

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTÉ : TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE DE MASTER

Présenté par : MAYOU Oussama

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

*Etude de l'adsorption du bleu de méthyle (BM) par
noyaux de dattes suit à différents processus de
traitements*

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BENLARBI Faiza	MCA	Président
Dr. TAOUTI Mohamed Bachir	MCB	Examineur
Dr. BELHADJ Soraya	MCB	Rapporteur

Promotion: JUIN 2022

Dédicaces

En ce moment particulier dans ma vie,

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Mon cher papa

Ecole de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études et à mis à ma disposition tous les moyens nécessaire pour que je réussisse, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me Donner l'aide et à me protéger

Ma chère maman

*Qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, quoique je fasse, je ne pourrais te rendre ce que tu as fait pour moi. Soyez fière de moi aujourd'hui et voyez à travers ce travail mon amour sincère et ma Gratitude profonde que dieu vous gardes et protèges pour moi
inchallah.*

A mes chères sœurs :

Mebarka, Asma, Ahlam, Faiza , Soumaia, Nardjes et Yasmine

A mon cher frère :

Omar

Mes belles fleurs :

Nour et Rihab

A tout ma famille

A mon promotrice

A tous mes amis et camarades

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'intervention consciente, d'un grand nombre de personnes, Nous souhaitons ici les en remercier.

Il ne nous serait pas possible de présenter ce mémoire sans témoigner de notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre promoteur DR. BELHADJ Soraya pour avoir accepté de nous encadrer et diriger.

Nos vifs remerciements vont également aux et les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Oussama

Liste des Abréviations

1/n : le facteur d'hétérogénéité.

A : Absorbance

a : l'aire de l'interface solide/liquide.

B.E.T : théorie de Brunauer, Emmett et Teller.

BM : Bleu de méthylène.

C0 : la concentration initiale.

C₀: concentration initiale.

CA : charbon active

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

C_e : concentration du colorant textile à l'équilibre d'adsorption (g/l)

C_i : concentration initiale du colorant textile (g/l)

C_t : concentration à l'équilibre du soluté en solution au temps t en (mg/l)

C_t : la concentration au temps t.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

K : la constante d'adsorption.

K_f : la constante de Freundlich (L/g).

K_l : paramètre de Langmuir

M : masse de l'échantillon utilisée (g).

m₀: poids des noyaux de datte sec (g).

m₁: poids de l'échantillon initial utilisé (g)

m₂: poids du creuset contenant un échantillon séché (g)

m₃ : masse initiale du CA utilisée en (g).

m₄ : masse du creuset rempli après séchage en (g).

m₅ : masse du creuset rempli avant séchage en (g).

MEB : microscopie Electronique à Balayage.

PND : poudre de noyaux de dattes

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/l).

Q_m : capacité maximale d'adsorption de la mono couche, en (mg/g).

Q_m : capacité maximum d'adsorption

Q_m : la capacité de rétention mono moléculaire.

Q_t : la capacité de rétention au temps t.

t : le temps en (min)

T : température absolue en (°K) ou en (°C)

ΔG : énergie d'activation de Gibbs *(kJ.mol⁻¹).

ΔQ: variation d'énergie d'adsorption (J/mol)

LISTE DES Tableaux

Chapitre I : Pollution de l'eau par les colorants et phénomène d'adsorption

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....-5-

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....-11-

Chapitre II : Expérimentation, résultats et discussion

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques bleu de méthylène.....- 26 -

Tableau II.2: Caractérisation du PND et du charbon activé.....- 29 -

Tableau II.3: Valeurs des paramètres d'Isotherme de Freundlich.....- 41 -

Tableau II.4: Valeurs des paramètres d'Isotherme de langmuir.....- 42 -

Tableau II.5: Valeurs des paramètres d'Isotherme de Temkin.....- 43 -

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Pollution de l'eau par les colorants et phénomène d'adsorption

Figure I.1: Formule chimique de la mauvéine.....	- 4 -
Figure I.2: Formule chimique de la fuchsine.....	- 4 -
Figure I.3: Représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant.....	- 9 -
Figure I.4: Schéma de l'adsorption physique.....	- 10 -
Figure I.5: Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique)...	- 10 -
Figure.6: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant.....	- 13 -
Figure I.7: Structure d'un charbon actif.....	- 13 -
Figure I.8: Classification des isothermes selon Brunauer (1938).....	- 14 -
Figure I.9: Classes des isothermes de type IV.....	- 16 -

Chapitre II : Expérimentation, résultats et discussion

Figure II.1: Noyaux de dattes du palmier dattier.....	- 21 -
Figure II.2: Protocole expérimentale de la préparation de charbon.....	- 23 -
Figure II.3: Structure chimique du bleu de méthylène.....	- 24 -
Figure II.4: Courbe de balayage du BM.....	- 24 -
Figure II.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	- 25 -
Figure II.6: Pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène.....	- 26 -
Figure II.7: Spectre IR de la PND.....	- 31 -
Figure II.8: Spectre FTIR du charbon activé.....	- 31 -
Figure II.9: Images MEB du CA.....	- 33 -
Figure II.10: Images MEB du PND.....	- 33 -
Figure II.11: Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination du BM.....	- 35 -
Figure II.12: Temps de contact BM/Adsorbants.....	- 36 -
Figure II.13: Influence de la concentration initiale de BM sur l'adsorption par le charbonactivé.....	- 37 -
Figure II.14 : Influence de la concentration initiale de BM sur l'adsorption par le PND.....	- 37 -

Figure II.15: Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de BM par le charbon activé.	38 -
Figure II.16: Influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de BM par le PND	38 -
Figure II.17: Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de BM par le charbon activé.....	39 -
Figure II.18 : Influence de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption de BM par la PND.....	40 -
Figure II.19: Isotherme de Freundlich CA/BM.....	41 -
Figure II.20: Isotherme de Freundlich PND/BM.....	41 -
Figure II.21: Isotherme de Langmuir CA/BM.....	42 -
Figure II.22: Isotherme de Langmuir PND/BM.....	42 -
Figure II.23: Isotherme de Temkin CA/BM.....	43 -
Figure II.24: Isotherme de Temkin PND/BM.....	43

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale - 1 -

Chapitre I : Pollution de l'eau par les colorants et phénomène d'adsorption

I.1. Définition de la pollution..... - 2 -

I.2. Principaux polluants - 2 -

I.2.1. Polluants inorganiques - 2 -

I.2.2. Polluants organiques - 3 -

I.3. Pollution de l'eau par les colorants - 3 -

I.3.1. Historique - 3 -

I.3.2. Définition - 4 -

I.3.3. Classification des colorants - 4 -

I.3.4. Classification des colorants - 5 -

I.3.4.1. Classification chimique - 5 -

I.3.5. Aspects toxicologiques. - 7 -

I.3.5.1. Toxicité sur la santé humaine..... - 7 -

I.3.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques..... - 8 -

I.3.6. Procède de traitement des colorants - 8 -

I.3.6.1. Procédés physiques - 8 -

I.3.6.2. Procédés chimiques - 9 -

I.3.6.3. Procédés biologiques - 9 -

I.4. Définition de l'adsorption - 9 -

I.5. Types d'adsorptions - 9 -

I.5.1. Adsorption physique - 9 -

I.5.2. Adsorption chimique..... - 10 -

I.6. Paramètres influents sur l'adsorption - 11 -

I.6.1. Surface spécifique - 11 -

I.6.2. Structure de l'adsorbant - 11 -

I.6.3. Porosité - 12 -

I.6.4. Polarité - 12 -

I.6.5. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution	- 12 -
I.6.5.1 le pH	- 12 -
I.6.5.2. Température	- 12 -
I.6.6. Autres facteurs	- 12 -
I.6.6.1. Durée du contact	- 12 -
I.6.6.2. Concentration des substances à adsorber	- 12 -
I.7. Mécanisme d'adsorption	- 13 -
I.8. Isothermes d'adsorption	- 13 -
I.8.1. Classification des isothermes	- 14 -
I.8.1.1. Isothermes de type I	- 14 -
I.8.1.2. Isothermes de type II	- 14 -
I.8.1.3. Isothermes de type III	- 15 -
I.8.1.4. Isothermes de type IV	- 15 -
I.8.1.4. Isothermes de type V	- 15 -
I.8.1.5. Isothermes de type VI	- 15 -
I.8.2. Modèles d'isothermes d'adsorption:	- 16 -
I.8.2.1. Isotherme de Langmuir	- 16 -
I.8.2.2. Isotherme de Freundlich	- 17 -
I.8.2.3. Isotherme de Temkin	- 17 -

Chapitre II : Expérimentation, résultats et discussion

II.1. Noyaux de dattes: Adsorbant naturel	- 21 -
II.1.1. Introduction	- 21 -
II.1.2. Préparation des différents adsorbants	- 22 -
II.1.3. Mode d'obtention du meilleur adsorbant	- 22 -
II.2. Bleu de méthylène (BM)	- 23 -
II.2.1. Introduction	- 23 -
II.2.2. Balayage et étalonnage du colorant	- 24 -

II.2.2.1. Principe	- 24 -
II.2.2.2. Méthode	- 24 -
II.3. Choix du meilleur adsorbant	- 25 -
II.4. Caractéristiques de l'adsorbant	- 26 -
II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques	- 26 -
II.4.2. Caractérisation des adsorbants	- 27 -
II.4.2.1. Rendement de synthèse des adsorbants	- 27 -
II.4.2.2. Degré d'activation	- 27 -
II.4.2.3. Taux de cendre	- 28 -
II.4.2.4. Taux d'humidité	- 28 -
II.4.2.5. Indice d'iode	- 29 -
II.5. Analyse structurale et caractérisation	- 30 -
II.5.1. Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR)	- 30 -
II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	- 32 -
II.5.3. Diffraction des rayons X (DRX)	- 32 -
II.5.4. Analyse par BET	- 32 -
II.6. Protocole Expérimental	- 34 -
II.7. Paramètres influençant le processus d'adsorption	- 34 -
II.7.1. Influence de la masse du matériau adsorbant	- 34 -
II.7.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbant	- 35 -
II.7.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbant	- 36 -
II.7.4. Influence de la température	- 38 -
II.7.5. Influence de la vitesse et le mode d'agitation sur l'adsorption	- 39 -
II.8. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté	- 40 -
II.8.1. Modèle de FREUNDLICH	- 41 -
II.8.2. Modèle de Langmuir	- 42 -
II.8.3. Modèle de Temkin	- 43 -
Conclusion.....	- 45 -

Introduction

générale

Introduction Générale

L'eau est un élément essentiel dans notre vie. De ce fait, sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour l'humanité. Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers notamment les colorants largement employés dans plusieurs domaines et spécialement dans l'industrie textile. C'est ce qui favorise et pousse les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser leurs concentrations dans l'eau afin de réduire leurs impacts sur l'Homme et l'environnement.

De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées. Toutefois, l'adsorption s'avère la technique de choix pour l'élimination des colorants, l'objectif de la présente étude est de valoriser des matériaux locaux, l'avantage majeur de cette technique est la possibilité d'employer deux types d'adsorbants: les poudres des noyaux de dattes (PND), et les PND activés notés CA (charbon actif) qui ont prouvés une efficacité impressionnante dans l'élimination efficace du bleu de méthylène BM à fortes concentrations et faibles quantités de biomasse.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Dans le **premier** chapitre, nous avons résumé quelques informations indispensables sur la pollution de l'eau et les colorants en particulier le BM et défini le procédé de l'adsorption.

Dans le **deuxième** chapitre, nous avons présenté l'origine des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption et les produits utilisés dans cette étude: le bleu de méthylène et le support employé (PND), et les différentes modifications apportées aux matériaux. Ensuite on a décrit la méthodologie adoptée ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations.

Et finalement, la conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail de recherche fait l'objet de la dernière partie du manuscrit.

Chapitre

1

Pollution de l'eau par les colorants et phénomène d'adsorption

I.1. Définition de la pollution

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle [1]. Ou d'une autre façon la pollution est le processus qui rend la terre, l'eau, l'air ou d'autres parties de l'environnement sales et impropres à l'utilisation. Cela peut se faire par l'introduction d'un contaminant dans un environnement naturel, mais le contaminant n'a pas besoin d'être tangible. Des éléments aussi simples que la lumière, le son et la température peuvent être considérés comme des polluants lorsqu'ils sont introduits artificiellement dans un environnement [2].

I.2. Principaux polluants

Les polluants sont des substances dont la toxicité n'apparaît en général qu'au-delà d'une certaine concentration. La classification courante consiste à les scinder en groupes les composés inorganiques appartenant au monde minéral et les composés organiques relevant du règne végétal ou animal. Les principaux polluants inorganiques sont les métaux lourds.

I.2.1. Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont essentiellement des métaux lourds, généralement présents à de faibles concentrations, à l'exception du fer et du manganèse. Ils sont habituellement présents sous forme de sels métalliques peu solubles dans l'eau.

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [3]. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes

I.2.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [4].

I.3. Pollution de l'eau par les colorants

Exploitation des eaux souterraines et de surface destinée à divers usages Le plus souvent, ils sont sujets à des contaminations : biologiques, chimiques ou physiques. La prévention de la pollution des ressources en eau est une étape importante, notamment par l'étude de la connaissance des sources de pollution. Dans ce contexte de gestion durable des ressources en eau, la prévision des risques de pollution et la protection de ces ressources revêtent une importance primordiale. Il est donc nécessaire de s'assurer de la connaissance de ces polluants et des moyens d'y remédier pour conserver cette eau et assurer son utilisation continue Nous citons parmi ces polluants les plus connus et les plus importants:

I.3.1. Historique

Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ième} siècle. La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par William Henry Perkin en 1856 (**Figure I.1**). Peu après, ce fut en France, la découverte de la Fuchsine (**Figure I.2**) par Verguin en 1858. L'industrie des colorants synthétiques était alors née et aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants en production industrielle et ce nombre important a

nécessité l'établissement d'un système de classification, celui-ci constitue l'**index des couleurs** (en anglais colour index noté C.I) qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles: leur formule chimique, leur couleur, leur nuance et leur résistance.

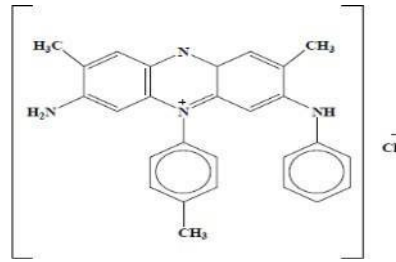


Figure I.1: Formule chimique de la mauvéine.

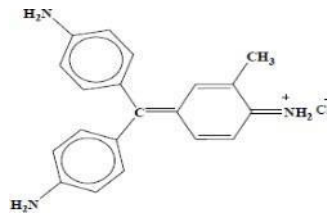


Figure I.2: Formule chimique de la fuchsine.

I.3.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de colorer d'une manière durable une substance, cette coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores et des groupements dits auxochromes qui fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le substrat. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [5].

I.3.3. Classification des colorants

Il existe deux modes de classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles. Une **classification chimique** qui se base sur la constitution chimique des colorants, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent et une **classification tinctoriale** qui repose sur la méthode d'application des colorants sur différents substrats.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes [6].

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

I.3.4. Classification des colorants

Il existe deux modes de classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles. Une **classification chimique** qui se base sur la constitution chimique des colorants, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent et une **classification tinctoriale** qui repose sur la méthode d'application des colorants sur différents substrats.

I.3.4.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore:

a. Colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N=N-).

b. Colorants anthraquinoniques

Sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

c. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

d. Colorants xanthènes

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

e. Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont:

➤ Colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [7].

I.3.4.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants:

a. Colorants acides ou anioniques

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

b. Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié

d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

c. Colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

d. Colorants directs

Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

e. Colorants à mordants

Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

f. Colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres

g. Colorants dispersés

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

I.3.5. Aspects toxicologiques

I.3.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [8].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme[9].

I.3.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [10]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, ...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, ...).

I.3.6. Procède de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes des colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, ...) et/ou retraitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types:

I.3.6.1. Procédés physiques

Dans le cadre des procédés physiques de traitements des colorants on cite:

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- Adsorption (sur charbon actif).

- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

I.3.6.2. Procédés chimiques

Dans le cadre des procédés chimiques de traitements des colorants on cite:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

I.3.6.3. Procédés biologiques

Dans le cadre des procédés biologiques de traitements des colorants on cite:

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

I.4. Définition de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide appelé adsorbant. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes.

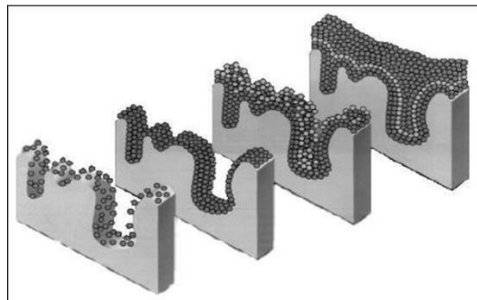


Figure I.3: Représentation de l'adsorption de l'adsorbat sur la surface d'un adsorbant.

I.5. Types d'adsorptions

I.5.1. Adsorption physique

Parlant de l'adsorption physique (la physisorption), qui est une fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der

Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40kJ/mol. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [11].

I.5.2. Adsorption chimique

Dans le deuxième cas, l'adsorption chimique (chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise « en jeu est élevée (de 40kJ/mole à 400kJ/mole). Les adsorbants «chimiques» peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales.

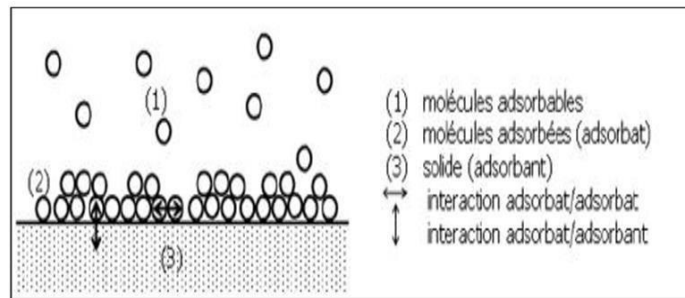


Figure I.4: Schéma de l'adsorption physique.

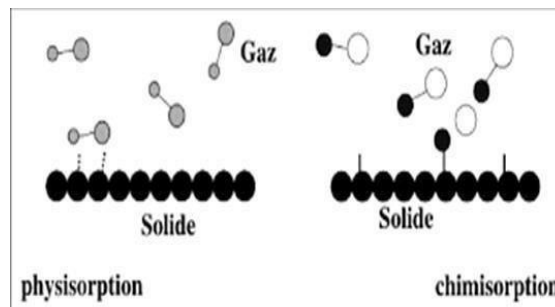


Figure I.5: Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique).

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau I.1 [12]

Tableau I.2: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Types de liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Conservée	Destruction
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, dépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Multicouches et monocouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

La quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont cités ci-dessous.

I.6. Paramètres influents sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant.

I.6.1. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en m^2/g . En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [13].

I.6.2. Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

I.6.3. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [14].

I.6.4. Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

I.6.5. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

I.6.5.1. pH

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption.

I.6.5.2. Température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [15].

I.6.6. Autres facteurs

I.6.6.1. Durée du contact

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements. d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court.

I.6.6.2. Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

I.7. Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se produit en quatre étapes [16] (figure II.4).

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

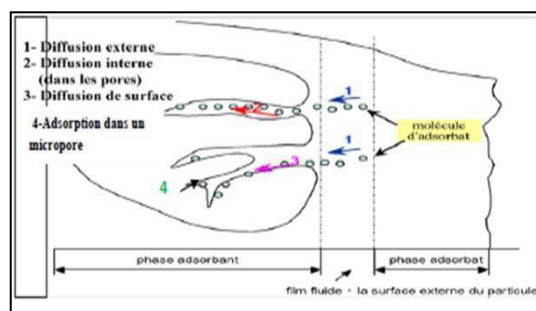


Figure I.6: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant.

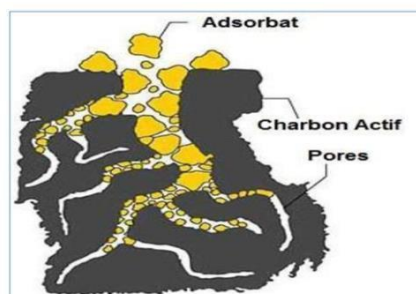


Figure I.7: Structure d'un charbon actif

I.8. Isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [17]. L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). Elle est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{mg.g}^{-1}) \quad \text{I.1}$$

- q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant.
- V : volume de la solution (L).
- C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}).
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg.L^{-1}).
- m : masse de l'adsorbant (g).

I.8.1. Classification des isothermes

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

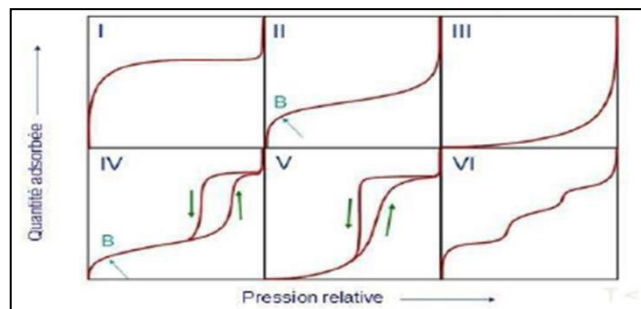


Figure I.8: Classification des isothermes selon Brunauer (1938).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

I.8.1.1. Isothermes de type I

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

I.8.1.2. Isothermes de type II

Au contraire, ces isothermes correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme des isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

I.8.1.3. Isothermes de type III

Ces isothermes reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

I.8.1.4. Isothermes de type IV

Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

I.8.1.4. Isothermes de type V

Reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

I.8.1.5. Isothermes de type VI

Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al [18].

a. Courbes de types S

S'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

b. isothermes de type L

Dites de Langmuir, sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

c. Courbes de type H (haute affinité)

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

d. Isothermes de type C

Sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

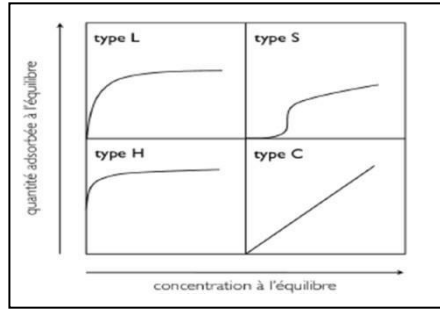


Figure I.9: Classes des isothermes de type IV.

I.8.2. Modèles d'isothermes d'adsorption:

I.8.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz ou liquide sur une surface solide. Elle repose sur les hypothèses suivantes [19] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [20] :

$$Q_e = \frac{q_m K_L C_e}{K_L C_e + 1} \quad \text{I.2}$$

Où:

- Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/l).
 q_m : capacité maximale d'adsorption de la mono couche, en (mg/g).
 C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).
 K_L : paramètre de Langmuir.

La linéarisation de cette équation donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{I.3}$$

On détermine la valeur de la capacité maximum d'adsorption de la monocouche q_m et la constante de Langmuir K_L en traçant la droite: $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$

I.8.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme [21] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{I.4}$$

Où:

K_f : la constante de Freundlich (L/g).

$1/n$: le facteur d'hétérogénéité.

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface. K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, il est linéarisable en coordonnées logarithmique sous la forme suivante:

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad \text{I.5}$$

En traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

I.8.2.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide selon l'expression suivante [22] :

$$Q_e = \left(R \cdot \frac{T}{b} \right) \cdot \ln (A \cdot C_e) \quad \text{I.6}$$

Ou sous sa forme linéaire:

$$Q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad \text{I.7}$$

Avec:

$$B = \frac{R \cdot T}{b} \quad \text{I.8}$$

$$b = \frac{\Delta Q}{q_m} \quad \text{I.9}$$

A ou K_T : la constante de Temkin (L.mg⁻¹).

R = 8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹.

T : Température absolue (K).

Chapitre 4 : Pollution de l'eau par les colorants et le phénomène d'adsorption

En portant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ on obtient une droite de pente «B» et d'ordonnée à l'origine «B.lnA», cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, A et b, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), on peut calculer ΔQ .

Références

- [1] **Guermazi,W** . 2016- Pollution et Nuisances . Universite de Gabes . 27 (3).
- [2] **Bradford,A** . 2018-Pollution Facts & Types of Pollution , Live science. Source : <https://www.livescience.com/22728-pollution-facts.html>
- [3] **Doyle,J . Gerry,H . Philip,L** . 2001-Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE ,indicateurs environnementaux pour l'agriculture, vol 3., 226
- [4] **Koller,E** . 2004- ,Traitement de pollutions industrielles , 570p .
- [5] **Macounova,K . Krysova,H . Ludvik,J . Jirkovsky,J** . 2003- Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles., **Photochem,J** .Photobiol. A: Chem,273-282.
- [6] **Boudia,R**. 2021-Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et activé , Doctoral dissertation .,
- [7] **Nozet,H** .,1976- Textiles chimiques - Fibres modernes, Edition Eyrollès ., 467p.
- [8] **Young,D ., Maridassoug,D** ., 1982- Cinétique des reactions hétérogènes, Ed Masson.
- [9] **Noll, K.E , Gouranis,V**.199- Hou."Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA.
- [10] **Manceau,A ., Marcus,H ., Tamura,N** ., 2002- Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques in: Fenter.
- [11] **Crowell,A.D** . 1997. —Evaluation of Inorganic Adsorbents for the Removal of Problematic Textile Dyes and Pesticides.,*Water Sci. Technol.*, 173–80.
- [12] **Bisson,R** ., 2004- Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats , thèse de doctorat école polytechnique Palaiseau ile de France .
- [13] **Emna,E** ., 2011- Réactivité de surface d'argiles naturelles: étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 190 p.
- [14] **Dioum,A** ., 2013- Elimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux de type SBA-1, mémoire de magister Université Laval canada.
- [15] Technique de l'ingénieur, traité 1 génie des procédés, adsorption, aspect théorique, J2730-4.
- [16] **Weber,W., Morris,C** ., Kinetics of adsorption of carbon from solutions., *Sanit,J., Eng. Div. Amer. Soc. Eng.*, 89(31-63).
- [17] **Avomall,J** ., 2001- Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African Journal of Science and Technology*, vol 2.
- [18] **Gilles,C.H ., Mac Ewan, T.H ., Nakhwa,S.N** ., 1960-Smith, D.J Studies in adsorption: Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, *J. Chem. Society*10 . 3973-3993..
- [19] [Termwiki.com/FR:2016- adsorption isotherm](http://Termwiki.com/FR:2016-adsorptionisotherm) .
- [20] **Slejko,E.L ., Dekker,M** ., 1985-Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER , New York.
- [21] **Giles,C.H ., Smith,D** ., 1974- *Colloid Inter. F. Sci.* Vol 47, 755p.
- [22] **Bousquet,D** ., 2013- Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles, Chimie théorique et/ou physique, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI .
- [23] **Cassan,Ph ., Baglin,A ., Frit,D** .,1976-les hyperoxaluries, *Revue de médecine* 17, p 803-808
- [24] **Jungers,P ., Daudon,M** ., 1983- lithiases calcique seco

Chapitre

11

Expérimentation, résultats et discussion

II.1. Noyaux de dattes: Adsorbant naturel

II.1.1. Introduction

Le fruit de dattier est une baie contenant une seule graine, appelée noyau. La datte est constituée d'un mésocarpe charnu protégé par un fin épicarpe, le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée plus au moins volumineux lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal et sa consistance est dure et cornée. La couleur de la datte est variable selon les espèces jaunes, plus ou moins claire, jaune ambre translucide, brune plus ou moins prononcée, rouge ou noire [1].

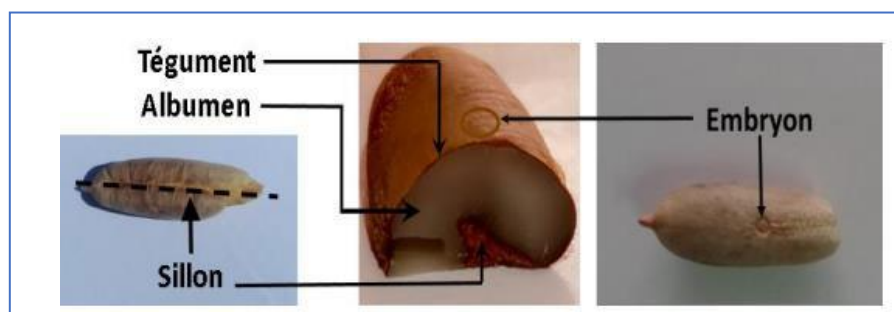


Figure II.1: Noyaux de dattes du palmier dattier.

La composition biochimique des noyaux de certaines variétés de datte d'Algérie ont démontré la présence de protéines, de glucides, de lipides, et de minéraux (K, P, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, Cu). En plus des protéines, le noyau contient des acides gras tels que l'acide oléique, palmique, laurique, linoléique et palmitique mis en évidence dans l'huile extraite des graines, eau et cendre [2].

Dans le cadre de la valorisation des sous-produits locaux, nous avons fait appel au groupe Degla Nour de la région de Ouargla (sud-est algérien). Ces déchets se retrouvent localement en grande quantité et sont souvent déversés sans être valorisés. Par conséquent, nous traitons ces déchets de différentes manières et moyens afin de pouvoir les exploiter [3].

II.1.3. Mode d'obtention du meilleur adsorbant

1-Tout d'abord, le noyau de datte (Deglat- Nour) est bien lavé à l'eau pour se débarrasser des impuretés et de la poussière

2-Séchez-le à 200 degrés pendant 5 heures pour faciliter le processus de broyage

3-Traitement de la poudre de noyau de datte avec trois solutions chimiques différentes. Le choix du H_3PO_4 est dû à sa capacité oxydante très élevée comme le chlorure de zinc $ZnCl_2$ et l'hydroxyde de potassium KOH.

La technique consiste à introduire dans un ballon trois tet avec un système de réfrigération plus une agitation moyenne en continue, un mélange de 15g de PND et de H_3PO_4 concentré (rapport volumique 50% eau-acide) et la même masse avec les autres actives à une concentration de 1M.

Le mélange est maintenu sous agitation constante pendant 1heure à 100°C. La barbotine est récupérée après filtration sous-vide et conservée dans des flacons hermétiquement fermés jusqu'aux essais de carbonisation.

La carbonisation a été faite dans un four à moufle à 600°C pendant 3h dans deux milieux différentes aérobie et anaérobie avec un palier d'une heure pour pouvoir obtenir un matériau sec exempt de résine ou autre composé non carboné. Les résidus éventuels de carbonisation ont été éliminés par un lavage avec de l'acide chloridrique à 10% dans un montage de filtration à vide. L'échantillon a été lavé abondamment à l'eau distillée en vérifiant à chaque fois le pH du filtrat, jusqu'à la neutralité. Le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 105°C pendant 24h avant les essais d'adsorption, ce dernier sera nommé **charbon activé (CA)**. Toutes ces étapes sont illustrées dans la figure II.2. [4].

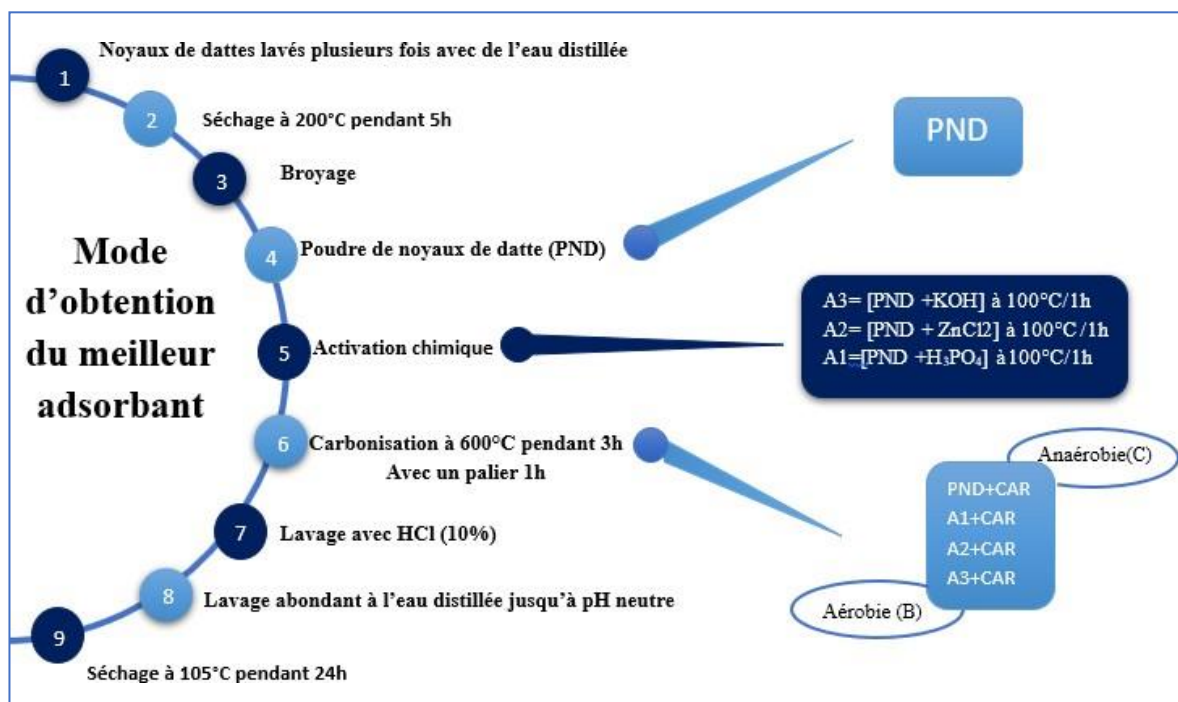


Figure II.2: Protocole expérimentale de la préparation de charbon.

II.2. Bleu de méthylène (BM)

II.2.1. Introduction

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlures, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [5]. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorants [6], pour cette raison il est utilisé dans plusieurs applications. Sa structure est représentée dans la figure II.3.

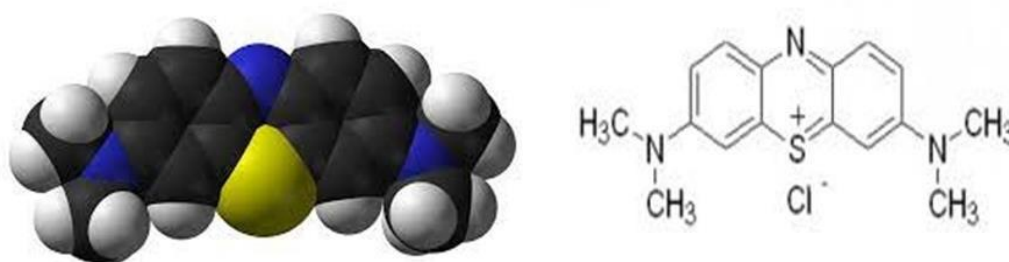


Figure II.3: Structure chimique du bleu de méthylène.

II.2.2. Balayage et étalonnage du colorant

II.2.2.1. Principe

Le colorant bleu de méthylène a été dosé par spectrophotométrie UV-Visible entre 200 et 800 nm. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

II.2.2.2. Méthode

La détermination de la longueur d'onde maximale, λ_{\max} , est obtenue en analysant plusieurs fois la même concentration. Les résultats obtenus sont représentés par UV-Visible.

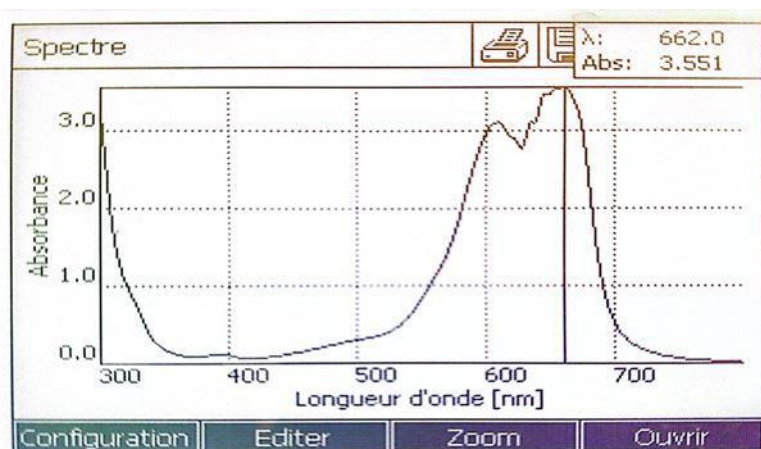


Figure II.4: Courbe de balayage du BM.

Selon la figure II.4 l'absorbance du BM est à son maximum pour une longueur d'onde de 662 nm. Nous répétons l'expérience avec la même concentration plusieurs fois et nous obtenons le même résultat.

Sur la base de ces résultats, la courbe d'étalonnage a été effectuée en préparant une solution mère de concentration connue de BM, puis par dilution successives, une série de solutions de concentration connues et préparée. La courbe d'étalonnage représentée en traçant la densité optique DO en fonction de la concentration en mol/l.

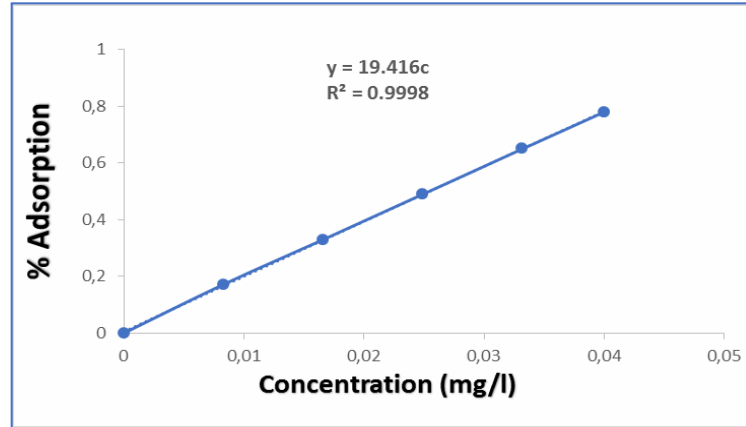


Figure II.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

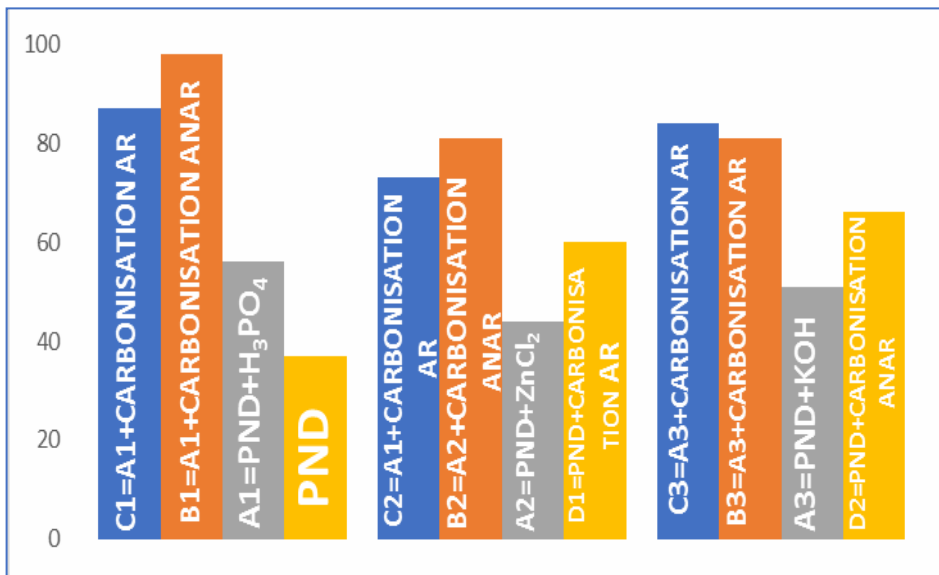
La droite opératoire DO d'étalonnage ayant l'équation $DO=19.416 \times C$, sera utilisée afin de calculer les concentrations inconnues du BM avec un coefficient de régression $R^2=0,99$.

II.3. Choix du meilleur adsorbant

Parmi tous les échantillons préparés, celui qui a fourni le taux d'absorption le plus élevé doit être choisi, nous avons donc mélangé 1 g d'échantillon avec une concentration de 0,05 g/l de BM sous agitation magnétique pendant 60 min.

Après le processus de filtration, les solutions sont traitées par UV-Vis le filtrat et déterminer le taux de rétention.

Les résultats d'adsorption sont illustrés dans la figure (II.6).



A1: PND+H₃PO₄

A2: PND +ZnCl₂

A3 : PND + KOH

B1 : A1+ carbonisations anaérobies

B2 : A2+ carbonisations anaérobies

B3 : A3+ carbonisations anaérobies

C1 : B1+ carbonisations aérobies

C2 : B1+ carbonisations aérobies

C3 : B1+ carbonisations aérobies

PND : poudre de noyau de datte

Figure II.6: Pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène.

Les résultats obtenus selon la figure II.6 nous notons que le taux d'absorption dans l'activation chimique dans toutes les solutions ne dépasse pas 60%

Le pourcentage d'activation physique dans tous les cas ne dépasse pas 75%

Lorsque les deux activations sont utilisées ensemble, nous obtenons du charbon actif avec d'excellentes propriétés et des pourcentages élevés

En montrant l'activation à l'aide de H_3PO_4 et à une température de $600^\circ C$ dans un milieu anaérobie, il a donné le taux d'absorption le plus élevé parmi tous les échantillons

En conclusion, l'échantillon **B1** présentant le taux d'adsorption le plus élevé (égale à 98%) et a été choisi comme échantillon pilote dans les tests d'adsorption.

II.4. Caractéristiques de l'adsorbat

II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques

Notre adsorbat, le PND, a les caractéristiques citées dans le tableau II.1 ci-dessous.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques bleu de méthylène.

Caractéristique physico-chimique	Bleu de méthylène
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	319.85
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
pH	6.18
Aspect	Poudre bleu
Solubilité dans l'eau	Elevée

II.4.2. Caractérisation des adsorbants

Dans cette partie, différentes techniques seront utilisées pour caractériser les matériaux telles que:

- Rendement de synthèse des charbons actifs.
- Degré d'activation.
- Taux de cendre.
- Taux d'humidité.
- Indice d'iode.
- Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).
- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II.4.2.1. Rendement de synthèse des adsorbants

Le rendement de synthèse est un paramètre très important, qui sert à calculer la quantité de charbon obtenue à partir d'une quantité de matière première (noyaux de dattes).

Ce rendement est défini comme le rapport du poids du charbon activé obtenu m_1 à celui de poudre des noyaux de datte sec m_0 [3]

$$\text{Rendement}\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \quad \text{II.1}$$

Où:

m_1 : masse du charbon activé (g).

m_0 : masse des noyaux de datte sec (g).

II.4.2.2. Degré d'activation

Le «degré d'activation» est un facteur important qui représente la perte de masse des noyaux de dattes sans aucune activation et les noyaux de dattes imprégné par l'acide phosphorique due à l'activation chimique et thermique [7].

$$\text{Degré d'activation}\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad \text{II.2}$$

Où:

m_1 : poids du charbon activé (g).

m_0 : poids des noyaux de datte sec (g).

II.4.2.3. Taux de cendre

La teneur en cendre est la matière inorganique présente dans les matériau. Elle a été déterminée par la combustion de 0.5g de matériau (placé dans un creuset en céramique) à 650°C pendant 3 heures dans un four . Avant la combustion le matériau est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. On pèse le creuset vide et rempli par les matériau après la combustion.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit II.3. [8]

$$\text{Tauxdecendre} = \frac{m_3 - m_2}{m_1} * 100 \quad \text{II.3}$$

Où:

- m1 : poids de l'échantillon initial utilisé (g).
 m2 : poids du creuset contenant un échantillon séché (g).
 m3 : poids du creuset contenant un échantillon original(g).

II.4.2.4. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve . On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante [9] :

$$H\% = \frac{m_5 - m_4}{m_3} * 100 \quad \text{II.4}$$

Où:

- m3 : masse initiale du CA utilisée (g).
 m4 : masse du creuset rempli après séchage (g).
 m5 : masse du creuset rempli avant séchage (g).

II.4.2.5. Indice d'iode

L'indice d'iode est une des méthodes permettant de mesurer la capacité d'adsorption d'un charbon . Il est déterminé selon le protocole suivant: Dans un bêcher de 100mL, on pèse environ m=0,5g de charbon préalablement séché à l'étuve à 110°C pendant 24h auquel on ajoute 20mL de la solution d'iode à 0,02N. Le tout est agité pendant 5mn. Le mélange est filtré sur papier filtre sans cendre et on prélève 10mL du filtrat que l'on met dans un erlenmeyer. A partir d'une burette, du thiosulfate de sodium de concentration 0,1mol.L⁻¹ est versé dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution; soit V_{thio} le volume en mL de thiosulfate juste nécessaire. L'indice d'iode est donné par la relation suivante[10]:

$$\text{Indice d'iode} = \frac{25,4 \times (20 - V_{\text{thio}})}{m} \quad \text{II.5}$$

Les résultats d'analyses des taux de cendre et d'humidité et des indices d'iode des matériaux étudiés sont indiqués dans le tableau II.2 ci-dessous.

Tableau II.2: Caractérisation du PND et du charbon activé.

Matériau	Rendement (%)	Degré d'activation (%)	Taux de cendre (%)	Taux d'humidité (%)	Indice d'iode (mg.g ⁻¹)
CA*	84	73.3	1.84	0.8	1005.84
PND**	58	0	3.12	2.85	568.96

*CA: Charbon activé.

**PND: Poudre de noyaux de dattes.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des matériaux élaborés (tableau II.2) ont conduit aux remarques suivantes:

- **Le rendement** obtenu de la synthèse d'activation chimique et thermique (CA) est un peu élevé que celui de traitement simple sans aucune activation (PND), ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de H₃PO₄ avec le précurseur qui limite la perte de masse en matière volatile [11].
- **Le degré d'activation** augmente avec la durée de l'activation. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale [7].
- **Le taux de cendre** (1.84% pour le CA et 3.12% pour la PND) est relativement faible. indique un bon adsorbant [12].
- **Le taux d'humidité** obtenu est faible pour le CA et les PND. ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les deux matériaux [13].
- D'après le résultat de **l'indice d'iode**, le charbon activé a une structure microporeuse développée de 1005.84 mg/g. La distribution de la taille des pores indique que la texture du charbon actif est constituée principalement de micropores, il peut être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de petites tailles.

II.5. Analyse structurale et caractérisation

II.5.1. Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm⁻¹. Chaque bande d'absorption est associée à un type de groupement fonctionnel. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse

des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une technique quantitative régie par la loi de Beer-Lambert.

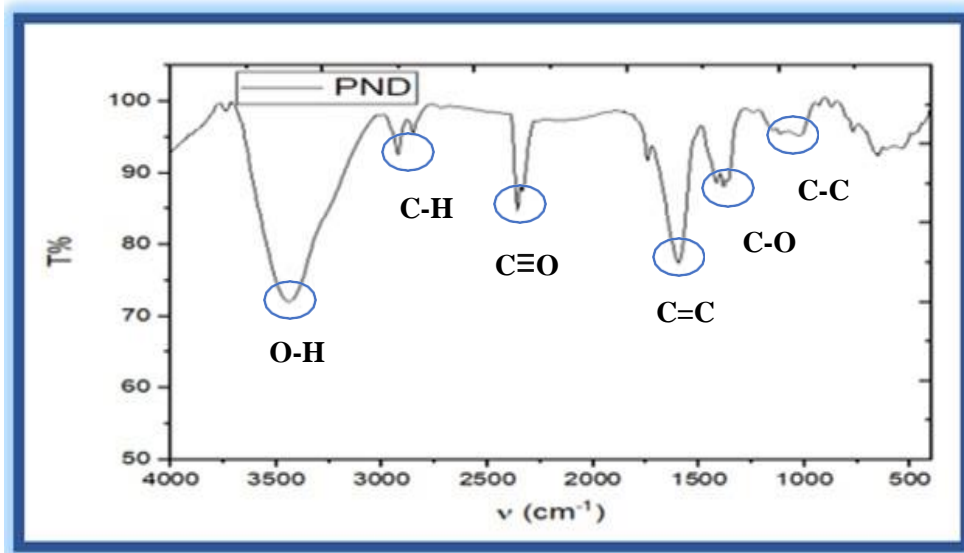


Figure II.7: Spectre IR PND

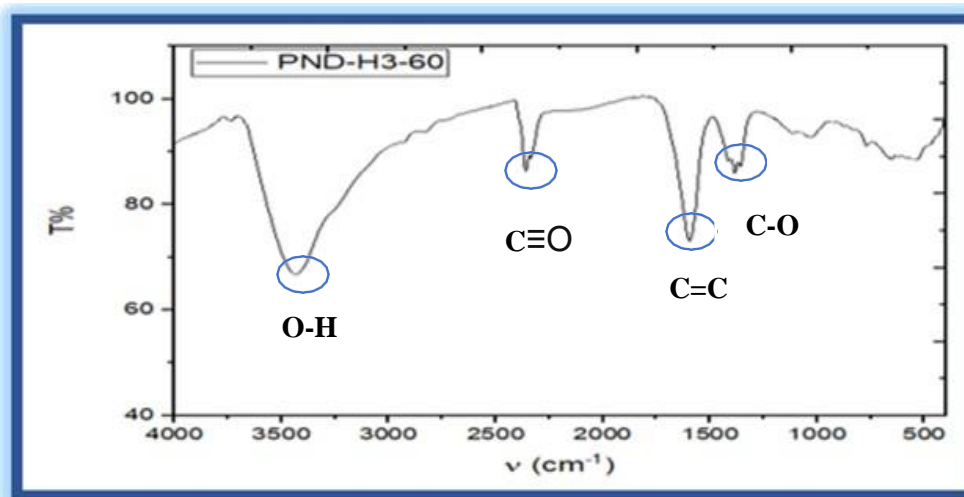


Figure II.8: Spectre IR de charbon activé.

Pour les deux spectres

- Le pic fort, qui apparaît à 3375 cm^{-1} , attribué à un groupe OH lié (alcools, phénols et acides carboxyliques) [13].
- Les pics entre 2900 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} correspondent aux C-H (aldéhyde) correspondant à la présence C-H en cellulose [14].
- Un pic d'adsorption est situé à 1636 cm^{-1} attribué à la

vibration de liaison des groupements carbonyles C=O relatifs aux groupes oxygénés de lignines . [15].

➤ Bandes à 1564,5 et 1456,6 cm^{-1} et caractérise généralement les vibrations d'élongation des groupements C=C.

➤ La bande à 1140,0 cm^{-1} correspond à C-O (alcools, acides carboxyliques, esters, éthers) [16].

➤ La bande à 720,19 cm^{-1} est attribuée au C-X (halogénure d'alkyle) [16].

II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Par microscopie à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe des deux adsorbants. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier.

La poudre de noyaux de dattes ainsi que le charbon activé avant adsorption du colorant sous forme de poudre ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), montrés sur les figures II.9 et II.10.

Sur la base des résultats de l'imagerie avec l'utilisation du MEB, une influence significative de l'activation sur le développement des structures poreuses peuvent être observées. D'après l'image MEB (**figure II.10**) des noyaux de dattes naturels on remarque une surface poreuse légèrement qui reste à élucider par la suite de la recherche. La structure morphologique du CA déterminée par le MEB a révélé la présence des pores a structure et disposition irrégulière très importante avec des diamètre moyenne qui assure l'adsorption.[17]

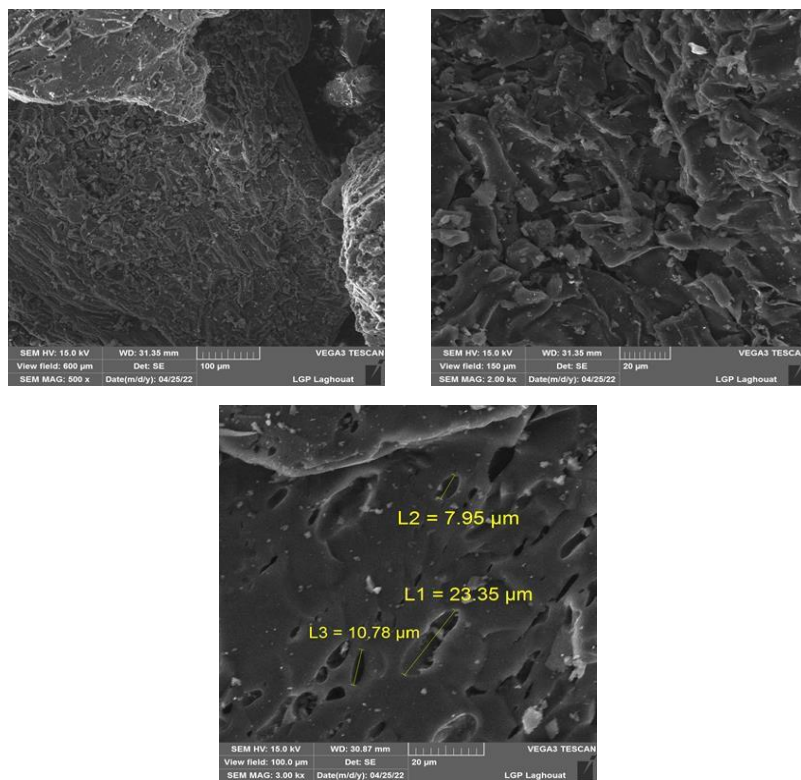


Figure II.9: Images MEB du CA.

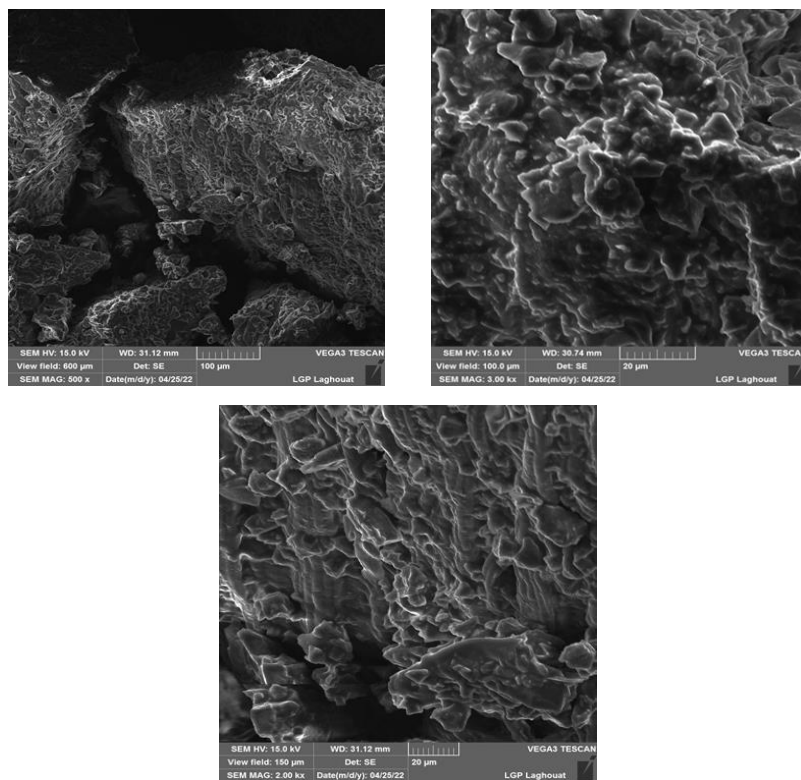


Figure II.10: Images MEB du PND.

II.6. Protocole Expérimental

Une série d'échantillons est préparée en mettant en contact une quantité précise en g des deux matériaux: poudre de noyaux de dattes avant de subir aucune activation et le charbon activé issu de ces noyaux de dattes (après activation); avec un volume de 100ml d'une solution aqueuse de colorant textile bleu de concentration initiale connue C_i (g/l). Une fois l'équilibre atteint, le surnageant est extrait par centrifugation, et analysé par spectrophotométrie UV-Vis. Les pourcentages des quantités des colorants retenus par le charbon naturel, sont déduits par calcul de l'expression suivante:

$$\% \text{Adsorption} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{II.6}$$

Où:

C_e : la concentration du colorant textile à l'équilibre d'adsorption (g/l).

C_i : la concentration initiale du colorant textile (g/l).

Divers paramètres influençant le phénomène d'adsorption sont examinés: la masse de l'adsorbat, le pH de la solution, le temps de contact adsorbant-adsorbat et la concentration initiale d'adsorbat.

II.7. Paramètres influençant le processus d'adsorption

II.7.1. Influence de la masse du matériau adsorbant

L'effet de la masse de Charbons actifs et pnd sur l'adsorption du BM est représenté sur la figure II-11, on fait varier la masse de 0.1 à 5g, la concentration de colorant est 0.05mg/l à un pH mesuré =5, à température 24 °C, le temps de contact est 90 min. [4].

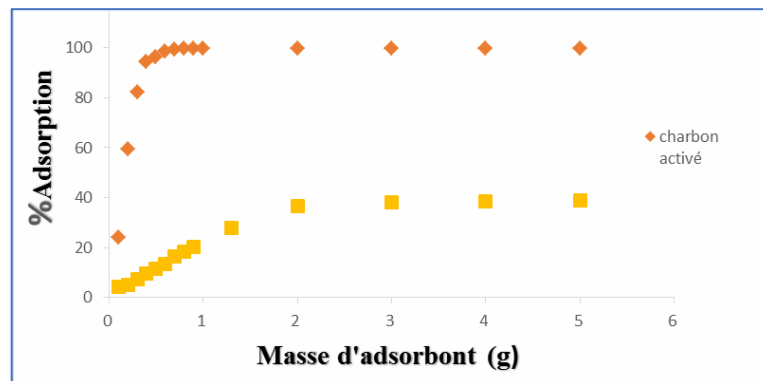


Figure II.11: Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination du BM

($C_i=0.05\text{g/l}$, $t=90\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$).

De cette figure, les conclusions suivantes sont tirées:

- Le taux d'adsorption évolue en fonction de la masse pour les deux adsorbants.
- Une stabilisation sur le taux d'adsorption de BM à partir de 2g pour la PND et 0.6g pour le charbon activé.
- Une masse de 2g de noyaux de dattes est capable d'éliminer 46% de BM.
- On remarque que 0.6g de charbon activé est suffisante pour éliminer plus de 98% de BM.
- L'augmentation du taux d'adsorption du charbon actif est due à l'élément chimique utilisé dans l'activation, qui est H_3PO_4 [18].
- L'ensemble de ces résultats montre que les CA sont plus efficaces que les PND, La différence entre les capacités d'adsorption des deux adsorbants est due essentiellement à la surface spécifique des CA qui est importante par rapport à celle des PND. Ceci facilite l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

II.7.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbant

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du colorant depuis sa mise en contact jusqu'à un temps t , afin de connaître le temps d'équilibre. Pour cela une solution de 100ml, de concentration initiale C_i du colorant a été mise en contact avec une masse de PND et charbon activé. Le mélange obtenu est mis tout de suite en agitation à différents temps de contact variant de 5 à 90min.

L'analyse de la concentration du colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visibles à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}=662\text{nm}$ pour le BM. Les résultats sont illustrés sur la figure (II.12). [4].

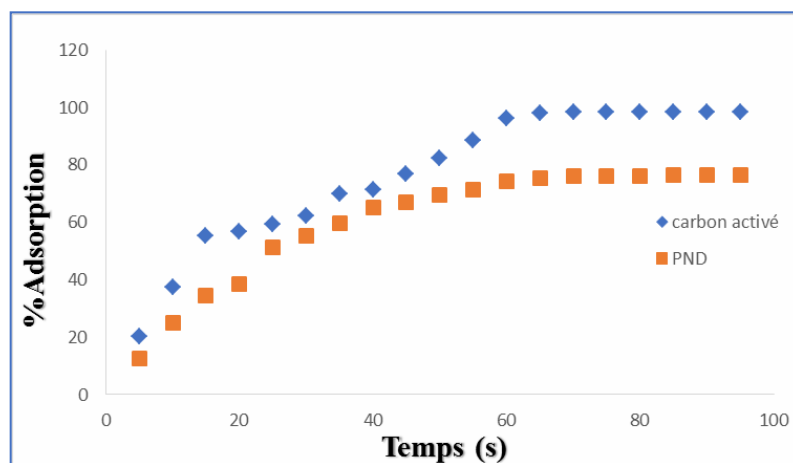


Figure II.12: Temps de contact BM ($C_i=0.05$ g/l, $m=0.6$ g de CA, $T=25^\circ\text{C}$, $C_i=0.05$ g/l, $m=2$ g de PND, $T=25^\circ\text{C}$).

Les résultats illustrés sur la figure II.12 conduisent aux conclusions suivantes :

- Dans les premières minutes, le processus d'adsorption du colorant est extrêmement rapide, ça peut être expliqué par la disponibilité abondante des sites actifs (les pores) sur la surface des deux biosorbants. Après cette première période, l'adsorption est plus lente et demeure presque sans changement avec l'apparition d'un palier qui correspond à l'équilibre puisque tous les sites deviennent occupés, et on remarque la disparition du colorant de la solution.
- Le temps de contact ; qui est le temps nécessaire pour atteindre une adsorption complète est de 65min pour le BM sur les deux adsorbants.
- Le charbon activé adsorbe plus de 98% de BM.
- La PND adsorbe plus que 77% de colorant.

II.7.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbant

Pour étudier l'influence de la concentration initiale sur le phénomène d'adsorption, une série d'expérience a été effectuée en faisant varier la concentration initiale C_i des colorants de 0.03 à 0.07g/l. Les expériences ont été réalisées sous les conditions optimales suivantes: température ambiante, vitesse d'agitation constante et égale à 500tours.min⁻¹, pH=5 et masse d'adsorbant (m) pour un temps de contact de 90min.

Les courbes cinétiques exprimant l'effet de la concentration initiale sur la rétention des colorants sont représentées sur les figures (II.13) et (II.14). [4].

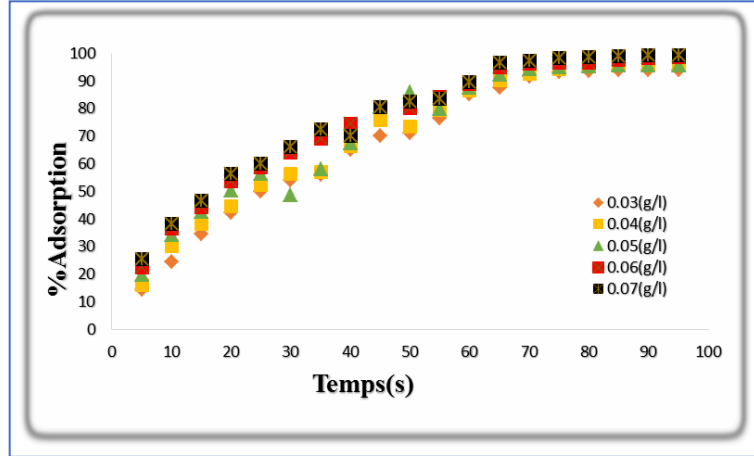


Figure II.13: Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par la CA (m=0.6g de PND, T=25°C).

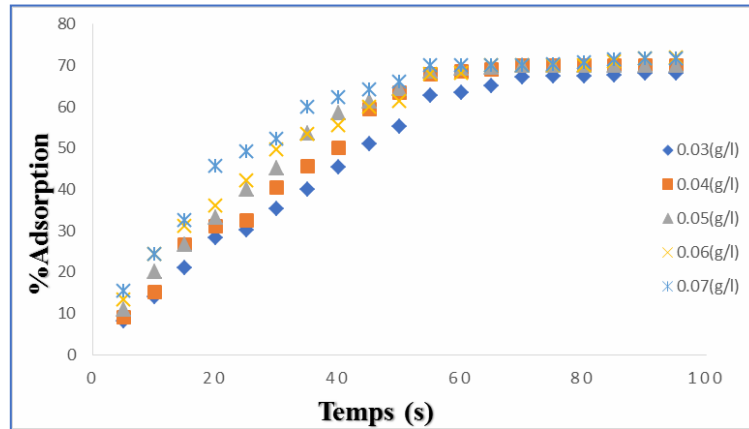


Figure II.14: Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par la PND (m=2g, T=25°C).

On remarque d'après les courbes montrées sur les figures (II.13) et (II.14) que :

- D'après cette figure, les données montrent que les capacités d'adsorption du CA et PND augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du BM, ce qui implique l'élévation de la quantité adsorbée sur les sites actifs libres, pour une masse constante et des concentrations variables en BM.
- A de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules du colorant dans la solution est élevée et donc toutes les molécules seront retenues par le biosorbant et donc éliminées totalement de la solution. Cependant à des concentrations élevées, la quantité de colorant adsorbée par unité de masse du

biosorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation du support et donc une quantité du colorant reste libre dans la solution.

- La concentration initiale optimale est de 0.05g/l pour le BM.

II.7.4. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température lors de l'adsorption du BM par les deux matériaux étudiés a été réalisée aux températures de 25, 35, et 55°C avec des volumes de 100 ml de solution, sous les conditions opératoires optimales précédemment étudiées.

Les courbes cinétiques exprimant l'influence de la température sur la rétention des colorants sont représentées sur les figures (II.15) et (II.16). [4].

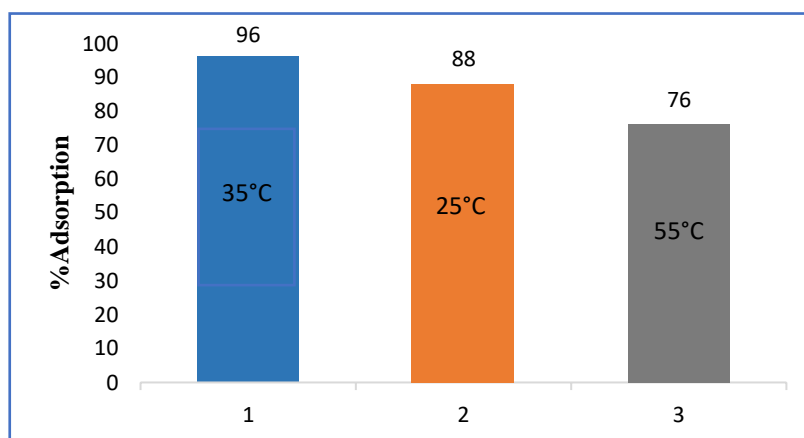


Figure II.15: Influence de la température du milieu sur l'adsorption de BM par le CA (m=0.6g de charbon activé, Ci=0.06g/l).

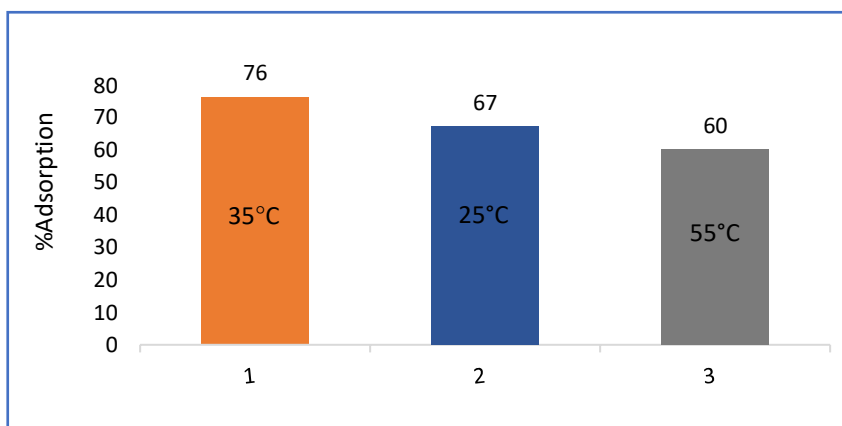


Figure II.16: Influence de la température du milieu sur l'adsorption de BM par la PND (m=2g de de la PND, Ci=0.06g/l).

D'après les résultats obtenus sur les figures (II.15) et (II.16) on remarque que:

- La température joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Il a été remarqué que la valeur de q_e diminue avec l'augmentation de la température.
- on peut conclure que l'adsorption ici est un processus exothermique et puisque l'augmentation de la température affecte négativement sur la capacité d'adsorption, le procédé donne donc les meilleurs résultats lorsque la température de fonctionnement est celle ambiante, ce qui est un point positif en cas d'une application industrielle car elle ne nécessite pas un apport énergétique ce qui diminue les frais d'exploitation. La température de 35°C est celle qui a donné les meilleurs résultats sur l'ensemble des couples adsorbant/adsorbat étudiés.
- La diminution du taux d'adsorption à 55°C pour la couple(adsorbat/adsorbant) étudiés est probablement expliquée par une désorption et une saturation des pores des deux matériaux.

II.7.5. Influence de la vitesse sur l'adsorption

La vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans notre recherche. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée. L'étude cinétique a été réalisée dans un dispositif expérimental constituée d'un bécher de 100ml du colorant étudié avec une concentration connue; la masse d'adsorbant et le temps De contact optimaux et à de température optimal, parfaitement agité. L'agitation du Réacteur est réalisée grâce à un agitateur magnétique, muni d'un régulateur permettant de régler la vitesse d'agitation de 100 à 600tours/min. Les courbes cinétiques exprimant l'effet de la vitesse d'agitation magnétique sur l'adsorption des deux colorants sont représentées sur les figures (II.17) et (II.18)[4].

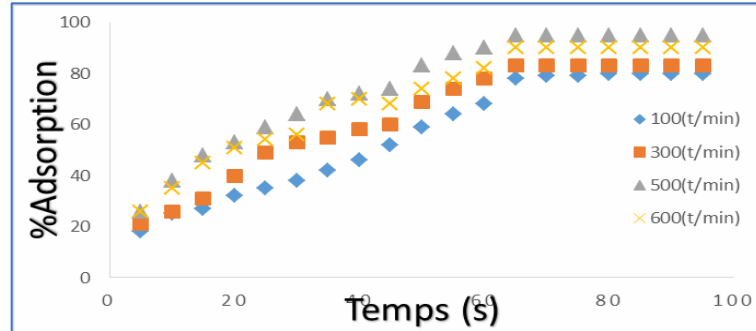


Figure II.17: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM par le CA
($m=0.6$ g de CA, $C_i=0.06$ g/l).

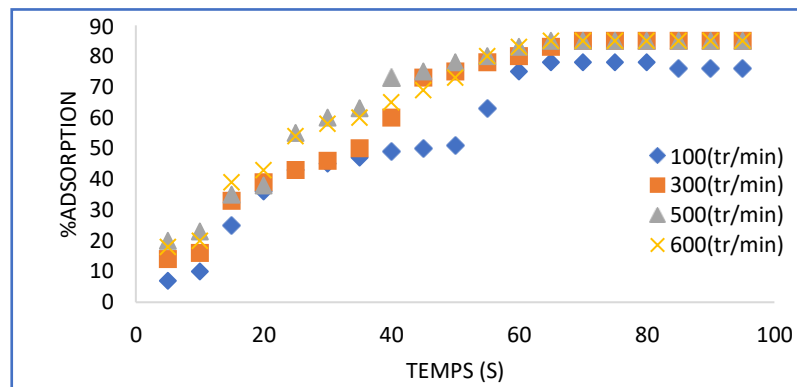


Figure II.18: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM par le PND
($m=2$ g de CA, $C_i=0.06$ g/l).

Les conclusions suivantes sont à signaler :

- En observant les deux courbes, on distingue deux paliers , le premier palier donne une augmentation de la capacité d'adsorption avec la vitesse, alors que le deuxième donne une droite horizontale ce qui veut dire au-delà de 500 tr/min, la capacité devient constante. Ce phénomène est expliqué par la diminution de l'épaisseur de la couche limite et l'amélioration de la turbulence
- Finalement on peut dire que l'agitation est une influence non négligeable sur la capacité d'adsorption et que dans notre cas il est recommandé de travailler avec une vitesse d'agitation égale ou supérieure à 500 tr/min à fin d'obtenir de meilleur résultat de la quantité optimale adsorbée pour CA et PND.

II.8. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

Les résultats d'adsorption de colorant par la poudre de noyaux de dattes et le charbon activé, a été traité à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich, afin de déterminer les paramètres d'équilibre.

Le traitement des résultats expérimentaux à l'aide des équations linéarisées a été effectué, afin de vérifier la concordance avec les modèles théoriques.

La linéarisation dépendra du coefficient de régression R^2 . Les couples de valeurs q et C ont traités en premier temps avec les équations linéarisées afin de déterminer les constantes et dans un deuxième temps les isothermes ont été reconstituées à partir des valeurs ainsi déterminées, à titre de vérification [19].

II.8.1. Modèle de Langmuir

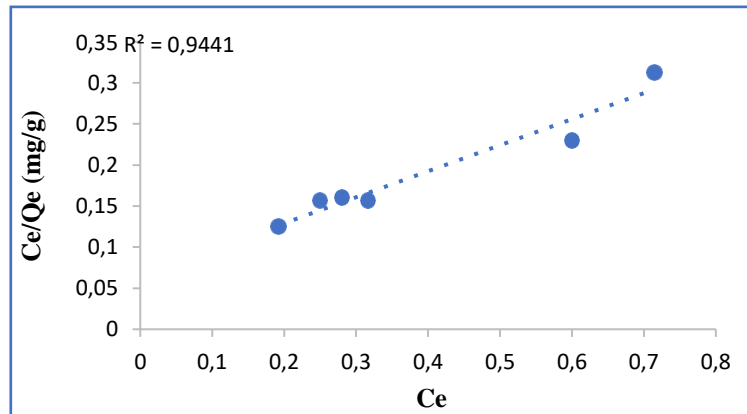


Figure II.21: Isotherme de Langmuir CA/Bleu.

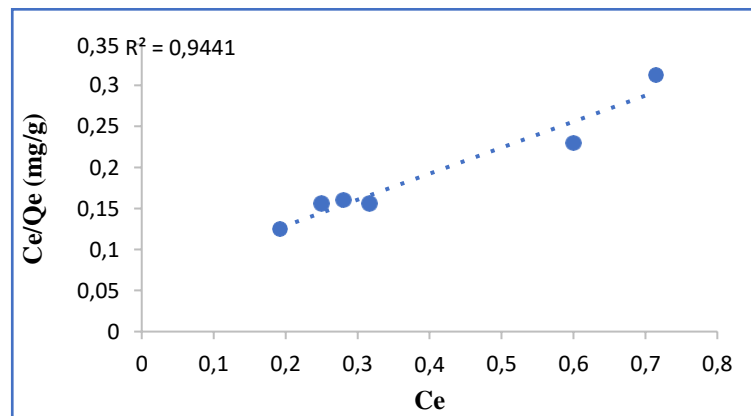


Figure II.22: Isotherme de Langmuir PND/Bleu.

- Une linéarisation a été obtenue sur tracé graphiques représentées sur les figures(II.) et (II.) pour le cas d'adsorption de Bemacid Bleu par les deux adsorbant ,qui donne un coefficient de régression de 0,9 et ce qui indique que le modèle de Langmuir s'accorde avec notre modèle expérimental.

Tableau II.4: Valeurs des paramètres d'Isotherme de langmuir.

Modèle	Constantes	Charbon active	Noyaux de dattes
Langmuir	R^2	0.97	0.94
	$K_L(L.mg^{-1})$	1.015	0.59
	R_L	0.94	0.87

II.8.2. Modèle de FREUNDLICH

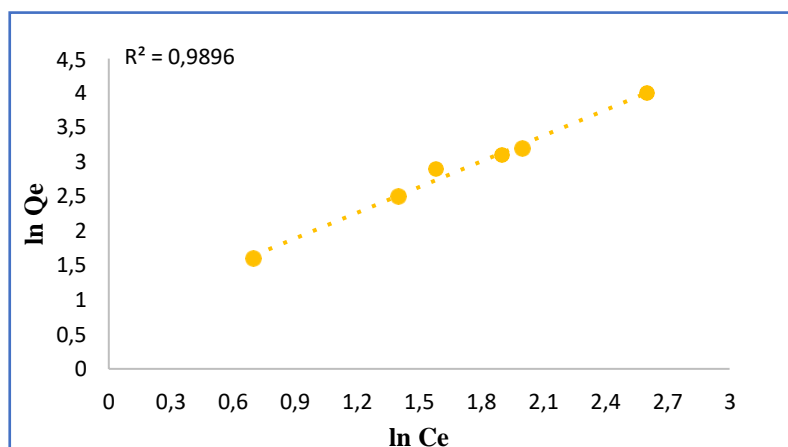


Figure II.19: Isotherme de Freundlich CA/Bleu

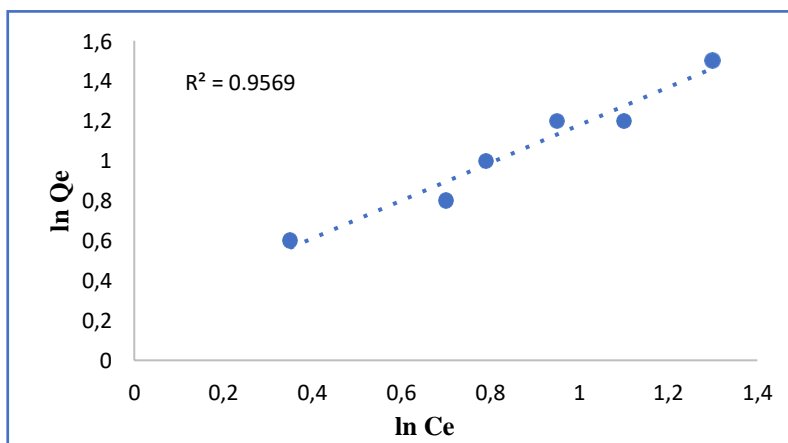


Figure II.20: Isotherme de Freundlich PND/Bleu

- Ce modèle s'accorde bien avec l'adsorption de colorant textile par les deux adsorbants élaborés avec un coefficient de régression de 0.9.
- La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < 1/n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption.

Tableau II.3: Valeurs des paramètres d'Isotherme de Freundlich.

Modèle	Constante	Charbon active	Noyaux de dattes
Freundlich	R^2	0.98	0.94
	$1/n$	0.35	0.29
	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	2.23	0.82

Références

- [1] **Munier.P**, 1973- Le palmier dattier, Paris Maisonneuve et Larose, pp 15-72
- [2] **Benhmeddjilal,A.**,2012- Analyse des aptitudes technologique de poudre de dattes(Phoenix dactylifera L) améliorées par la spiruline: Étude des propriétés rhéologiques. Thèse de doctorat,
- [3] **Boussena, Z . Khali,M.**2016-Extraction Et Composition Chimique D'huile De Noyaux De Dattes Algériennes. [extraction And Chemical Composition Of Algerian Date Seeds Oil]. Nutrition & Santé <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/5027>, Volume 5, Numéro 2, Pages 100-106.
- [4] **BOUDIA.R**, 2021- Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active. université djillali liabes, sidi bel abbes
- [5] **Ghosh,D . Bhattacharyya,K.G.**2002- Appl. Clay Sci., 20, 295-300.
- [6] **Auta,M . Hameed,B.H.** 2014-Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal, 36, 237-352.
- [7] **Benarima A,H .Kouadri M,R.**, 2017. —Préparation et Caractérisation d ' Un Charbon Actif à Partir de Coquilles d'œufs .| UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA.
- [8] **Ahmed M.J., Dhedan SK.** -2012, «Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons», Fluid Phase Equilibria 317 9-14.
- [9] **M. J. Ahmed, S. K. Dhedan**-2012. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria 317 9-14
- [10] **Aboua,K.N.**,2013- Optimisation par le plan factoriel complet des conditions de production de charbon actif et son utilisation pour l'élimination de colorants et métaux lourds en solution aqueuses, These de doctorat, Université Felix Houphouët-Boigny d'Abidjan, Côte- d'ivoire.
- [11] **Abdelbaki, R.** 2010. —Étude de l'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. | *Development* 134 (4): 635–46.
- [8] **Shinogi, Y. Kanri.**2003. —Pyrolysis of Plant, Animal and Human Waste: Physical and Chemical Characterization of the Pyrolytic Products. | *Bioresour. Technol.*
- [12] **Mamane .Ousmaila,S., Adamou,Z ., Ibrahim,D ., Ibrahim,N.**, 2016- Journal De, and Société Ouest-africaine De Chimie. Préparation et Caractérisation de Charbons Actifs à Base de Coques de Noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana, | 59–67.
- [13] **Sekirifa.** 2013—Étude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux de Dattes. Application Au Traitement d'effluent Aqueux. |.
- [14] **Benamraoui,F.**, 2014. —Élimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés à Partir Des Résidus de l'agriculture. | *Magister* 103. <http://dSPACE.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>.
- [15] **D. Liu, J. Huang, Y. Zhang**, -2009 Composition and structure study of naturel Nelumbo nucifera fiber. Carbohydrate Polymers..75,39-43
- [16] **Messaoudi, N. El Khomri, M. et al El.** 2016. —E. | *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67, 244–253.
- [17] **Mimanne.,G.** 2012. —Adsorption d'un Composé Organique Tensioactif DBSA Sur Géomatériau Obtenu Par Association d'une Argile Calcaïque et d'un Charbon Actif. |
- [18] **Ahmed . Muthanna,J.**,2016- Preparation of Activated Carbons from Date (Phoenix Dactylifera L.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review. | *Process Safety and Environmental Protection* 102 (2016) 168-82.

[17] Gamal,A.M.Abofarha,S.A ., Sallam,H.B ., Mahmoud,G.E.A .,2010- Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of reactive dyes adsorption onto cotton fiber .*Nature and Sci.*.

[18] Gousseem,M., 2012- Adsorption d'un composé organique tensioactif DBSA sur géomatériau obtenu par association d'une argile calcique et d'un charbon actif .

*Conclusion
Générale*

Conclusion Générale

L'objectif de ce mémoire était de réaliser une étude détaillée des phénomènes d'adsorption d'un colorant textile **bleu de methylene** (BM) par deux adsorbants issus de noyaux de dattes (Naturels et activés), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les noyaux de dattes constituent un déchet agroalimentaire largement disponible en Algérie, qui a un coût beaucoup moins cher que le charbon actif commercial. Le procédé de l'adsorption est une technique simple à mettre en œuvre qui donne des résultats extraordinaires, très encourageants pour la dépollution des eaux industrielles quel que soit le polluant. La recherche effectuée s'est orientée vers une nouvelle voie qui est la préparation des deux adsorbants issus de noyaux de dattes qui seront utilisés dans la dépollution d'une eau chargée en colorant textile «**bleu de méthylène** (BM) ». Cette recherche a donné des résultats satisfaisants pour un adsorbant qui n'a subi aucune activation ; ni chimique ni physique avec un taux d'élimination du BM rouge qui dépasse les 40%. L'activation des noyaux de dattes par l'agent oxydant qui est l'acide phosphorique à 600°C dans un système anaérobie donné le meilleur charbon. L'adsorption du BM par 0.6 g de charbon activé issu de noyaux de dattes, montre une rétention de 98% pour un temps de contact de 60 min.

Les analyses physico-chimiques du matériau ont montré que le charbon activé issu de noyaux de dattes est un excellent adsorbant car il représente une faible teneur en cendre et en humidité, et a une structure microporeuse développée avec une mésoporosité prédominante. Cette structure poreuse confère à notre charbon une aptitude importante à l'adsorption des colorants synthétiques. Le MEB a donné d'excellentes images qui confirment la porosité de la PND et le charbon activé mais aussi les pores saturés après l'adsorption. Le FTIR a montré des pics confirmant la présence et/ou la disparition de la partie inorganique après l'activation de la PND et les groupes OH liés pour le charbon activé.

Concernant les essais de l'effet de la masse, une masse de 2g de poudre de noyaux de dattes, peut éliminer jusqu'à 70% du BM tandis que 0.6g de charbon activé s'est révélée être suffisante pour éliminer la quasi-totalité de ce. Sous une température ambiante égale à 25°C, les expériences d'adsorption ont permis de déterminer un temps d'équilibre court de 65 min pour le **bleu de méthylène** BM Bleu quel que soit l'adsorbant. Cela peut nous donner une idée sur la structure de l'adsorbat, et sur l'affinité adsorbant-adsorbat.

Conclusion Général

Les résultats obtenus après notre étude expérimentale confirment que les noyaux de dattes ont un grand potentiel à être transformées en charbon actif de haute qualité. Ce matériau activé est peu coûteux et très efficace pour le traitement des eaux usées industrielles. Les noyaux de dattes donnent naissance à un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes qui lui confère une alternative aux supports commerciaux.

الملخص

نوع ثابتة صبغية صبغية وهي (MB) الزرقاء الميثيل صبغية من النخل من الدراسة هذه تركز من الصرحي الصرف مياه ني موجودة ما اع
نم. الميزان عملية تحسب ظروف ظل في (النمر حفر) الزراعة الأغذية زفايات من ماصتين مادتين على الميزان طريق عن ، الذبوج صناعة
نوصف أظهر. تنشيطه قبل عليه كانت مما أنضل بشكل BM إزالة الفوسفوريك بحمص التنشيط بعد الميزة على المنور
سط المنشط الكربون رزم يشهر. المتوسط المسام وجود مع رلاً كبد م حددًا لبح يحوي عليه الحصول نم الذي المنطور النحم أن إلى لخص
أي البود

دراسة نم. دؤبؤة 65 لمدة ، النمر حفر من التنشط الفحم من جرام 0.6 بواسطة 98% اسبقاء معدل تحديق يتم. عالبة دؤبؤة مسامة على
دراسة نميت الدراسة هذه في. و BM مع الزائف الولي الدرجة نموذج مع أنضل الميزان حركة أن النتيجة نضم. والانشار الحركة النموذج
مساوي نميك. المنشط الكربون وكنلك المنور حجارة على BM المصاص ونيمكين وفريونلش الذج مبور الحرارة مساوي
الحرارة Freundlich و Temkin و logumir أعلى مع امالت الرباط.
المفناحية:ازرق الميثيلين ، اللد سوربسيون ، النمر نواة ، التنشط الفحم،

Abstract

This study focuses on the elimination of methyl blue dye (MB), a rather persistent textile dye present in wastewater from the textile industry, by adsorption on two adsorbents from agri-food waste (date pits) under the conditions optimization of the adsorption process. The sample after activation with phosphoric acid was found to be better for BM removal than before its activation. The characterization of activated carbon showed a large specific surface with the presence of mesopores. The iodine number also indicates that the elaborate coal obtained has a high microporosity. A retention rate of 98% is achieved by 0.6 g of activated charcoal from date pits, for a contact time of 65 min. Kinetic and diffusion models have been studied. The result shows that the adsorption kinetics is better with the pseudo first order model with the BM and. In this study, the isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin, were studied for the adsorption of BM on the stones of dates as well as activated carbon. The Freundlich, Temkin and logumir isotherms .have the highest correlation coefficients

Key words: Adsorption, methyl blue, Charcoal, date pits

Résumé

Cette étude porte sur l'élimination de colorant bleu de méthyl (BM) un colorant textile plutôt persistant présent dans les eaux usées de l'industrie textile , par adsorption sur deux adsorbants issus d'un déchet agroalimentaire (noyaux de dattes) dans les conditions optimales du processus d'adsorption. L'échantillon après activation avec de l'acide phosphorique s'est révélé meilleur pour l'élimination du BM qu'avant son activation. La caractérisation du charbon activé a montré une surface spécifique important avec la présence de mésopores. L'indice d'iode indique également que le charbon élaboré obtenu présente une grande microporosité. Un taux de rétention de 98% est atteint par 0.6 g de charbon activé issu de noyaux de dattes, pour un temps de contact de 65 min. Les modèles de cinétique et de diffusion ont été étudiés. Le résultat montre que la cinétique d'adsorption est meilleure avec le modèle de pseudo premier ordre avec le BM et. Dans cette étude, les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, ont été étudiées pour l'adsorption de BM sur les noyaux de dattes ainsi que le charbon activé. Les isothermes de Freundlich, Temkin et logumir ont un coefficients de corrélation les plus élevés.

Mots clés: bleu de méthyle, Charbon activé, noyaux de dattes