Yahya, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*, 2008, 77.1: 16-23.

ملخص

في ظل التحديات البيئية الحالية المرتبطة بتلوث الموارد المائية، تندرج هذه الدراسة ضمن استراتيجية الاقتصاد الدائري من خلال تثمين النفايات الزراعية المحلية. يهدف العمل إلى تحويل قش القمح من منطقة برج بوعريريج إلى مادة مازة ذات قيمة مضافة عالية، عبر عملية كربنة عند 400°م وتنشيط كيميائي بحمض الفوسفوريك (H_3PO_4)، لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه.

أظهرت نتائج منهجية سطح الاستجابة (RSM) باستخدام تصميم Box-Behnken وجود تفاعلات معقدة بين العوامل، حيث كان تركيز الملوث وجرعة الفحم المنشط الأكثر تأثيراً على عملية الإزالة، بدقة إحصائية عالية ($R^2 = 0.98$). أسفرت عملية التحسين عن الظروف المثلى pH=4، تركيز الملوث 30 مغ/ل، وجرعة فحم منشط 0.5 غ/ل، محققة كمية ممتازة تجريبية 58.55 مغ/غ، قريبة جداً من القيمة المتوقعة (58.6 مغ/غ).

أظهرت الدراسة الحركية سرعة فائقة في الامتزاز، حيث تم بلوغ التوازن خلال 20 دقيقة فقط، وانطبقت البيانات على نموذج الرتبة الثانية الكاذبة بدقة ممتازة ($R^2 = 0.9998$)، مما يدل على أن الآلية الأساسية هي كيميائية الامتزاز (تفاعلات كهروستاتيكية، روابط هيدروجينية، وتفاعلات $\pi-\pi$).

أما دراسة الأيزوثرمات فأظهرت أن نموذج Freundlich يصف السلوك الأفضل عند 25°م ($R^2 = 0.9639$)، ($1/n = 0.347$)، مما يعكس سطحاً غير متجانس وامتزازاً متعدد الطبقات.

تختتم الدراسة بتحليل الجدوى الاقتصادية، حيث قدرت تكلفة إنتاج 1 كغ من الفحم المنشط محلياً بحوالي 710 دج، مقابل سعر بيع مقترح 850 دج/كغ، مما يجعله منافساً للمنتج المستورد (450-900 دج/كغ). كما تم استعراض آليات الدعم المتاحة (ANSEJ)، (CNAC)، (ANGEM) لإنشاء مؤسسة ناشئة. تفتح هذه النتائج آفاقاً واعدة لتقليل الاعتماد على الاستيراد وتعزيز التنمية المستدامة في الجزائر.

. **الكلمات المفتاحية:** الكتلة الحيوية للجنوسليلوزية، التحلل الحراري، الفحم الماص، الامتزاز، الأزرق الميثيليني، معالجة المياه، تصميم Box-Behnken، التحسين

Résumé

Face aux défis environnementaux actuels liés à la pollution des ressources en eau, cette étude s'inscrit dans une stratégie d'économie circulaire basée sur la valorisation des déchets agricoles locaux. L'objectif est de transformer la paille de blé de la région de Bordj Bou Arreridj en un matériau adsorbant à haute valeur ajoutée, par carbonisation à 400 °C suivie d'une activation chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4), pour éliminer le colorant Bleu de méthylène des eaux.

Les résultats de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) utilisant le plan de Box-Behnken ont mis en évidence des interactions complexes entre les facteurs. La concentration du polluant et la dose de charbon actif sont les paramètres les plus influents, avec une bonne précision statistique ($R^2 = 0,98$). L'optimisation a conduit aux conditions opératoires suivantes : pH = 4, concentration initiale en colorant = 30 mg/L, dose de charbon actif = 0,5 g/L, pour une quantité adsorbée expérimentale de 58,55 mg/g, en excellent accord avec la valeur prédite (58,6 mg/g).

L'étude cinétique a montré une adsorption très rapide : l'équilibre est atteint en seulement 20 minutes. Le modèle du pseudo-second ordre s'ajuste parfaitement ($R^2 = 0,9998$), indiquant un mécanisme de chimisorption impliquant des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et des interactions π - π .

L'étude des isothermes a révélé que le modèle de Freundlich décrit mieux le système à 25 °C ($R^2 = 0,9639$, $1/n = 0,347$), caractéristique d'une surface hétérogène et d'une adsorption multicouche. Enfin, une analyse de faisabilité économique a été réalisée. Le coût de production estimé du charbon actif est de 710 DZD/kg, pour un prix de vente proposé de 850 DZD/kg, compétitif face aux importations (450-900 DZD/kg). Les dispositifs d'aide à la création d'entreprise (ANSEJ, CNAC, ANGEM) sont présentés. Ce travail ouvre des perspectives prometteuses pour réduire la dépendance aux importations et promouvoir le développement durable en Algérie.

Les mots-clés : Biomasse lignocellulosique, Pyrolyse, Charbon adsorbant, Adsorption, Bleu de méthylène, Traitement des eaux, Box-Behnken, Optimisation

Summary

In the context of current environmental challenges related to water pollution, this study follows a circular economy strategy based on the valorization of local agricultural waste. The aim is to transform wheat straw from the Bordj Bou Arreridj region into a high-value adsorbent material through carbonization at 400 °C followed by chemical activation with phosphoric acid (H_3PO_4), for the removal of methylene blue dye from water.

Response Surface Methodology (RSM) using a Box-Behnken design revealed complex interactions among factors. Pollutant concentration and activated carbon dose were the most influential parameters, with high statistical accuracy ($R^2 = 0.98$). Optimization led to the following

operating conditions: pH = 4, initial dye concentration = 30 mg/L, activated carbon dose = 0.5 g/L, yielding an experimental adsorbed amount of 58.55 mg/g, in excellent agreement with the predicted value (58.6 mg/g).

Kinetic studies showed very fast adsorption, reaching equilibrium within only 20 minutes. The pseudo-second-order model fitted the data perfectly ($R^2 = 0.9998$), indicating a chemisorption mechanism involving electrostatic interactions, hydrogen bonds, and π - π interactions.

Isotherm studies showed that the Freundlich model best describes the system at 25 °C ($R^2 = 0.9639$, $1/n = 0.347$), characteristic of a heterogeneous surface and multilayer adsorption.

Finally, an economic feasibility analysis was conducted. The estimated production cost of the activated carbon is 710 DZD/kg, with a proposed selling price of 850 DZD/kg, competitive with imported carbon (450-900 DZD/kg). Support mechanisms for business creation (ANSEJ, CNAC, ANGEM) are presented. This work opens promising prospects for reducing import dependency and promoting sustainable development in Algeria

Keywords : Lignocellulosic biomass, Pyrolysis, Adsorbent carbon, Adsorption, Methylene blue, Water treatment, Box-Behnken design, Optimization