

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Par :

Bekhadda Siham
Bouazara kholoud

THEME

Étude de l'élimination d'un colorant (Bleu de Méthylène) en solution aqueuse, sur les noyaux de dattes.

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Koriba Bakhti	MCA	Président
Guermit Mounira	MAA	Examinatrice
Gherbia Abdelali	MAA	Promotrice

Année Universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

*A mes parents : Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont
ils ne cessent de me combler.*

Que dieu leur procure bonne santé, longue vie et vous

Gardez.

Chère mère « Somia » source d'amour, de tendresse, perle de ma vie

« Maman je t'aime ».

Cher père « Boutaga » la personne le plus digne mon estime et de mon respect.

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, merci infiniment pour
tous*

les sacrifices que t'es imposé pour m'assurer une belle vie.

À mes frères: Ahmed ; Rachid ; Bensaadoun ; Mouhamed.

À mes soeur : Nabila ; Habiba ; Fatima ; Sadika .

A mes petits anges : Anefel ; othmene (louay) ; Maram ; Nihal ;

*Ghozlane ;Noursine ;Abdrzak(Hamouda) ;Imad dine ; Bahaa
dine(charoufa) ;.*

A mon coup de cœur, mon binôme: Bouazara kholoud.

*A mes grands-parents, mes tantes et tous mes oncles, à mes chers cousins et
cousines*

Les camarades de chambre : Fatima(I) ; Samiha(M); Marwa, Somia(Ch).

Pour mes amis proches : Donia ; Nawal ; Amina ; Molkheir ; Amariya; Fatma

*Et à tous qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible,
je vous dis merci.*

Siham

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

*Que dieu puisse m'aider à les honorer, les servir et les combler. A mes chères
soeurs : Siham , Bochra et Wafa.*

A mes cheres frères : Issam et Yacine.

A mes proches : Nour Alhoda et Fatiha et Mohamed.

A ma binôme Siham.

Merci pour tous les moments partagés.

Kholoud

REMERCIEMENTS :

Remerciements nous remercions dieu tout-puissant de nos avoir donné la

Santé et la volonté de commencer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord nous tenons à remercier Mr. Gherbia Abdelali

Notre directeur de recherche pour tout le soutien et l'assistance

Orientation, disponibilité, suivi, conseils

Et constructifs qui nous ont permis de bien

Avancer dans ce travail de recherche.

Ce travail n'aurait pas été riche et n'aurait pas possible sans l'aide et les

Conseils du détective en chef.

Nous remercier s'adressent aussi à toute l'équipe pédagogique de l'université Amar

Telidji pour tous les enseignements qu'ils nous ont dispensés tout au long de

Ces cinq années d'études.

Au directeur des études et privilèges.

Pour les Jury de soutenance : Mr .Kraibea Bekhti ; Me Guermit Mounira

Enfin nos profond remercier vont également à toutes les personnes qui nous

Aidés et soutenu de près ou de loin d'accomplir ce Modest travail.

Siham Et Kholoud

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciements.....	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Liste des abréviations	V
Introduction Générale.....	VI

Partie théorique

CHAPITRE (I) : Généralité sur l'adsorption

I. 1 Définition de l'adsorption.....	3
I. 2. Type d'adsorption.....	3
I.2.1. Adsorption chimique (chimisorption).....	3
I.2.2. Adsorption physique (physisorption).....	3
I.3. Etapes du processus d'adsorption	5
I.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	5
I.4.1. Conditions opératoires.....	5
I.4.1.1. pH de la solution.....	5
I.4.1.2. Masse d'adsorbant	6
I.4.1.3. Temps de contact adsorbant-adsorbant.....	6
I.4.1.4. Vitesse d'agitation	6
I.4.1.5. Température du milieu	6
I.4.2. Propriétés de l'adsorbant et l'adsorbât.....	6
I.4.2.1. Taille des particules.....	6
I.4.2.2. Surface spécifique.....	6
I.4.2.3. Porosité.....	6
I.4.2.4. Polarité.....	7
I.4.2.5. Solubilité.....	7
I.4.2.6. Masse molaire.....	7
I.5. Isothermes d'adsorption.....	7
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.5.2. Modèles d'isothermes.....	8

I.5.2.1. Isotherme de Freundlich.....	8
I.5.2.2. Isotherme de Langmuir.....	9
I.6. Cinétique d'adsorption.....	9
I.6.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagergren).....	9
I.6.2. Modèle cinétique du pseudo -second ordre.....	10
I.7. Adsorbants Alternatifs bon marché.....	10
I.7.1. Déchets agricoles solides.....	10
I.7.2. Déchets ou sous-produits industriels.....	10

CHAPITRE (II): Les colorants synthétiques

II.1. Historique.....	12
II.2. Définition.....	12
II.3. Classification des colorants.....	13
II.3.1. Classification tinctoriale.....	13
II.3.2. Classification chimique.....	14
II.4. Le Bleu De Méthylène.....	17
II.5. Utilisation du Bleu De Méthylène.....	17
II.6. Toxicité du Bleu De Méthylène.....	18

Partie expérimentale

CHAPITRE (III): Matériel et méthodes

III. 1. Introduction.....	21
III. 2. Produits et matériels utilisés	21
III. 3. Préparation de l'adsorbant	21
III. 4. Préparation des réactifs.....	22
III. 5. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	22
III. 6. Essais d'adsorption	23

CHAPITRE (IV): Résultats et discussions

IV. 1. Introduction	26
IV. 2. Essais d'adsorption.....	26
IV.2.1. Etablissement de courbe d'étalonnage.....	26
IV.2.2. Effet du temps de contact.....	26
❖ Modélisation de la cinétique.....	27

IV.2.3. Effet du pH de la solution à traiter.....	29
IV.2.4. Effet de la dose d'adsorbant.....	30
IV.2.5. Effet concentration initiale de la solution à traiter.....	31
❖ Modélisation des isothermes.....	32
Conclusion générale et perspectives.....	36
Références bibliographiques.....	37
Résumé	

Liste des figures :

Figure (I. 1): Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.....	3
Figure (I. 2) : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	5
Figure (I. 3): classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al...	8
Figure (III-1): Aspects externes des noyaux de dattes.....	21
Figure (III.2): Schema simplifier de la procedure adsorption en system batch.....	23
Figure (IV. 1): courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=664$ nm) à pH=6, m=0.25g, $C_0=100$ mg/l, T=25°C.....	26
Figure (IV. 2) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par ND à pH=6, V=50ml, m=0.25g, C=100mg/l.....	27
Figure (IV. 3): modèle du pseudo- premier ordre.....	27
Figure (IV. 4): modèle de pseudo-second ordre..... ;;	27
Figure (IV.5) : influence de pH sur l'adsorption de BM par ND à $C_0 = 100$ mg/l, m=0.25g, T=25°C.....	28
Figure(IV.6): Effet de la masse sur l'adsorption de BM par ND à pH =6, m=0.25g, $C_0=100$ mg/l.....	29
Figure(IV.7): Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de la ND.....	30
Figure (IV.8): Effet de concentration initiale sur l'adsorption de BM par ND à pH=6, $C_0=100$ mg/l, m=0.2.....	31
Figure(IV.9): modèle de Langmuir.....	31
Figure(IV.10): modèle de Freundlich.....	31

Liste des tableaux :

Tableau (I. 1) : différences principales entre l'adsorption physique et chimique.....	4
Tableau(II.1): Principaux groupements chromophores et auxochromes...13	
Tableau(II.2): Classification ntinctoriale des colorants.....	14
Tableau (II. 3): Classification chimique des colorants.....	14
Tableau (II. 4): Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.....	17
Tableau (II. 4): Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.....	21
Tableau(IV.1): les paramètres cinétique d'adsorption de BM par ND....	28
Tableau(IV.2): les paramètres isotherme d'adsorption de BM par ND....	31

Liste des abréviations :

A : Absorbance.

BM : Bleu de méthylène.

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg L^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (mg L^{-1}).

C_t : Concentration du soluté à l'instant t (mg L^{-1}).

m : Masse de solide (adsorbant) utilisée (g).

V : Volume de la solution à traiter (L).

R(%) : Le taux d'élimination du bleu de méthylène.

K₁ : Constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}).

q_e : Capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}).

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : Paramètre énergétique de Freundlich.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

R² : Coefficient de corrélation.

T : Température (K).

UV : Ultra-violet

Introduction générale :

Les colorants synthétiques sont présents dans de nombreux domaines de notre vie quotidien et leur application augmente chaque année. Les colorants synthétiques organiques ont été largement utilisés comme colorants dans différents industries telles que le textile, le papier, pharmaceutique, alimentaire... etc[1].

Plus de 0,7 million de tonnes de colorants synthétiques organiques sont produits chaque année dans le monde entier. De plus, plus de 10 000 colorants ont été appliqués dans ces industries.

Des études ont indiqué que environ 15 (%) des colorants synthétiques produits chaque année ont été perdus pendant les opérations de fabrication et de transformation qui impliquent la production de nombreux composés organiques dangereux pour la santé humaine, Eaux usées provenant des industries de production et d'application de colorants présentent un risque très grave sur l'environnement, les colorants peuvent absorber et refléter la lumière du soleil pénétrant dans l'eau. Par conséquent, les bactéries ne peuvent pas se développer suffisamment dans l'eau et cela peut avoir un effet néfaste sur la chaîne alimentaire [2].

Près de 70 % de tous les colorants réactifs sont de type azoïque, tandis que d'autres sont principalement de types d'anthraquinone et phtalocyanines [3].

De plus, les colorants réactifs azoïques résistent à la biodégradation et constituent une menace majeure pour l'environnement et l'écosystème en raison des risques de toxicité et le caractère potentiellement cancérigène [4].

En raison des faits mentionnés ci-dessus, les fabricants et les utilisateurs de colorants réactifs ont été confrontés, au cours des deux dernières décennies, à des réglementations juridiques de plus en plus strictes pour protéger la santé humaine et l'environnement [5].

Plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination des effluents contaminés par les colorants. Parmi ces méthodes on peut citer: l'adsorption, l'électrolyse, la précipitation, les échanges d'ions, la filtration membranaire etc. L'adsorption est devenue l'une des méthodes les plus efficaces pour l'élimination des colorants provenant des eaux usées. Les principaux avantages de l'adsorption par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles sont: l'adsorbant est peu coûteux et facilement et largement disponible, facilité d'utilisation et de manipulation sans boues, possibilité de régénération de l'adsorbant et la récupération de l'adsorbât, etc. [6].

L'objectif de la présente étude repose sur la valorisation des noyaux de dattes en tant qu'adsorbant, un matériau local et abondant de la région de BISKRA (sud-est Algérien), pour enlever un colorant cationique le Bleu de Méthylène (BM), choisi comme polluant modèle d'une solution aqueuse en mode discontinu (système batch). Les noyaux de dattes est un matériau non coûteux et existant localement en quantité importantes souvent non valorisées. Les essais d'adsorption de BM en mode batch ont servi pour examiner de plusieurs paramètres importants intervenant dans l'adsorption à savoir: la masse de l'adsorbant, l'effet du temps de contact sur l'adsorption de BM, le pH de la solution, le temps de contact et de la concentration initiale en colorant. Les données de l'étude cinétique ont été modélisés par le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-deuxième ordre. Deux modèles théoriques simples ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Afin de bien traiter notre sujet nous l'avons divisé en deux parties:

Partie théorique: qui est composée de deux chapitres: Le premier chapitre décrit et définit en détails l'adsorption physique, l'adsorption chimique, la cinétique d'adsorption en phase liquide, les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption et les modèles mathématiques appliqués en mode batch, le deuxième chapitre est une description des propriétés générales et caractéristiques des colorants et ainsi que les principales classes de colorants.

Partie expérimentale : qui décrit le protocole expérimental suivi, le matériel utilisé et les paramètres influençant l'adsorption, ainsi les résultats de ces essais d'adsorption. et enfin, une conclusion générale qui permet de dégager l'ensemble des résultats de ce travail.

Partie Théorique

CHAPITRE (I) :
Généralité sur l'adsorption

I. 1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide), on parle donc de couples (adsorbât / adsorbant) .

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) [7].

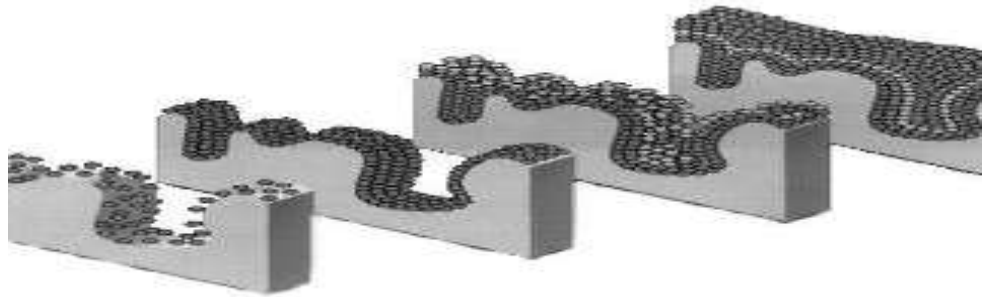


Figure (I. 1): Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.

Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [8].

I. 2. Type d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbât-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : la Physisorption et la chimisorption.

I.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [9].

I.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules

s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible.

Tableau (I. 1) : différences principales entre l'adsorption physique et chimique.

Paramètres	Adsorption chimique	Adsorption physique
Type de liaison	Chimique	Physique
Chaleur d'adsorption	>10kcal/mole	≤6kcal/mole
Température du processus	Favorisée par un accroissement de température	Favorisée par un abaissement de température
Désorption	Difficile	Facile
Spécificité	Spécifique (dépend de la nature des liens)	Non spécifique
La distance entre les molécules et la surface de solide	Petite	Grande
La vitesse d'adsorption	Lente	Rapide
Les énergies de liaison	>40KJ/mol	0 et 40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes monocouches	Phénomènes multicouches
La nature d'adsorbat	Dépend de l'adsorbant de l'adsorbat	La quantité d'adsorbat élevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant
Cinétique	Très lente	Rapide, indépendante de la Température
Energies mises en jeu	Elevées	Faibles

I.3. Etapes du processus d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I. 2) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

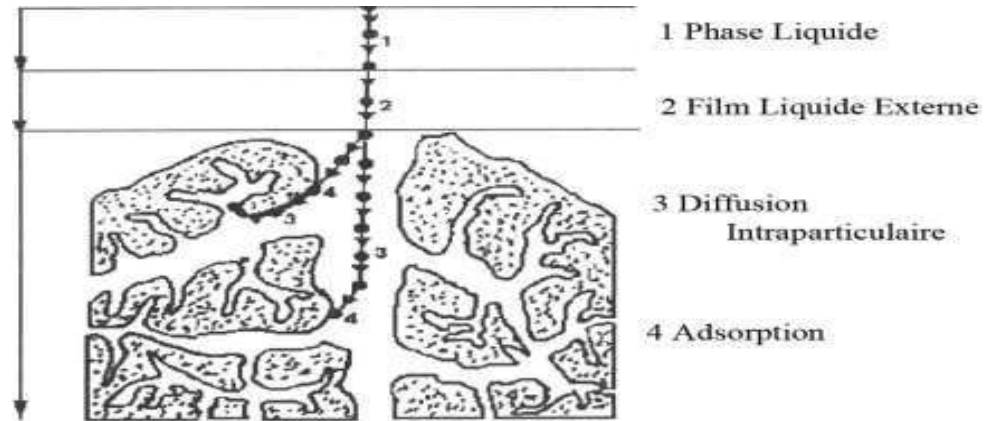


Figure (I. 2) : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire 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.

I.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons : les conditions opératoires et les propriétés de l'adsorbant.

I.4.1. Conditions opératoires :

I.4.1.1. pH de la solution :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat

ainsi que sur le mécanisme d'adsorption [10].

I.4.1.2. Masse d'adsorbant :

L'influence de la masse de l'adsorbant a été rapportée pour de nombreux systèmes. Cependant, l'effet de la masse est également lié à la porosité de l'adsorbant.

I.4.1.3. Temps de contact adsorbât-adsorbant :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité d'adsorbât adsorbée à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement [11].

I.4.1.4. Vitesse d'agitation :

L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [12].

I.4.1.6. Température du milieu:

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température [13].

I.4.2. Propriétés de l'adsorbant et l'adsorbât :

I.4.2.1. Taille des particules:

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.

I.4.2.2. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la Caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [14].

I.4.2.3. Porosité

La porosité est liée à la répartition de taille des pores. Elle reflète la

structure interne des adsorbants microporeux, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

I.4.2.4. Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Plus l'affinité de l'adsorbant est élevée pour le soluté que pour le solvant, plus l'adsorption n'est forte [15].

I.4.2.5. Solubilité :

La solubilité d'un adsorbât joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus l'adsorption sera faible. Ils n'ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités [16].

I.4.2.6. Masse molaire :

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [15].

I.5. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu ; adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..... De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

I.5. 1. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (I. 3) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

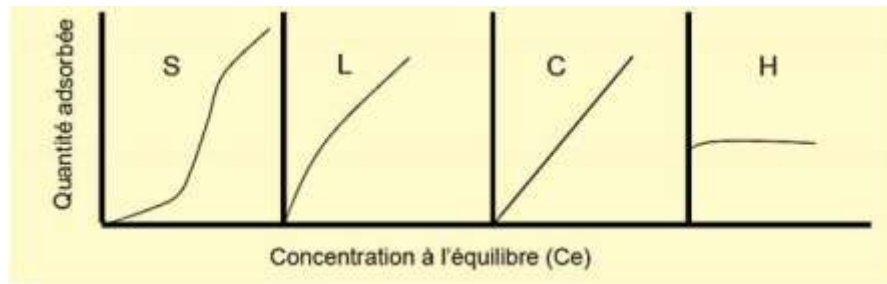


Figure (I. 3):classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [16].

- Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbât et l'adsorbant,
- Le type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbât,
- Le type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbât et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.
- Le type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

I.5. 2. Modèles d'isothermes :

I.5. 2. 1. Isotherme de Freundlich :

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement.

Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en Coordonnées logarithmiques selon la relation suivante: [17]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

I.5. 2. 2. Isotherme de Langmuir :

Selon ce modèle la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante [18].

$$q_e = q_m \left[\frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]$$

Avec :

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

I.6. Cinétique d'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière vers l'interface liquide-solide où se trouvent toutes les résistances de transfert. L'équation fondamental est celui qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à la différence entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont les suivants [18].

I.6. 1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle Lagergren) :

Langmuir n (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Avec :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min-1],

q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant] et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (1) donne : [18]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

I.6. 2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Une expression aussi très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Avec :

K_2 , la constante de vitesse pour la cinétique du second ordre [g.mg-1.min-1],

q_t et q_e les capacités d'adsorption au temps t [mg adsorbat / g adsorbant]) et à l'équilibre (mg) d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement. L'intégration de l'équation (3) donne: [18]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 - q_e^2)} + \frac{1}{q_e^2} \quad (4)$$

I.7. Adsorbants Alternatifs bon marché :

I.7. 1. Déchets agricoles solides :

Tout déchet organique généré directement par des activités agricoles ou par des activités d'élevage ou de jardinage [19].

I.7. 2. Déchets ou sous-produits industriels :

Tout déchet résultant d'une activité industrielle agrion dustrielle, artisanale ou d'une activité similaire [20].

CHAPITRE II:
Les colorants synthétiques

II.1. Historique :

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Heby Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858. Aujourd'hui, il y a plus de 10000 colorants. Ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification; un index des colorants a été mis au point par la société des colorants et coloristes (UK) et par l'American association des chimistes du textile et coloriste, note IC (indice de couleur), qui décrit les caractéristiques essentiels de chaque colorant telles ;leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [21].

II.2. Définition :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores, et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes, et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible de (380 à 750nm) en lumière colorée [22].

Tableau (II.1): Principaux groupements chromophores et auxochromes [22].

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

II. 3. Classification des colorants :

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [23].

II. 3. 1. Classification tinctoriale :

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

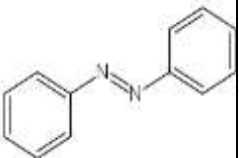
Tableau (II.2): Classification tinctoriale des colorants.

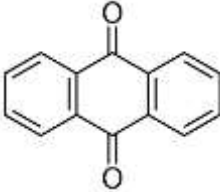
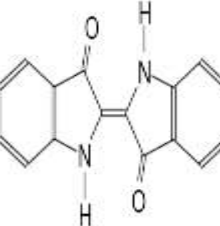
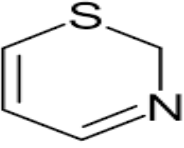
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles.
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersé	non hydrosoluble.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques; la classe la plus grande de colorant.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
Du Cuve	Insoluble dans l'eau; les colorants les plus anciens; plus complexe chimiquement.
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles.

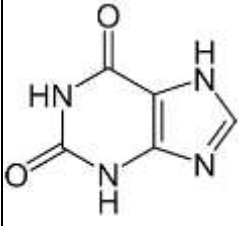
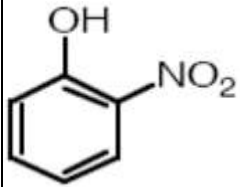
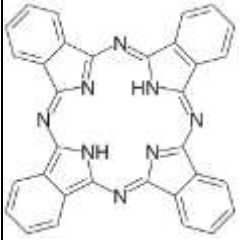
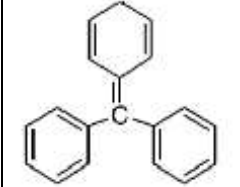
II. 3. 2. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

Tableau (II.3): Classification chimique des colorants [24].

Colorant	Caractéristiques et propriétés Générales	Utilisations	Structures
Azoïques	<p>Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les mono azoïque, diazoïque, tri azoïques,etc.</p> <p>Toxiques, cancérogènes et récalcitrant au traitement biologique.</p> <p>Constituent 50 (%) de la production mondiale des colorants.</p> <p>Se répartissent en colorants acides, basiques, être actifs solubles dans l'eau, dispersés....etc</p>	Teinture des fibres cellulosiques	

<p>Anthraquinoniques</p>	<p>Les plus importants après les colorants azoïques.</p> <p>Forme générale dérivée de l'anthracène.</p> <p>Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino.</p> <p>Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge.</p> <p>Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</p> <p>Teinture de textile.</p>	<p>Teinture de textile</p>	
<p>Indigoïdes</p>	<p>Forme générale dérivée de l'indigo.</p> <p>Résistance remarquable aux traitements de lavage.</p> <p>Faible solidité à la lumière</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton).</p>	
<p>Thiazines</p>	<p>Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Textile - Médecine - Pharmacie - Peinture 	

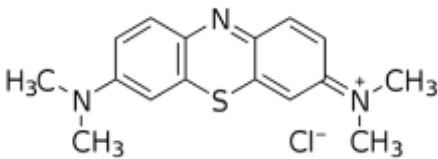
Xanthines	Brillance intense	- Teinture de textile - fongicide	
Nitrés et nitrosés	Présence d'un groupe nitro (NO ₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Structure simple, très limite en nombre et relativement pas cher.	Coloration de papier	
Phtalocyanines	Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.	Employés dans l'industrie des pigments pour peindre et dans la teinture des fibres textiles.	
Poly-méthinique	Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. Faible résistance à la lumière bonne	- Colorants textile - Indicateur de pH	

	Sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines).		
--	---	--	--

II.4. Le Bleu De Méthylène :

Le **bleu de méthylène**, ou **chlorure de méthyl thioninium**, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune [25].

Tableau (II.4): Quelques caractéristiques du bleu de méthylène [26].

Colorant	Blue de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	319,85 g/mol
Longueur d'onde (λ_{max})	664 nm
Solubilité dans l'eau	50 g/L
pH	5.9

II.5. Utilisation du Bleu de Méthylène :

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Quelques usages de BM:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique, un antirhumatismal [26].

- Coloration du coton, bois, soie et papier [27].
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Photo sensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique ...etc.

II.6. Toxicité du Bleu De Méthylène :

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu ou pas toxique, mais ne doit être en aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tache facilement la peau et les vêtements.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera [28]:

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- ✓ Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ✓ Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

Partie

Expérimentale

CHAPITRE III:

Matériel

Et

Méthodes

III. 1. Introduction

Ce chapitre expose le protocole de préparation de l'adsorbant brute issu des noyaux de dattes, les réactifs utilisés au cours de la partie expérimentale et ainsi la méthode d'analyse de l'adsorbat (Bleu de méthylène).

III. 2. Produits et matériel utilisés :

Tableau (III. 1): Produits et matériels utilisés.

Produits utilisés	Matériel utilisé
<ul style="list-style-type: none">• Bleu de méthylène (B M)• Acide chlorhydrique (HCl)• Hydroxyde de sodium (NaOH)• Noyaux de dattes	<ul style="list-style-type: none">• Balance de précision• Pro pipette• Etuve (Mamert)• Agitateurs magnétiques (OVA)• pH mètre• Papier Aluminium• Spectromètre UV-Vis

III. 3. Préparation de l'adsorbant :

Les noyaux de dattes (Figure III. 1) utilisés dans ce travail provenant de la région de Biskra, ont été lavés, séchés à l'air libre, broyés et tamisés afin d'obtenir des particules de dimension entre 315 et 500 μ m. La fraction ainsi sélectionnée a été lavée avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés et la matière organique dissoute, ensuite séchée à 80 °C pendant 24 h.



Figure (III. 1): Aspect externe des noyaux de dattes.

III. 4. Préparation des réactifs :

Le BM est choisi comme modèle d'adsorbat (polluant organique cationique) largement utilisé dans le domaine du textile ayant une masse moléculaire de 319.85 g/mol. Avant d'entamer les essais d'adsorption nous avons préparé une solution mère de BM de concentration 500 mg/L par dissolution du $C_{16}H_{18}N_3SCl$ dans l'eau distille, puis nous avons procédé à des dilutions successives de la solution mère de BM afin d'établir la courbe d'étalonnage, la concentration du BM a été déterminée par la mesure de l'absorbance à l'aide de la spectrophotométrie visible UV-visible.

L'ajustement du pH a été effectué par l'ajout d'acide chlorhydrique dilué HCl (M=36.46g/mol, p=37(%), d=1.19) ou par l'ajout d'hydroxyde de sodium dilué NaOH (M=40 g/mol, p= 98(%)).

III. 5. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [1].

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Berr-Lambert.

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l C \quad (1)$$

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent ;

C : concentration de la solution à analyser ;

ϵ : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde)

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression log ainsi l'équation (1) devient comme suit :

$$A = \epsilon. l. C \quad (2)$$

Le principe de fonctionnement du dispositif utilisé (UV visible) est détaillé dans l'annexe.

III. 6. Essais d'adsorption :

Les tests d'adsorption ont été réalisés en système batch (Figure III. 3), en mélangeant 0.25 g d'échantillon (Adsorbant) avec 50 ml de solution de bleu de méthylène BM (100 mg/L). Les échantillons ont été agités à l'aide d'un agitateur de type (OVAN) avec une vitesse de 50 tours par minute. Le pH de la solution à traiter a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type (Hanna) et ajusté en ajoutant, soit 0.1 M de NaOH ou HCl. L'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption de MB (100mg/L) a été étudié pour différentes masses de 0.05 à 0.5 g à pH 6 et à une température de 25 °C. L'effet du pH initial sur l'adsorption du bleu de méthylène BM (100 mg/L) a été étudié dans la gamme de 2 à 10 et à une température de 25 °C. L'effet du temps de contact a été étudié dans la gamme de 5 à 180 min, à 25°C. Les expériences des isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène de 50 à 500 ppm avec une masse d'adsorbant fixée pendant 24h correspondant au temps d'équilibre, le pH étant maintenu constant (pH=6) et à une température de 25°C. La concentration du bleu de méthylène dans la solution a été déterminée par spectrophotomètre UV-Visible à une la longueur d'onde λ_{\max} (nm)= 664.

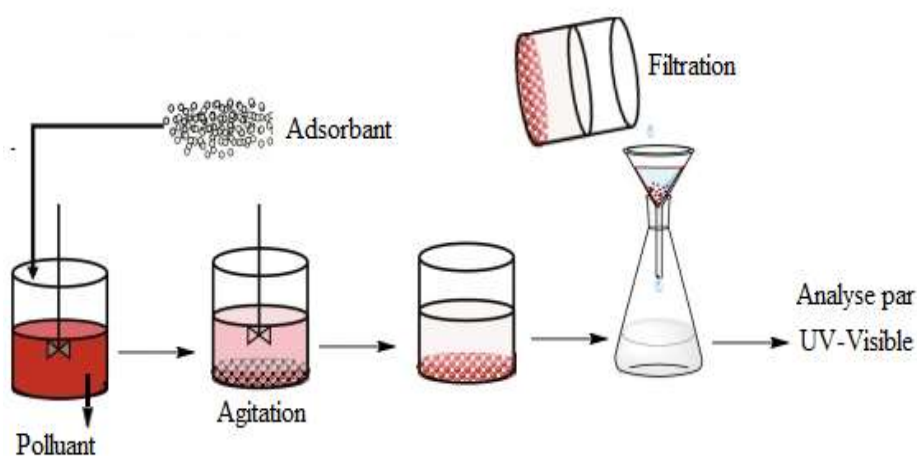


Figure (III. 2): Schema simplifier de la procedure adsorption en system batch.

La quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (q_e) a été calculée par la relation suivante :

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

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg l^{-1}).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

m : Masse de solide utilisée (g).

V : Volume de la solution à traiter (l).

Le taux d'élimination $R(\%)$ du bleu de méthylène a été calculé par la relation (3):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

CHAPITRE (IV):
Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés du colorant étudié, bleu de méthylène, et les Caractéristiques physico-chimiques de noyaux de datte.

Nous étudierons l'effet de divers paramètres sur l'efficacité de l'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, ensuite une étude de la cinétique et isotherme du processus.

IV.2.Essais d'adsorption :

IV.2.1.Etablissement de courbe d'étalonnage :

Dans le but de déterminer le domaine de linéarité et tracer la courbe d'étalonnage qui obéit à la loi de Beer-Lambert ; nous avons préparé plusieurs solutions étalons de concentrations différentes variant de 0.125mg/L à 1 mg/L.

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale en Bleu de méthylène ; $A=f(C)$, les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

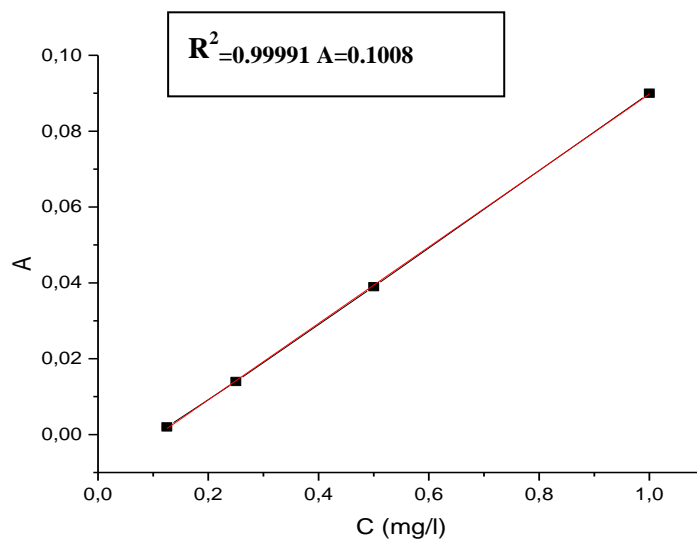


Figure (IV. 1): courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=664$ nm)

à pH=6, $m=0.25$ g, $C_0=100$ mg/l, $T=25^\circ$ c

IV.2.2.Effet du temps de contact

Pour observer l'effet du temps d'agitation, on a fixé la masse du bio adsorbant à 0.25 g dans une solution de concentration 100 mg L⁻¹ en BM et un pH = 6 et varié

le temps des prélèvements des échantillons de 5 à 150 minutes.

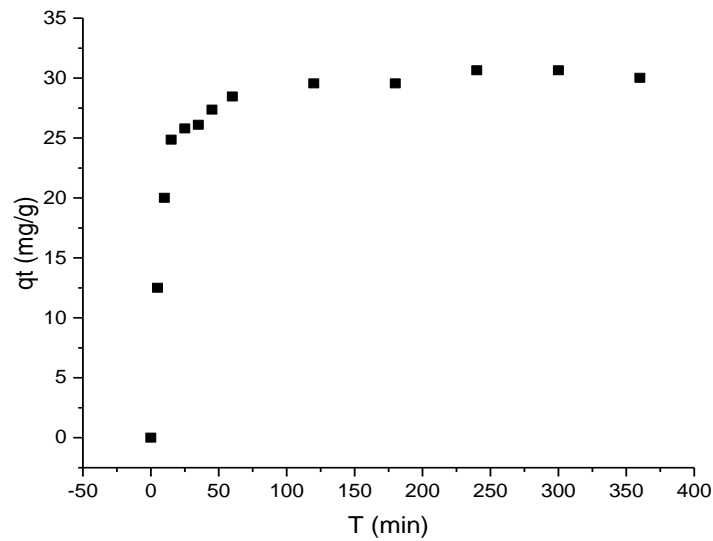


Figure (IV. 2) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par ND
à pH=6, V=50ml, m=0.25g, C=100mg/l

On remarque que la quantité adsorbée du BM augmente avec le temps de contact en suivant deux pentes: Au début, dans les premières 60 minutes l'adsorption est très rapide, mais par la suite elle continue avec un rythme très lent pour enfin atteindre un équilibre dans un délai de 120 min. Ceci peut expliquer par le fait que les sites d'adsorption sont ouverts et aisément accessibles au début donc les molécules de BM interagissent facilement avec ND

❖ **Modélisation de la cinétique :**

Pour bien décrire le processus d'adsorption de BM sur le ND, les différents modèles suivants ont été appliqués:

- Le modèle de pseudo-premier ordre.
- Le modèle de pseudo-deuxième ordre.

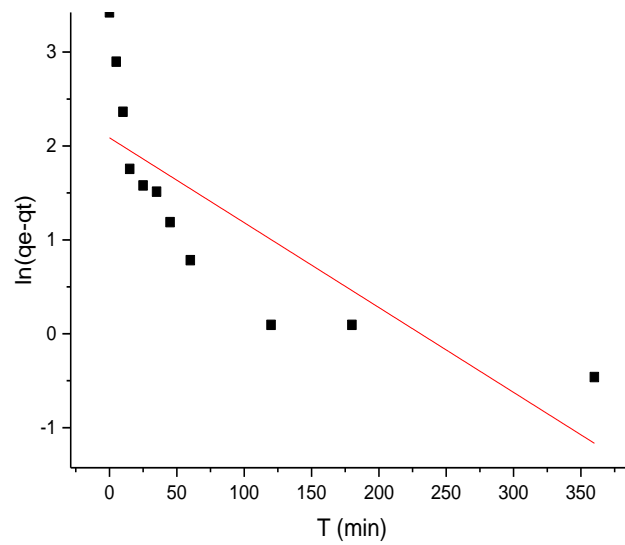


Figure (IV. 3): modèle du pseudo- premier ordre

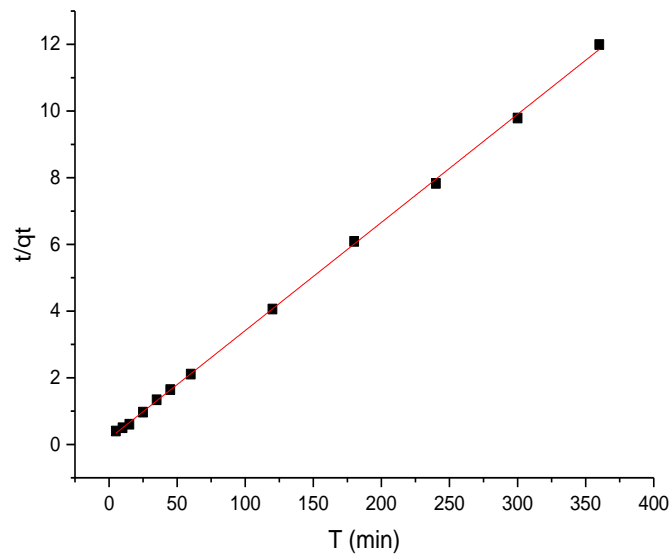


Figure (IV. 4): modèle de pseudo-second ordre

Tableau (IV. 1) : les paramètres cinétique d'adsorption de BM par ND

Adsorbant	C_0 (mg l^{-1})	q_{exp} (mg g^{-1})	pseudo- premier ordre			pseudo-second ordre		
			$q_{\text{e, cal}}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{\text{e, cal}}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
ND	100	30.65	7.881	0.0083	0.701	30.769	0.0070	0.999

Les résultats (tableau IV. 1) ont montré que le modèle de pseudo-second ordre était meilleur pour décrire la cinétique de adsorbant BM

adsorbant sur ND que le modèle de pseudo second ordre- modèle du premier ordre Figure (IV. 3 et IV. 4), coefficients de corrélation R2 supérieurs à 0,99 pour ND. D'après les résultats, on voit également que les valeurs de la capacité d'adsorption (q_e , cal) calculées à partir du pseudo second ordre étaient plus proches des valeurs expérimentales (q_e ,exp), indiquant l'applicabilité de ce modèle à adsorption du BM.

IV.2.3.Effet du pH de la solution à traiter

Dans une série de béchers on introduit 25ml de solution du bleu de Méthylène $C_0=100$ mg/L, de pH différents (2, 4, 6, 8, 10) pH par l'ajout de HCl et NaOH (0.1N), on ajoute 0.25 g d'adsorbant. L'ensemble est agité pendant heures, filtré puis analysé par le spectrophotomètre pour déterminer la concentration d'équilibre de chaque échantillon.

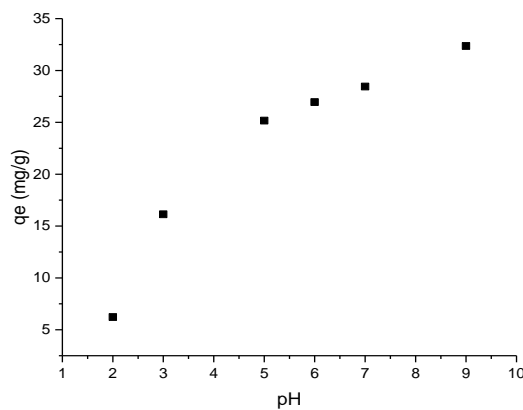


Figure (IV.5) : influence de pH sur l'adsorption de BM par ND

à $C_0=100$ mg/l, $m=0.25$ g, $T=25^\circ$ c

L'étude portait sur l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les noyaux de dattes

L'utilisation de solutions de bleu de méthylène en contact avec le matériau adsorbant dans Différentes valeurs de pH.

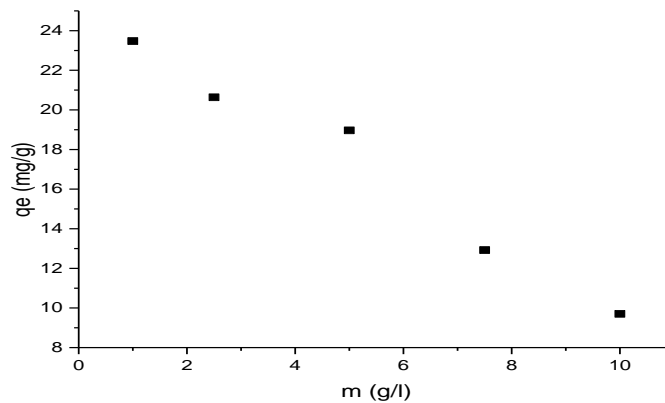
L'analyse des résultats montre que la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur

Les noyaux de dattes augmentent avec l'augmentation du pH. Nous pouvons expliquer l'augmentation de la quantité d'absorption de BM avec l'augmentation du pH Comme suit :

Ajout de cations H^+ Pour abaisser le pH, il neutralise la charge négative de Noyaux de datte sur les bords, qui empêchent l'absorption cationique des antibiotiques par Milieu très acide. De plus, lorsque le pH augmente, il se produit une diminution des cations H^+ .et par conséquent, il est clair que la charge des noyaux de datte est négative, ce qui aide à l'absorption de BM.

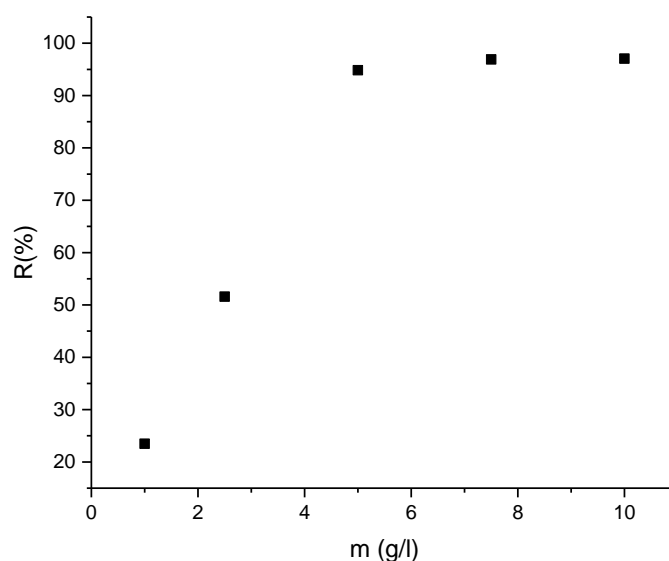
IV.2.4.Effet de la dose d'adsorbant

Pour observer l'effet de la masse du matériau bio adsorbant, plusieurs essais ont été réalisés avec une différence de masse (1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10g /l). En utilisant une concentration de MB 500 mg L^{-1} . Pour chaque essai d'adsorption, une masse de bio adsorbant est placée dans un bécher.



Figure(IV.6): Effet de la masse sur l'adsorption de BM
par ND à pH =6 , m=0.25g, $C_0=100\text{mg/l}$

On remarque que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant(ND) jusqu'à une certaine valeur critique au environ de 10 g.On peut donc déduire que pour le ND étudié il est recommandé de travailler avec cette valeur optimale de la masse qui est 10g.



Figure(IV.7): Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de la ND

Ainsi, une augmentation de l'efficacité est observée lorsque la masse du sorbant (ND) introduit augmente. Pour une masse de 7,5 g de ND, l'efficacité maximale atteint 95 % de l'efficacité maximale lorsque la masse du sorbant augmente. L'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une augmentation d'une surface donnée et donc une augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles du fait d'une augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le taux d'adsorption soit augmenté.

IV. 2. 5 Effet concentration initiale de la solution à traiter

Les tests ont été effectués en agitant 0,25 g de sorbant en suspension dans des béchers de 50 à 500 ppm solutions colorées ont été réalisées à différentes concentrations (100.200.250.300.350.400). Il est réalisé au pH normal de la solution pH = 6 sous agitation à température ambiante. Les concentrations restantes ont été déterminées. Ensuite utilisé pour suivre le développement La quantité absorbée par unité de masse en fonction de la concentration initiale des différents Avantages.

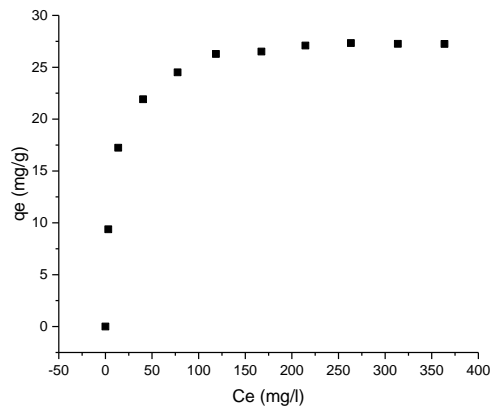


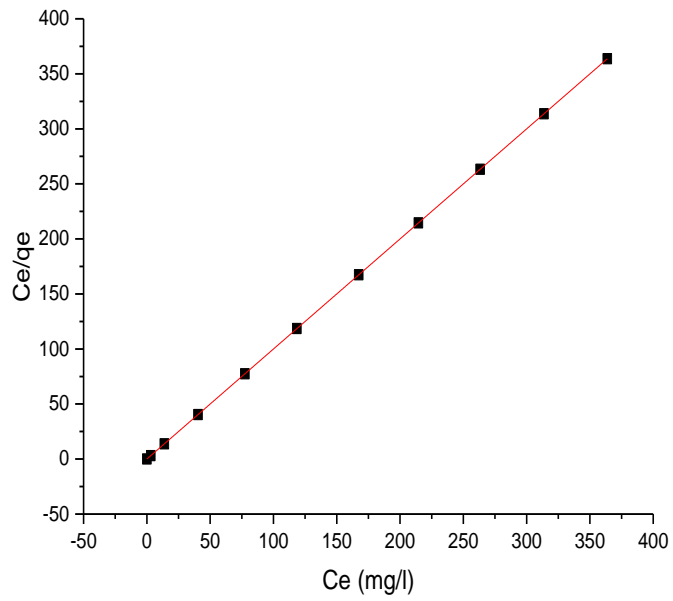
Figure (IV.8): Effet de concentration initiale sur l'adsorption de BM par ND

à pH=6, $C_0=100\text{mg/l}$, $m=0.25\text{g}$

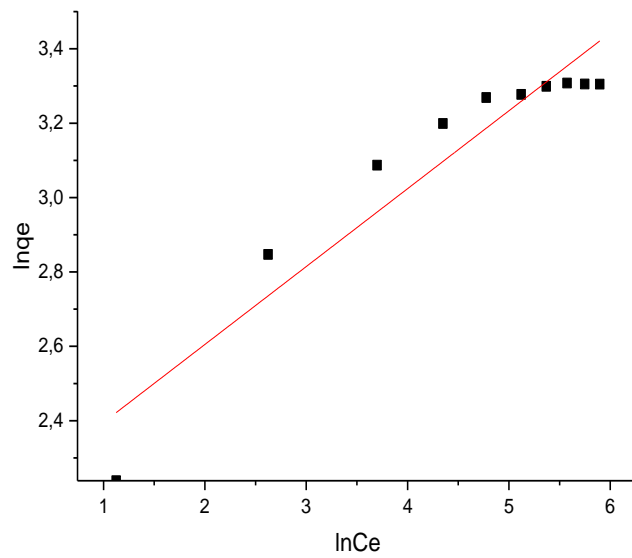
Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de charbon actif augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Au-delà d'une concentration de 120 mg/L on observe un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant. D'autre par les résultats montre que l'adsorption de BM sur L'adsorbant est de type L.

❖ Modélisation des isothermes

Afin d'évaluer le processus d'élimination du colorant de BM, plusieurs modèles mathématique peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales des isothermes, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich, les résultats expérimentaux présentent dans les figures suivantes :



Figure(IV.9): modèle de Langmuir



Figure(IV.10): modèle de Freundlich

Tableau (IV. 2) : les paramètres isotherme d'adsorption de BM par ND

Adsorbant	Langmuir		Freundlich			
	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	R_L	R^2	$K_F (\text{l g}^{-1})$	n	R^2
ND	27.77	0.146	0.999	9.903	250	0.302

Les figures (IV.9) et (IV.10) montre la comparaison des iso formes linéaires de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM sur l'adsorbant Selon le tableau (IV. 2) la capacité de liaison maximale de BM sur l'adsorbant est de $27,77 \text{ mg g}^{-1}$ respectivement, il a été constaté que l'effet de la chimiothérapie avec Le NaOH était significatif, ce qui a amélioré la capacité d'absorption des matériaux adsorbants bruts. Nous avons trouvé que le modèle linéaire de Langmuir était le plus fiable. Il est vraisemblable qu'il décrit mieux nos résultats expérimentaux que le modèle de Freundlich droit de ND dans le cas de l'adsorption de BM,

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes

Niveau d'énergie et absorption mono-molécule de BM à ND.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives :

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un déchet agricole largement disponible en Algérie à savoir les noyaux de dattes, en tant que matériau absorbant pour le traitement des effluents chargés en colorants synthétiques, et pour atteindre cet objectif; nous avons choisi de travailler sur un colorant cationique (le Bleu de méthylène). Cette étude a permis de prouver ce qui suit :

- La possibilité de la valorisation des noyaux de dattes à l'état brut sans activation.
- La faisabilité de l'adsorption du bleu de méthylène en mode batch en utilisant les noyaux de dattes.
- L'adsorption dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale de l'adsorbat (BM).
- L'adsorption est très favorable en milieu basique, Ceci peut être s'expliqué que dans le milieu basique la surface de l'adsorbant prend une charge négative augmentant l'attraction électrostatique entre ces charges et les molécules cationiques du colorant.
- L'étude cinétique de l'adsorption du BM a montré que la capacité d'adsorption augmente rapidement en début de processus d'adsorption, ceci est lié à la forte disponibilité de sites actifs libres sur la surface de l'adsorbant, puis elle tend à se stabiliser vers une valeur maximale qui représente l'équilibre, le temps d'équilibre optimal est de 120 minutes.
- Le modèle pseudo second ordre a donné un bon coefficient de corrélation R^2 . Le modèle de Langmuir a montré un coefficient de corrélation plus élevé que le modèle de Freundlich, ce qui décrit une adsorption monocouche et sur des sites homogènes.

Enfin, on peut dire que l'adsorption par les noyaux de dattes est une méthode peut être appliquée pour le traitement des eaux chargées en colorants synthétiques, et toujours en termes de perspectives d'amélioration, il serait intéressant de:

- Tester les métaux lourds et d'autres composés organiques.
- Traiter l'adsorbant par activation chimique ou thermique.
- Tester les effluents industriels.

Caractériser l'adsorbant afin de mieux comprendre les mécanismes de rétention.

Références bibliographiques :

- [1] Zheng, Z; Levin, RE; Pinkham, JL; Shetty, K. Decolorization of polymeric dyes by a novel penicillium isolate. *Process Biochemistry*, 1999 34, 31-37.
- [2] Zollinger, H. *Colour Chemistry – Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. New York: VHC Publishers; 1987.
- [3] Hunger, K. *Industrial Dyes; Chemistry, Properties, Application*. Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- [4] Nillson, R; Nordlinder, R; Wass, U. Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. *British Journal of Industrial Medicine*, 1993 50, 65-70.
- [5] Hunger, K. *Industrial Dyes; Chemistry, Properties, Application*. Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- [6] Dogan M. Abak H. Alkan M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, n° 1, p. 172-18
- [7] A. D. McNaught and A. Wilkinson. "Adsorption" IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. The Gold Book. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [8] F. Gridi-bennadji. « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite- kaolinite ». Thèse de Doctorat. Université de Limoges, 2007.
- [9] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.
- [10] Miretzky, P & C. Muñoz. 2011. Enhanced metal removal from aqueous by Fenton activated macrophyte biomass. *Desalination* 271(1-3): 20–28.

- [11]M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novelacornbased adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.
- [12]G.Mahuzier, M.Hamon, P.Prognon, D.Ferrier ; *Chimie Analytique : Tome 2 : « Méthodes de séparation »*; Elsevier/Masson ; 3^{ème} édition ; 1999.
- [13]Lourghi L, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de magister, 2014.
- [14]Dorris, K. L., L. J. Yu., S. S. Shukla., A. Shukla& J. L. Margrave. 2003. Adsorption of ChromiumfromAqueous solutions by Maple Sawdust. *Journal of HazardousMaterials* 100 (1-3): 53–63.
- [15]A. Dabrowski, p.podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, «Adsorption of phenoliccompounds by activatedcarbon –a criticalreview», *Chemosphere* 58, 1049-1070. (2005)
- [16]M.A.Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat Université de Neuchâte (2002).
- [17]:HMF. Freundlich, «Over the adsorption in solution», *J. Physical. Chem.* 57, 1906, 385- 471.
- [18] Huang W. Peng P. Yu Z. Fu J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, vol. 18, n° 7, p. 955-972.
- [19]: Limousin, G., J. P. Gaudet., L. Charlet., S. Szenknect., V. Barthes & M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *AppliedGeochemistry* 22 (2): 249–275.
- [20] Huang, L., Y. Sun., T. Yang & L. Li. 2011. Adsorption of Ni (II) on lotus stalksderived active carbon by phosphoricacid activation. *Desalination* 268 (1-3): 12–19
- [21]R.Perrin,S.J.pierre;chimie industrielle;2^{ème} édition,1999.

[22]M, Boumelik. Etude d'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université de sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf. 2016.

[23]P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of The hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution». Spectrochimica Acta Part A 64, 693–697. (2006).

[25]Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2ème édition(1977).

[26]F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methyleneblue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal» 162 , 250–256.(2010)

[27]V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methyleneblue». Journal of Quantum Information Science 1, 69-72.(2011)

[28]F. Z SAIDI « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée» mémoire magister Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM (2013).

ملخص:

تتناول هذه الدراسة تحضير مادة مازة من مخلفات مواد زراعية محلية (نوى التمر) قصد إزالة ملوث عضوي كاتيوني (صبغ أزرق الميثيلين) من المحاليل المائية بطريقة الامتزاز. تم دراسة مختلف العوامل الفيزيائية و الكيميائية التي تؤثر على الامتزاز مثل زمن الاتصال، كتلة المادة المازة، قيمة الرقم الهيدروجيني و التركيز الابتدائي للمحلول. أظهرت الدراسة الحركية لإمتزاز صبغ أزرق الميثيلين إزالة سريعة وبكمية كبيرة محققة نموذج شبه الرتبة الثانية. أما منحى ايزوثرم الامتزاز فهو يحقق نموذج لانغمير مما يدل على إمكانية كون نوع الامتزاز أحادي الطبقة. بلغت سعة الامتزاز الأعظمية (q_{max}) بوحدة $mg\ g^{-1}$: 27.77 . بينت هذه الدراسة إمكانية استعمال نوى التمر كمصدر لتحضير مواد مازة لإزالة الملوثات العضوية من مياه ملوثة.

الكلمات المفتاحية: نوى التمر، النفايات الزراعية، الامتزاز، الأصباغ.

Résumé :

Cette étude porte sur la préparation d'un matériau adsorbant à partir des déchets agricoles locaux (les noyaux de dattes) pour éliminer par adsorption un polluant organique cationique (le bleu de méthylène) en solution aqueuse. Divers facteurs physiques et chimiques affectant l'adsorption tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, la valeur du pH et la concentration initiale de la solution à traiter ont été étudiés. L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène a montré une élimination rapide et en grande quantité dans le début du processus d'adsorption, la cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo second ordre. Tandis que, l'adsorption du bleu de méthylène sur les noyaux de dattes suit le modèle de Langmuir indiquant la possibilité d'adsorption monocouche. La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) en $mg\ g^{-1}$ est 27,77. Cette étude a démontré la possibilité d'utiliser les noyaux de dattes comme adsorbant pour traiter les eaux contaminées par les polluants organiques.

Mots clés: Noyaux de dattes, Déchets agricoles, Adsorption, Colorants.

Abstract:

This study concerns the preparation of an adsorbent from local agricultural waste (date stones) to eliminate a cationic organic pollutant (methylene blue) from aqueous solution. Various physical and chemical factors affecting adsorption such as contact time, mass of adsorbent, pH value and initial concentration of the solution were studied. The kinetic study of methylene blue adsorption showed a rapid elimination and large quantity in the beginning of the adsorption process, the kinetic of adsorption obeys the pseudo second order model. While, the adsorption of methylene blue on date stones follows the Langmuir model indicating the possibility of monolayer adsorption. The maximum adsorption capacity q_{max} ($mg\ g^{-1}$) is 27.77. This study demonstrated the possibility of using date stones as an adsorbent to treat water contaminated by organic pollutants.

Keywords: Date stones, Agricultural waste, Adsorption, Dyes.