



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



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

BRITEL Ismail & SAHARI Mohamed Boualem

DOMAINE : Sciences et Technologie

FILIERE : Science et génie de l'Environnement

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Étude de l'élimination par adsorption du polluant organique
Bleu de Crésyl sur un biosorbant local.

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Pr. BENALIA Mokhtar	Prof.	Président
Dr. DJEDID Mebrouk	MCA	Examineur
Mme. GUERMIT Mounira	MAA	Rapportrice
Dr. BOUDAUD Asma	MCB	Co-rapportrice

Promotion : JUIN 2021

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents pour leurs soutiens et leurs prières tout au long de mes études.

A ma chère femme pour son amour, son soutien et sa patience.

A ma chère fille. Que Dieu la protège pour moi.

A tous mes amis de promotion particulièrement mon binôme Ismail Britel.

Sahari Mohamed Boualem

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

Britel Ismail

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 travail.

*En second lieu, A notre directrice de mémoire, Mme **GUERMIT Mounira**, Maître assistant A à l'université de Laghouat, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené.*

*Nous remercions également la co-directrice de mémoire, Dr. **BOUDAUD Asma**, Maître de Conférences B à l'université de Laghouat, pour tous ses efforts, ses conseils et ses orientations tout au long de la période de ce travail.*

*Nous remercions sincèrement les membres du jury : **Pr. BENALIA Mokhtar**, Professeur à l'université de Laghouat, Président, et Dr. **DJEDID Mebrouk** Maître de Conférences A à l'université de Laghouat, Examineur, d'avoir accepté et jugé ce modeste travail.*

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nous remercions également tous les membres du laboratoire qui, pour leur aide et leur disponibilité, nous ont permis de réaliser ce projet

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
<i>Chpitre I : Généralités</i>	
I.1. Les eaux usées	3
I.2. Les colorants	4
I.2.1. Nature des colorants	5
I.2.2. Structure chimique des colorants	6
I.2.3. L'impact sur l'environnement et la santé	7
I.3. Technique de traitement des eaux usée	7
I.3.1. Précipitation chimique	7
I.3.2. Filtration	7
I.3.3. Adsorption	8
I.3.4. Méthodes électrochimiques	8
I.3.5. Extraction liquide- liquide	8
I.3.6. Procédés biologiques	8
I.4. l'adsorption	9
I.4.1. Type d'adsorption	9
I.4.2. Description du mécanisme d'adsorption	10
I.4.3. Isotherme d'adsorption	11
I.4.4. Modèles d'adsorption	12
<i>Chapitre II : Expérimentation</i>	
II.1. Introduction	13
II.2. Matériel et réactifs utilisés	13
II.2.1. Appareillage	13
II.2.2. Accessoires	13
II.2.3. Réactifs chimiques	13
II.3. Le Bleu de crésyl brillant	14
II.3.1. Définition et propriétés physico-chimiques	14

II.3.2. Dangers	15
II.3.3. Préparation de la solution mère	15
II.4. Les Tiges de palmier	16
II.4.1. Présentation du biomatériau étudié palmier dattier	16
II.4. 2.Préparation des tiges de palmier	16
II.5. Dosage du BC par spectroscopie UV-Visible	17
II.5.1. Principe	17
II.5.2. Détermination du λ max	17
II.5.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage	17
II.6. Essais d'adsorption	18
II.6.1. Effet de la masse de l'adsorbant	18
II.6.2. Influence du pH	19
II.6.3. Effet du temps de contact	19
II.6.4. Effet de la température	19
II.7. Etude isothermique	20

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	21
III.2. Résultats des essais d'adsorption	21
III.2.1. Effet de la masse	21
III.2.2. Effet du pH	22
III.2.3. Effet du temps de contact	23
III.2.4. Effet de la température	23
III.3. Etude isothermique	24
III.3.1 Isotherme de Freundlich	24
III.3.2. L'isotherme de Langmuir	25
III.4. Etude cinétique	27
III.4.1. Le modèle Pseudo-premier ordre	27
III.4.2. Le modèle de pseudo-second ordre	28
III.5. Etude comparative	29
Conclusion générale	31
Références bibliographique	32
Résumé	

TP : Tiges de palmiers

BC : Bleu de crésyl

UV-vis : Ultra-Violet-Visible

A : absorbance

λ max : Longueur d'onde maximale

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de tiges de palmier (mg/g)

Q_0 : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

KF et n: les constantes de Freundlich caractérisant l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

t: temps

h : heure

T : Température

V : Volume de solution

C : concentration de polluant (ppm)

C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (g/mg.h)

k_2 : constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)

K_L : La constante d'équilibre d'adsorption dépendant de la température (l/mg).

Liste des Figures

Figure I.1: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide	10
Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption	12
Figure II.1: Aspect de la tige de palmier avant broyage	16
Figure II.2 : Aspect de la tige de palmier après broyage	16
Figure II.3: Courbe d'étalonnage du bleu de crésyl	18
Figure III.1: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de crésyl	21
Figure III.2: Influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de crésyl	22
Figure III.3: Influence du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption du BC	23
Figure III.4: Influence de la température de la solution sur l'adsorption du BC	24
Figure III.5: Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BC selon le modèle de Freundlich	25
Figure III.6 : Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BC selon le modèle de Langmuir	26
Figure III.7: Cinétique d'adsorption de BC à différentes concentrations initiales du Modèle de pseudo-premier ordre à 29	28
Figure III.8: Cinétique d'adsorption de BC à différentes concentrations initiales du Modèle de pseudo-second ordre à 293 K	29

Liste des tableaux

Tableau I.1: Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	10
Tableau II.1: Caractéristiques des réactifs utilisés	14
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du méthylorange	15
Tableau III.1: Les constantes des isothermes d'adsorption de BC sur les TP	26
Tableau III.2: Paramètres cinétiques d'adsorption de BC à 298 K	29
Tableau III.3: Etude comparative	30

INTRODUCTION
GENERALE

L'eau est l'élément essentiel dans la vie des êtres vivants et c'est une bénédiction de Dieu qui doit être préservée et utilisée de manière rationnelle.

Tous les pays cherchent à assurer la sécurité de l'eau, ils ont donc mobilisé toutes leurs énergies pour fournir cette substance de base, y compris les capacités technologiques modernes, dans le but de purifier l'eau des impuretés et polluants organiques et inorganiques, et de la produire pour la consommation humaine (eau potable).

L'Algérie fait partie des pays qui cherche à assurer sa sécurité en eau grâce à ses énergies disponibles, car la quantité actuelle d'eau est limitée et est estimée à : 17 milliards de mètres cubes par an, dont 12 milliards de mètres cubes au nord (Ressources sous la terre 2 milliards de mètres cubes, ressources de surface 10 milliards de mètres cubes) et 5 milliards de mètres cubes au sud. Sachant que toutes les ressources souterraines du Nord sont mobilisées en plus de 70 % des ressources de surface [1].

La pollution des eaux de surface et souterraines est possible par les rejets d'eaux usées tant domestiques qu'industrielles ainsi que par l'utilisation d'engrais et pesticides en agriculture. La pollution risque de constituer, à court terme, un risque de pénurie d'eau accentué imposant la nécessité de protéger cette ressource contre toute altération et utilisation irrationnelle [2].

Le volume annuel d'eaux usées domestiques rejetées est estimé à 800 millions m³. Ce sont des quantités importantes et facilement localisables que le pays ne peut négliger [1].

L'intérêt porté par les pouvoirs publics algériens au traitement des eaux usées s'est manifesté par l'allocation de crédits importants à la réalisation de stations d'épurations qui sont en nombre d'une centaine déjà réalisées ou en voie de réalisation.

Seulement, ces réalisations n'ont pas été suffisantes pour atteindre l'objectif de protéger l'environnement d'une manière générale et les ressources hydriques en particulier. La politique de valorisation des eaux usées est nécessaire d'autant plus que celles-ci une fois traitées, pourraient constituer une source non négligeable pouvant participer à la réduction du déficit du bilan hydrique par sa valorisation en irrigation [1].

Introduction générale

Parmi les procédés physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée pour éliminer les polluants des eaux contaminées.[3]

La présentation de ce travail s'articule autour de trois chapitres:

Le premier est une synthèse bibliographique sur les eaux usées, les colorants, les techniques de traitement des eaux usées et l'adsorption.

Le deuxième chapitre de ce mémoire est destiné à la présentation de la méthodologie et au matériel employé.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, notre étude est achevée par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I :
Généralités

Dans ce premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les eaux usées, la pollution, les colorants, les technique de traitement des eaux usées, et puisque l'adsorption étant la technique de traitement choisie dans cette étude on a détaillée ce processus.

I.1. Les eaux usées

Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, altérées par les activités anthropiques à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Elles sont considérées comme polluées et doivent être donc traitées avant toute réutilisation ou injection dans les milieux naturels récepteurs [4].

Les eaux usées regroupent les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines).

a. Les eaux usées domestiques

Sont essentiellement porteuses de pollutions organiques. Elles se répartissent en deux catégories: les eaux ménagères des salles de bain et des cuisines qui sont généralement chargées de substances biodégradables, de détergents, de produits nettoyants, désinfectants, et détartrants ainsi que de pesticides pour usage domestique et de solvants pour le bricolage ; ces eaux peuvent aussi contenir des polluants cosmétiques et médicamenteux. La deuxième catégorie d'eaux usées domestiques sont les « eaux vannes » comprenant les rejets de toilettes. Ces dernières sont chargées de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux

b. Les eaux usées industrielles

Peuvent également être introduites dans les systèmes d'assainissement collectifs publics. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre (métaux lourds, micropolluants organiques, hydrocarbures,...). Ainsi, ces effluents ne sont pas toujours compatibles avec le système d'épuration public destiné à l'assainissement des effluents urbains et la présence d'éléments indésirables peut dégrader la qualité des boues d'épuration. Dès lors, une politique d'assainissement des eaux résiduaires industrielles est nécessaire [5].

c. Les eaux usées agricoles

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle cause essentiellement des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargés d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues [6].

d. Les eaux usées pluviales

Ce sont les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours). Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sortes de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des déchets végétaux, etc., et toutes sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents...etc. [6]

e. Les eaux usées industrielles

Peuvent également être introduites dans les systèmes d'assainissement collectifs publics. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre (métaux lourds, micropolluants organiques, hydrocarbures,...). Ainsi, ces effluents ne sont pas toujours compatibles avec le système d'épuration public destiné à l'assainissement des effluents urbains et la présence d'éléments indésirables peut dégrader la qualité des boues d'épuration. Dès lors, une politique d'assainissement des eaux résiduaires industrielles est nécessaire [6].

I.2. Les colorants

Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux. Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une

matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques: la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression. Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels: on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, le cuir, les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc.. On les utilise également dans l'industrie alimentaire. De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche, afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants. [7]

I.2.1-Nature des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques:

a. Colorants naturels

Les 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge), l'indigo et la pourpre. Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines. 10 Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage; parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories: les colorants à mordant et les colorants de cuve.

Les colorants à mordant : Ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souventes position voisine des groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie.

Les colorants de cuve : Ces colorants sont insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudraient réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline:

La cuve. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. On distingue les colorants naturels suivants.

-**Les caroténoïdes**: ce sont des pigments naturels (E160) de teinte jaune ou rouge

-**Les indigoïdes**: actuellement, ils sont essentiellement synthétisés (l'indigo, le pourpre antique). Ils ont pour structure de base l'indole.

-**Les mélanines**: ce sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine.

-**Les tétrapyrroliques**: ils forment souvent des complexes métalliques, ils remplissent des fonctions physiologiques importantes chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle et l'hémoglobine.

b. Les colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché.

I.2.2-Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un autochrome et un groupe solubilisant. [8]

I.2.3. L'impact sur l'environnement et la santé

a. La persistance

Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

b. Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. [9]

I.3. Technique de traitement des eaux usées

I.3.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des flocs formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation [10].

I.3.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les flocs seront

retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) [10].

I.3.3. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques [10]. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans la suite.

I.3.4. Méthodes électrochimiques

C'est l'adsorption sur électrodes modifiées chimiquement, Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est rendu possible grâce à une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc). [11]

I.3.5. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible avec l'eau. Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la triisocétylamine [10].

I.3.6. Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables [12].

I.4. Adsorption

L'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever de la matière organique. Lors de ce phénomène, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants; le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs) dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent levier avec le temps.

I.4.1. Type d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules adsorbant sur la surface d'un solide adsorbant), pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

a. La physisorption

Est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

b. La chimisorption

Est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup

moins réversible et même parfois irréversible. Le tableau II.1 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.1. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [13].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique Van der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
désorption	Facile	difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

I.4.2. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure I.1.

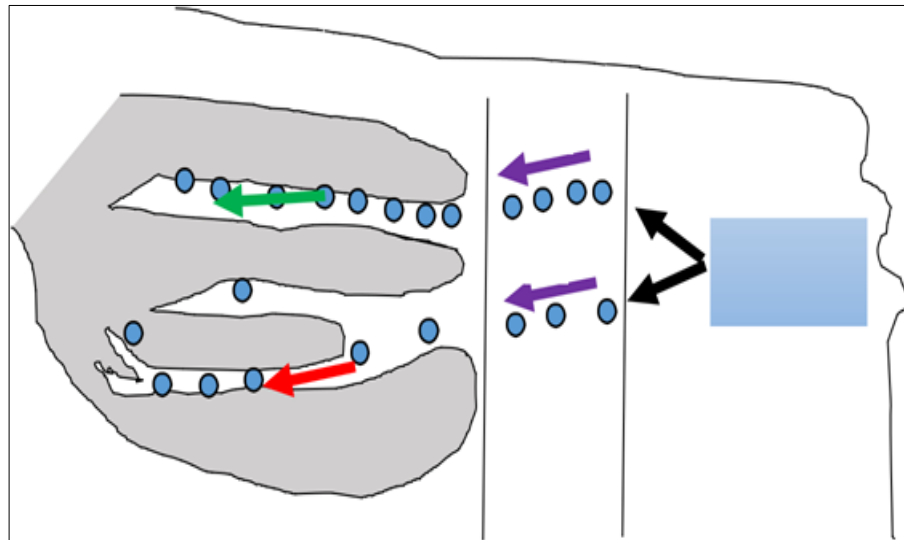


Figure I.1. Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain solide.
 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

I.4.3. Isotherme d'adsorption

L'adsorption solide/gaz ou solide/ liquide est représentée par son isotherme qui est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression $N = f(p) T$ (adsorption solide, gaz ou quantité soluté en milieu aqueux adsorbé sur un solide (adsorption solide/liquide)). Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classée en six types selon leur allure (Figure I.2). Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [14].

Par exemple une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène, c'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [15].

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. La **figure I.2** illustre la classification des isothermes.

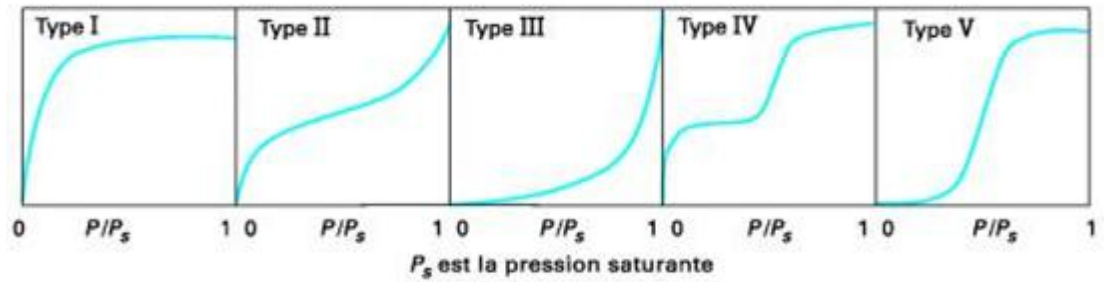


Figure I.2. Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption.

I.4.4. Modèles d'adsorption

Pour mieux cerner les résultats expérimentaux, un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, Dubinin-Redushkevich (D-R), Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature.

Chapitre II :

Expérimentation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on a utilisé les tiges de palmier (noté TP) comme adsorbant pour l'adsorption de bleu de crésyl brillant contenus dans l'eau usée, on a procédé en un premier lieu à la préparation de l'adsorbant les tiges de palmier. Puis on a étudié l'influence des différents paramètres opératoires sur ce processus d'adsorption de ce polluant organique en solution aqueuse à travers des essais en batch.

II.2. Matériel et réactifs utilisés

II.2.1. Matériel

- Agitateur magnétique type SCILOGEX ;
- Un pH-mètre modèle WTW INOLAB 7310 ;
- Etuve marque MEMMERT ;
- Balance analytique de précision marque OHAUS ;
- Spectrophotomètre UV-visible modèle UVILINE 9400 ;
- Appareil Infrarouge type FTIR-4200, JASCO, Japon ;
- Bain agité marque MEMMERT ;

II.2.2. Accessoires

- Barreau magnétique ;
- Bécher de capacité : 100, 250 et 500 ml ;
- Fiole jaugée de capacité : 100, 250 et 500 ml ;
- Epruvettes graduée de capacité : 50 et 100 ml ;
- Pissette, spatule;pipette 2,5 ml, pro pipette ; Erlenmeyer, entonnoir,
- Des embouts bleu, tube à essai 5 ml, support des tube, flacon ;
- Micropipette, papier filtre.

II.2.3. Réactifs chimiques

Le tableau II.1 présente les réactifs utilisés et leurs caractéristiques.

Tableau II.1 : Caractéristiques des réactifs utilisés.

Désignation	Hydroxyde de sodium	Acide sulfurique
Formule chimique	NaOH	H ₂ SO ₄
Masse molaire (g/mol)	40	98.08
Densité	-	1.84
Pureté	98%	95%

Préparation des réactifs

- **Préparation de la solution NaOH (0.1 M)**

Pour préparer la solution de NaOH (0.1M), on prend 0.4 g de NaOH qu'on dissout dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est préparée pour ajuster le pH de la solution.

- **Préparation de la solution H₂SO₄ (0.1 M)**

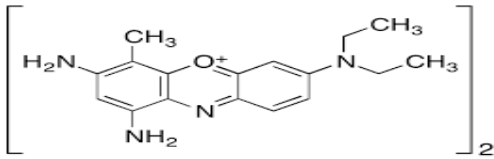
Pour préparer la solution H₂SO₄ (0.1 M), on prend 0.28 ml de H₂SO₄ qu'on dissout dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est préparée pour ajuster le pH de la solution.

II.3. Le Bleu de crésyl brillant

II.3.1. Définition et propriétés physico-chimiques

Ce colorant provient des hydrocarbures extraits du goudron de houille et dérive du benzène. Il fait partie du groupe des quinone-imides, (qui contiennent des indophénols et des indamides), et du sous-groupe des oxazines. Les oxazines sont des colorants dans lesquels 2 noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé comprenant un atome d'oxygène, un atome d'azote et 4 atomes de carbone (thionium). Ils dérivent de la thiodiphénylamine [16]. Le tableau **II.2** présente les propriétés physico-chimiques du colorant bleu de crésyl brillant.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de crésyl brillant [16].

Désignation chimique	Dichlorure de (7-amino-8-méthylphénoxazin-3-ylidène) - diéthylazanium dichlorozinc
Formule brute	$(C_{17}H_{20}ClN_3O)_2 \cdot ZnCl_2$
Structure	
Masse Moléculaire (g/mol)	385,96 g / mol
Point de fusion	233 à 236 ° C (451 à 457 ° F; 506 à 509 K) [1]
Couleur	Bleu ou violet

II.3.2. Dangers

Sous sa forme pure, cristalline, le bleu de crésyl est toxique et il est irritant pour les yeux, pour le système respiratoire et pour la peau. En solution, il est peu toxique par os (par voie orale) et sans grand danger par contact (mais il provoque des taches persistantes sur les tissus, les vêtements et sur les mains). En cas de contact avec les yeux, laver abondamment et à grande eau. Il se conserve 2 à 5 ans en flacon bien fermé [17].

II.3.3. Préparation de la solution mère

Pour réaliser les différentes expériences de biosorption, on a préparé la solution mère de ce colorant à une concentration $C_0 = 1000$ ppm, pour cela on a dissout 0.5 mg

du colorant BC dans 500 ml d'eau distillée, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

II.4. Les Tiges de palmier

II.4.1. Présentation du biomatériau étudié palmier dattier

Dans cette étude, on a choisi les tiges de dattier qui sont des déchets d'origine agricole sous forme solide comme adsorbant. Les tiges de dattier ont été collectées de la région de Laghouat (sud d'Algérie) (Figure II.1). Les tiges de palmiers sont appelées Phoenix L. Dactylifera .

II.4.2. Préparation des tiges de palmier

Les tiges de palmiers (figure II.1) sont collectées sur les champs agricoles locaux de Laghouat, (sud d'Algérie) ont été coupées en petits morceaux puis lavées avec de l'eau plusieurs fois pour enlever le sable et les poussières. Puis le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour évaporé l'humidité. La masse séchée a été broyée dont la fraction inférieure à 1 mm de diamètre a été conservée pour les essais d'adsorption (figure II.2).



Figure II.1 : Aspect de la tige de palmier avant broyage.



Figure II.2 : Aspect de la tige de palmier après broyage.

II.5. Dosage du BC par spectroscopie UV-Visible

II.5.1. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique, basée sur l'interaction des radiations lumineuses de la matière dans le domaine 180 à 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Beer-Lambert liant le calcul d'absorbance des composés en fonction de leur concentration:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon.C.L$$

Ou :

I : Intensité de lumière sortante

I_0 : Intensité de lumière entrante

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1}.cm^{-1}$)

L : Chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm)

C : Concentration du soluté a analysé dans la solution.

Dans cette étude, cette technique a été utilisée pour déterminer la concentration de l'adsorbat choisi le bleu de crésyl. L'appareil UV-Visible utilisé est du type UVILINE 9400 (Annexe 2).

II.5.2. Détermination du λ_{max}

La détermination de λ (max) a été faite sur une solution du colorant BC et qui a été préparée par dilution à partir de la solution mère BC de concentration $C_0 = 1000$ ppm. On a effectué un balayage dans la plage des bandes UV et visibles d'où on a localisé cette valeur à 627 nm.

II.5.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, il faut suivre les étapes suivantes :

- Préparation de la solution mère 1000 ppm et l'étalon blanc ;
- Préparation des solutions étalons de concentrations : 1, 3, 5, 8, 10 et 15 ppm ;
- Allumer l'appareil UV-Visible;

- Puis fixer $\lambda = 627$ nm pour le dosage du BC,
- Régler l'appareil en utilisant le blanc,
- Effectuer les différentes lectures pour les étalons préparés,
- Tracer la courbe d'étalonnage (Figure II.3).

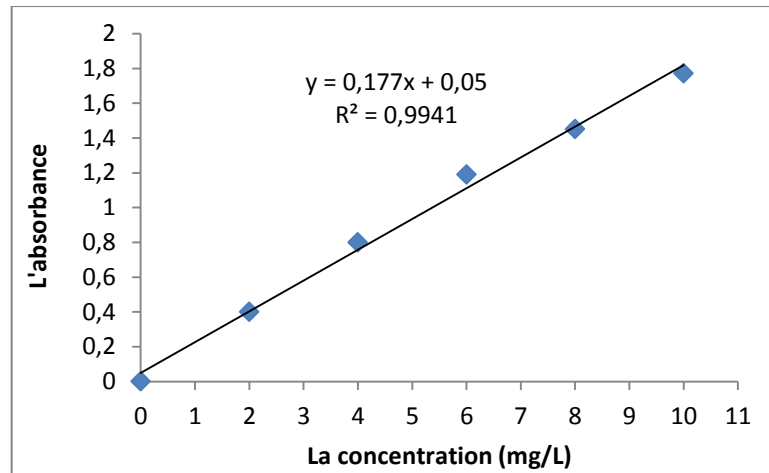


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du bleu de crésyl.

La courbe d'étalonnage de la figure II.3 est sous forme d'une droite. Sur la base de cette courbe, on détermine les différentes concentrations du colorant BC dans les échantillons des différents essais d'adsorption.

II.6. Essais d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch. Une série de béchers de capacité 100 ml ont été utilisés dans ces essais.

II.6.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Afin de connaître la quantité optimale des TP, on a effectué les expériences suivantes, où on prend différentes masses de TP allant de 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g à 1 g, à l'aide d'une balance électronique de précision.

Un volume de 50 ml de solution de BC à la concentration de 30 ppm. Le mélange est mis dans un bain marie sous agitation de 150 tr.min⁻¹ à T= 25 °C et après la lecture de l'absorbance de la solution par UV-Visible (Annexe 3).

Les conditions opératoires fixées sont $[BC] = 30 \text{ mg/l}$, temps de contact = 2 h, $v = 150 \text{ tr.min}^{-1}$ et $T = 25 \text{ °C}$.

II.6.2. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Afin d'observer l'effet du pH sur l'adsorption, on a fait varier le pH de la solution de 2, 3, 4, 5, 6,7 à 8.

Une prise de 50 ml de la solution à la concentration de 30 ppm, le pH de cette solution a été ajusté à ces différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4) 0.1 M ou la soude (NaOH) 0.1 M, puis on ajoute 0.1g d'adsorbant, le mélange est placé à l'intérieur d'un bain marie sous agitation de 150 tr.min^{-1} pendant 2 h à $T = 25 \text{ °C}$, tout en gardant les autres conditions opératoires fixes.

Des mesures de concentration du BC par lecture de l'absorbance à 627 nm, sont nécessaires pour calculer les taux d'adsorption correspondants aux différentes valeurs de pH.

II.6.3. Effet du temps de contact

La concentration initiale de polluants et le temps de contact sont connus pour être des facteurs très influents pour l'adsorption.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de BC a été étudié à différentes concentrations en colorant de 15, 30, 60, 30 à 100 ppm. De même, on a étudié l'influence de la concentration tout en variant le temps de contact de 5 min à 180 min

On ajoute 0.1g de tiges de palmier à chaque concentration en colorant à ces temps de contact, ces mélanges sont filtrés puis on effectue les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-Visible.

II.6.4. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules à adsorbées.

Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Vu l'importance de ce paramètre, des expériences ont été réalisées avec des solutions de 50 ml du BC de concentration de 30 ppm mélangé avec 0.1 g d'adsorbant, afin d'étudier l'effet de ce paramètre en prenant quatre cas de température à 293 K puis à 303 K puis à 313 K et à 323 K. Ces mélanges sont agités à une vitesse de 150 tr.min⁻¹ dans un bain pendant 2 h, enfin d'essai on effectue une lecture de l'absorbance à l'aide d'un appareil UV-Visible.

II.7. Etude isothermique

L'isotherme permet de donner des informations sur le mode d'adsorption selon la classification d'isotherme adsorption connue tels que l'adsorption en monocouche ou l'adsorption en multicouches et permet aussi de connaître la capacité d'adsorption de ce phénomène. Pour cela il faut tracer la courbe $q_e = f(C_e)$, pour cette étude nous avons pris une concentration initiale C_0 constante de 30 mg/l d'une solution de bleu de crésyl afin de connaître la nature de cette adsorption.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus utilisés et les plus répandus à vérifier.

Chapitre III:
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats obtenus des différents essais qui ont été menées sur ce sujet, nous avons examiné les principaux facteurs affectant l'adsorption tel que: la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale, la température et le pH de solution.

On présente aussi les résultats de l'étude de la cinétique d'adsorption et l'étude isothermique et aussi la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption, et enfin l'efficacité des tiges palmier (TP) dans l'élimination de ce polluant.

III.2. Optimisation des essais d'adsorption

III.2.1. Effet de la masse

L'effet de masse du TP sur la biosorption du bleu de crésyl a été étudié à une concentration initiale de 30 ppm. En utilisant des masses avec des valeurs allant de 0,05 à 1 g de TP, il a donné les résultats illustrés à **la figure. III.1**

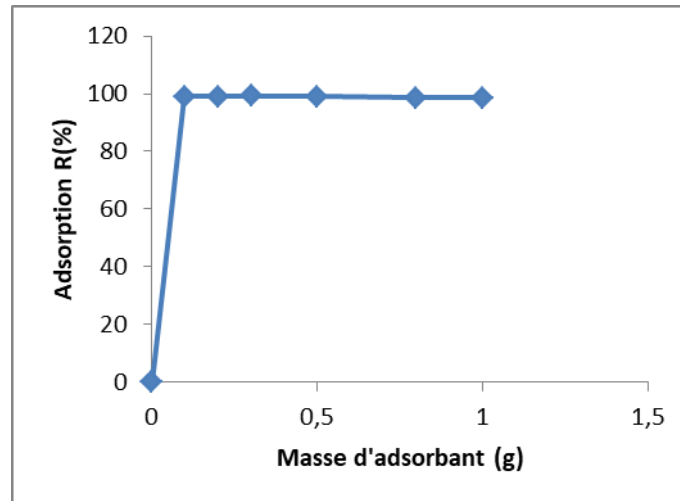


Figure III.1: Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du bleu de crésyl brillant dans les conditions : [BC] = 30 mg/l, t = 2 h, T = 25 °C, v = 150 tr/min.

D'après la courbe de **la figure III.1**, On peut observer que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse de TP jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 96 % à 0.1 g. par la suite elle se stabilise, donc on peut déduire que la masse optimale des TP est de 0.1 g.

III.2.2. Effet du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De fait l'adsorption ou capacité d'adsorption, évolue certainement avec le pH. Les résultats d'adsorption du BC sur TP en fonction de la variation du pH sont illustrés dans la **figure. III.2**

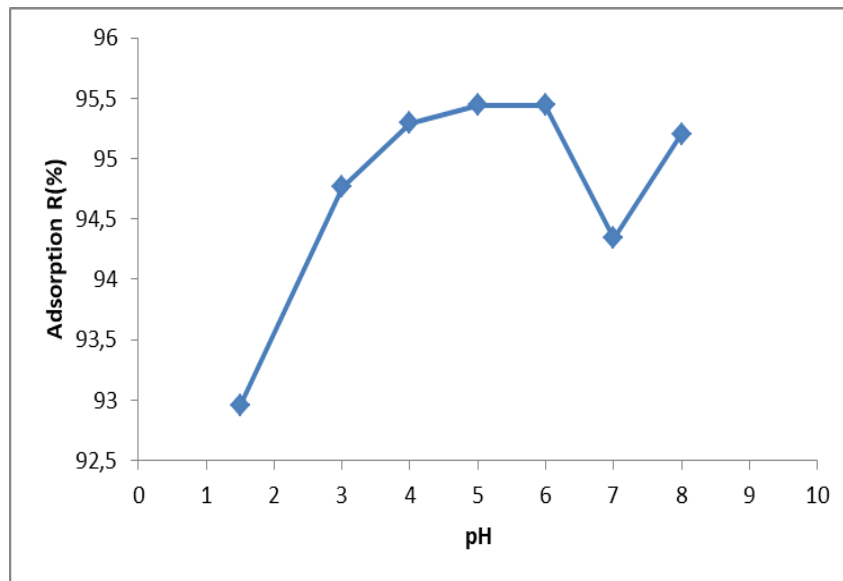


Figure III.2: Influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de crésyl dans les conditions : [BC] = 30 mg/l, t = 2 h, T = 25°C, v = 150 tr/min, m = 0.1 g.

A partir de la **figure III.2**, on observe que le taux d'adsorption de BC augmente depuis le pH initial 1.5 à pH = 6 et ensuite le pH diminue de 6 à 7, puis augmente de 7 à 8 Et de l'évolution du processus d'adsorption en fonction du pH indique que l'équilibre est atteint à pH = 6.

Les résultats obtenus pour le BC **figure III.2** montrent que le taux d'adsorption de BC est maximum à pH= 6. Au-delà de pH=6, l'adsorption du BC n'a pas été étudiée en raison de sa précipitation.

Quand le pH dépasse 6, on remarque que les protons sur la surface d'adsorbant sont plus faibles ce qui conduit à une diminution de l'adsorption due à la répulsion électromagnétique donnant la plus faible adsorption de ce colorant en milieu alcalin,

ceci peut-être attribue à la compétition des ions $[OH^-]$ avec la molécule de colorant anionique sur les sites d'adsorption. On peut déduire que le pH optimal est de 6.

III.2.3. Effet du temps de contact

Les résultats obtenus des deux paramètres combinés, le temps de contact et la concentration initiale, sont présentés dans la **figure III.3**.

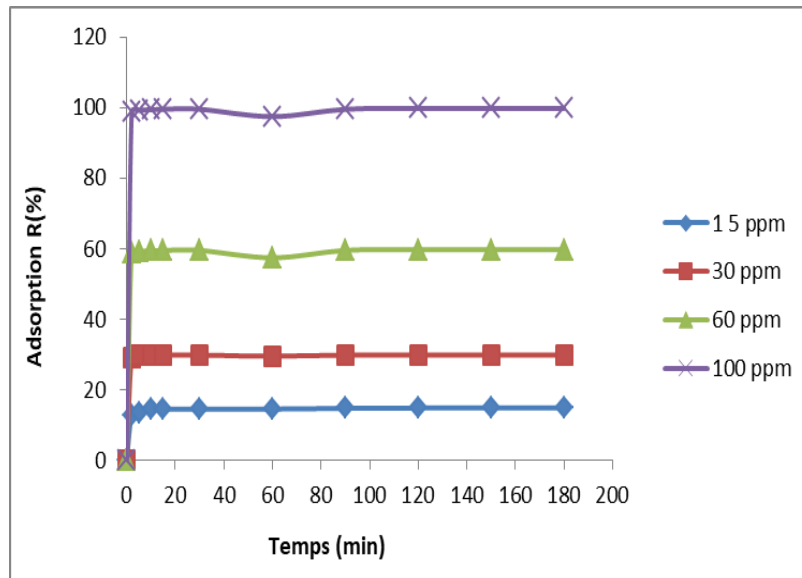


Figure III.3: Influence du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption du BC dans les conditions opératoires : $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 150\text{ tr/min}$, $m = 0.1\text{ g}$.

Les courbes de la **figure III.3** montrent que la quantité adsorbée de BC augmente rapidement dans les premières secondes et elle se stabilise presque après 30 min. Autrement dit, le temps approprié pour l'adsorption est de 30 minutes, le pH optimal est de 6 et la masse optimale 0.1 g.

III.2.4. Effet de la température

Les résultats de l'effet de la température de l'adsorption du colorant BC sur TP sont présentés sur la **Figure III.4**.

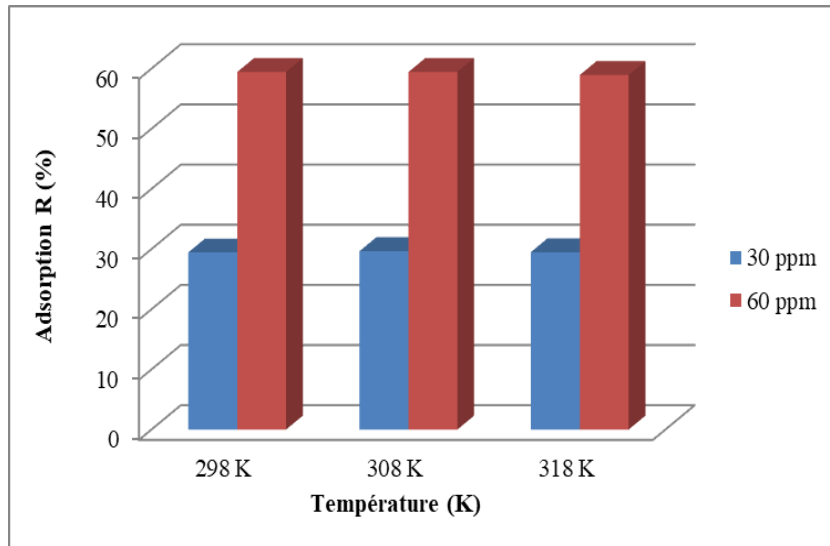


Figure III.4 : Influence de la température de la solution sur l'adsorption du BC dans les conditions opératoires : $[BC] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 2 \text{ h}$, $v = 150 \text{ tr/min}$, $m = 0.1 \text{ g}$.

À partir de **la figure III.4**, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de effet significatif de température sur l'adsorption de BC autrement dit, il sera intéressant de travailler à la température ambiante.

III.3. Etude isothermique

III.3.1 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich suppose une hétérogénéité de la surface d'adsorption avec des sites de différentes énergies d'adsorption, ainsi que la possibilité de formation de multicouches des molécules adsorbées avec des interactions entre elles [23].

Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{(1/n)} \quad (\text{III.1})$$

Où :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

K_F et n : les constantes de Freundlich caractérisant l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

C_e : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

Chapitre III: Résultats et discussion

Le passage en échelle logarithmique de cette équation permet d'avoir la forme linéaire de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.2})$$

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption de BC selon le modèle de Freundlich représenté dans la **figure III.5**.

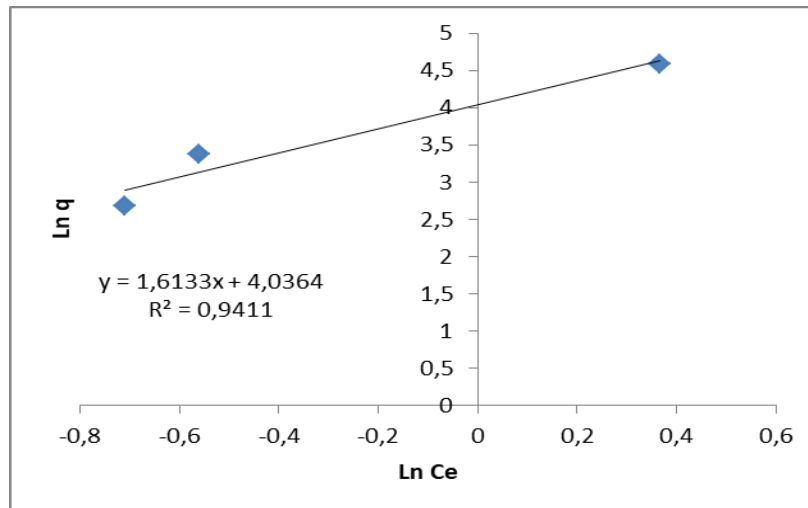


Figure III.5 : Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BC selon le modèle de Freundlich.

Notez qu'on a obtenu la forme linéaire (**figure III.5**) en appliquant le modèle de Freundlich. A partir de cette courbe, on déduit l'estimation des paramètres d'isothermes d'adsorption obtenue en utilisant l'équation de Freundlich pour le cas testé qui est présenté dans le **tableau III.1**.

III.3.2. L'isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir prévoit la formation d'une seule couche de molécules adsorbées (monocouche moléculaire) sur des sites spécifiques et sans interaction entre elles et avec une chaleur d'adsorption indépendante de la surface. Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante [24] :

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

Avec

C_e : La concentration à l'équilibre (mg/l).

q_m : La quantité adsorbée maximale à la saturation de la monocouche.

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre à la saturation de la monocouche.

K_L : La constante d'équilibre d'adsorption dépendant de la température (l/mg).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot Ce} + \frac{1}{q_m} \quad (III.4)$$

La **figure III.6** décrit le résultat d'isotherme de Langmuir d'adsorption de BC.

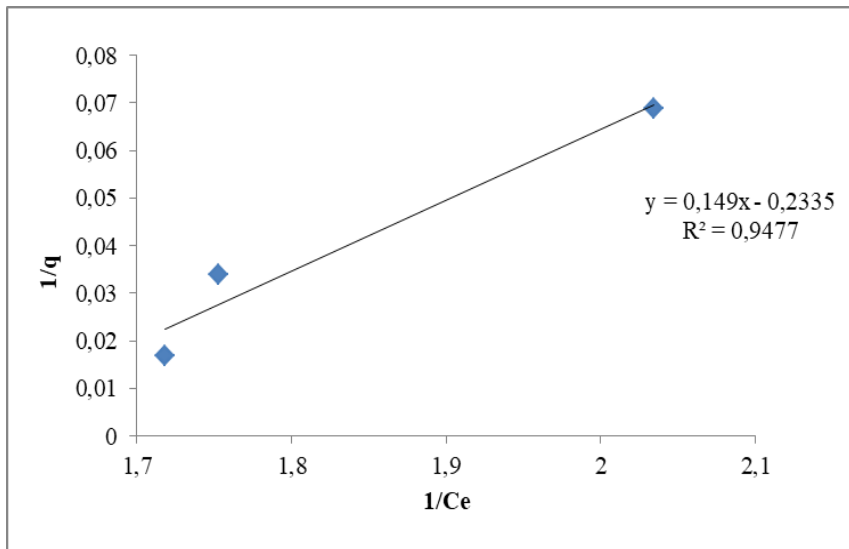


Figure III.6 : Linéarisation d'isotherme d'adsorption de BC selon le modèle de Langmuir.

En appliquant le modèle de Langmuir, on a obtenu la linéarité de ces résultats montrés par la **figure III.6**. A partir cette courbe, on a calculé l'estimation des paramètres d'isotherme d'adsorption, obtenus en utilisant l'équation de Langmuir pour le cas testé qui sont présentés dans le tableau **III.1**.

Tableau III.1 : Les constantes des isothermes d'adsorption de BC sur les TP.

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_F ($mg^{1-n} \cdot l^n \cdot g^{-1}$)	R^2
298 K	4,282	1,567	0,9477	1,613	56,622	0,9411

Les différentes constantes des isothermes d'adsorption de BC sur les TP, présentées dans le tableau III.1 qui sont issus des **figures III.5 et III.6** correspondants

aux modèles de Freundlich et de Langmuir respectivement, montrent un coefficient de corrélation R^2 pour l'isotherme de Langmuir de 0,9477 comparé à celui de l'isotherme de Freundlich qui est de 0,9411.

Sur la base de ces coefficients de corrélation (tableau III.1), on peut dire que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption du BC sur TP. Cela signifie que l'adsorption de BC se fait en monocouche et la capacité d'adsorption calculée de BC est de 4,28 mg/g.

III.4. Etude cinétique

Dans les littératures différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Afin de modéliser la cinétique impliquée dans l'adsorption de bleu de crésyl sur les tiges de palmier en déterminant certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre, deux modèles ont été étudiés le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre.

III.4.1. Le modèle Pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-premier ordre est présenté par la relation de Lagergren [25], qui est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption, donnée par l'équation suivante :

$$dq/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.5})$$

Avec:

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g) ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

Après intégration, on obtient l'équation suivante :

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

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue permettent de calculer q_e et K_1 .

III.4.2. Le modèle de pseudo-second ordre

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption par le modèle de Blanchard présentant le modèle pseudo-second ordre, est donnée par l'équation suivante [25]:

$$dq/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (III.7)$$

Avec :

K_2 : La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg/g min).-

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$t/q_t = 1/(K_2 [q_e]^2) + 1/q_e t \quad (III.8)$$

La quantité q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la fonction linéaire $t/q_t = f(t)$.

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques ont permis de tracer les différentes courbes des **figures III.7** et **III.8**. Et à partir de ces formes linéaires de ces courbes, on peut calculer les différentes valeurs de k et q qui sont données dans le **tableau III.2**.

Compte tenu de la valeur du coefficient de régression linéaire R^2 , plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable.

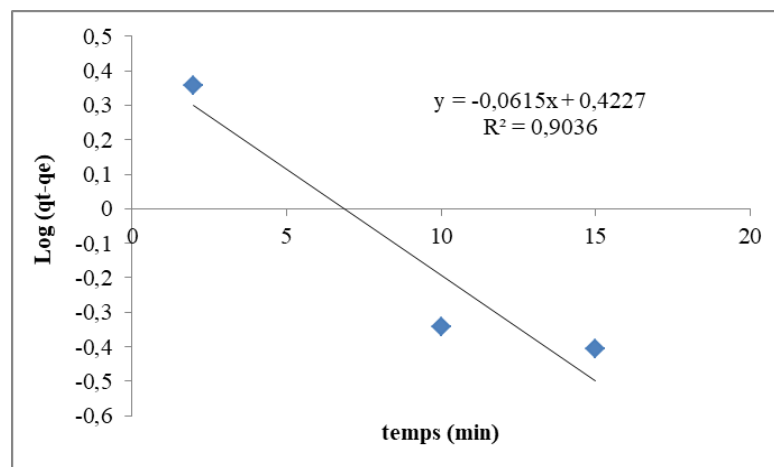


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption de BC à différentes concentrations initiales du Modèle de pseudo-premier ordre à 293 K.

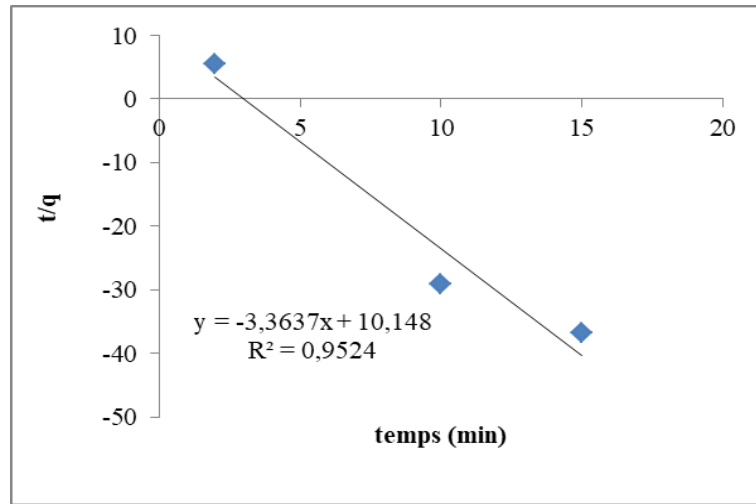


Figure III.8 : Cinétique d'adsorption de BC à différentes concentrations initiales du Modèle de pseudo-second ordre à 293 K.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BC à 298 K

C_0 (mg/L)	Pseudo- premier ordre			Pseudo-second ordre		
	q_e (mg/g)	K_1 (g/min)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg min)	R^2
15	2,646	0,0615	0,9036	0,2972	1,115	0,9524

A partir du **tableau III.2**, on constate que $R^2 = 0,9036$ et que $K_1 = 0,0615$ pour le modèle pseudo-premier ordre, par contre pour le modèle de pseudo-second ordre, $R^2 = 0,9524$ à que $K_2 = 1,115$. D'où on peut déduire que le modèle de pseudo-second ordre présente mieux la cinétique d'adsorption du BC sur les TP.

III.5. Etude comparative

Nous avons comparé les capacités d'adsorption (q_{max}) des TP à d'autres adsorbants parus dans des travaux antérieurs vis-à-vis du bleu de crésyl, le tableau III.3 regroupe toutes ces données.

Tableau III.3: Etude comparative de l'adsorption de BC sur plusieurs adsorbants.

Adsorbants	Temps d'équilibre	pH optimal	Modèle cinétique	Isotherme	q_{max} [mg/g]	Références
Argile naturelle	8 h	-	Pseudo-Second ordre	-	42,00	[26]
Résidu de téréphtalate de diméthyle	48 min	-	Pseudo-Second ordre	-	13,00	[27]
la moelle des déchets de banane	40min	4	Pseudo-Second ordre	Freundlich	4.42	[28]
TP	30 min	6	Pseudo-Second ordre	Langmuir	4,28	Cette étude

Nous constatons à travers les résultats mentionnés dans le tableau III.3, que ces différents adsorbants montrent une capacité d'adsorption meilleure et élevée par rapport au biosorbant TP.

Grâce à cette étude comparative, nous pouvons dire qu'on peut utiliser les TP pour éliminer ce type de colorant polluant des eaux car il permet d'atteindre une capacité d'élimination de 4,28 mg/g durant 30 min, acceptable dans l'ensemble. Cette capacité est obtenue sans traitement et ce qui le rend avantageux sa disponibilité à l'échelle locale avec un moindre coût économique.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de de cette étude, est d'évaluer la biosorption du colorant bleu de crésyl brillant sur les tiges de palmier dattier considérées comme déchets naturels abondants.

A cet effet, différentes influences ont été testées pour l'optimisation de la biosorption à savoir le pH et la température du milieu, la quantité de biosorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, etc...

Les résultats issus de cette étude, nous ont permis de conclure que :

- Le pourcentage d'élimination du colorant augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à atteindre un taux dépassant 98 % pour une masse optimale des TP de 0.1 g.
- L'étude de l'effet du pH montre que le taux d'élimination du BC a atteint un maximum à pH = 6, un bon rendement pour l'adsorption du BC est atteint au milieu faiblement acide.
- Le temps approprié pour l'adsorption est de 30 minutes.
- On note que la température n'affecte pas l'adsorption de BC par les tiges de palmier car elle ne nécessite pas d'élévation de température.
- L'étude isothermique montre que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BC par les TP avec une quantité adsorbée optimale estimée à 4,28 mg/g.
- L'étude cinétique a permis de noter que le modèle du pseudo-second ordre fournit un meilleur coefficient de corrélation.
- L'étude comparative, montre que les TP présente une capacité d'élimination de 4,28 mg/g, inférieure aux autres mais qui es acceptable dans l'ensemble vu qu'il est utilisé sans traitement et ce qui le rend avantageux sa disponibilité à l'échelle locale avec un moindre coût économique.

Les essais d'adsorption du BC en batch, ont confirmé la possibilité d'employer les TP pour une application en traitement des eaux éventuellement pour une décontamination organique avec une capacité d'élimination de 4,28 mg/g à un moindre coût économique.

En fin, on recommande pour enrichir cette étude de faire d'autres essais pour l'élimination d'autres substances polluantes afin de mieux valoriser ce biosorbant.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Chabaca M.N., Kettab A., « Un exemple de gestion intégrée des eaux usées épurées, par lagunage, en zone saharienne: cas de la vallée du M'zab (Algérie) », JOURNEES TUNISIENNES Sur Les Sources Alternatives d'eau (J.T.S.A.E'15) 15 – Tunisia December (2015).
- [2] Hazourli S., Ziati M., Hazourli A., Cherifi M., « Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif - exemple des noyaux de dattes », Revue des énergies renouvelables, ICRESO 07 Tlemcen, (2007) 187–192.
- [3] Bounaas M., « Rétenion de composés organiques toxiques par des biosorbants en batch: Etude expérimentale et modélisation ». Doctorat, Université de Setif1 (2020).
- [4] H. Benayad, «Contribution a la réduction du Cr(VI) par voie biologique.effet de la zote et de carboone», Thèse de Doctorat, Univ. Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, (2017).
- [5] Bounoua Ch., Meziti K., Sahli R. «Analyses physico-chimiques des eaux usées au niveau de la station d'épuration de la wilaya de Bordj Bou Arreridj», Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A. (2017).
- [6] Charlotte P., «Transfert de matière dans un biofilm aéré sur membrane», Mémoire de Master, Université Paul Sabatier - Toulouse III (2011).
- [7] H. Benayad, « Synthèse, Caractérisation et Application dans l'environnement », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2013).
- [8] Benamraoui F., « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», Mémoire de magister, universitaire Ferhat Abbas Sétif, Algérie (2014).
- [9] Ben Mansour H., «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement »Journal of water science, Vol. 24, Numéro 3 (2011) 209–238.
- [10] Robert. H., Perry et Don W. Green. «Perry's chemical engineers'handbook, 7ème Edition McGraw-Hill. (1999).
- [11] Tan S.H. et Kounaves S.P. « Determination of selenium (IV) at a microfabricated gold ultra microelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry», Electroanalysis 10 (1998) 364-68.
- [12] Larpent-Gourgand M., Sanglier J.J. « Biotechnologies : principes et méthodes », Edition Doin, paris, (1992).
- [13] Chitour C.E. « Physicochimie des surfaces ». Office des publications universitaires (2004).

Références bibliographiques

- [14] Jankowska H., Swiatkowski A. and Choma J. «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw; Poland. (1991).
- [15] Stoeckli H.F., Currit L., Laederach A. and Centeno. « Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations »J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3689-3691.
- [16] Ackacha. M. A, Drmoon M., « Effect of Important Selected Parameters on Adsorption Capacity of Brilliant Cresyl Blue Dye onto Novel Adsorbent: Tamarix Aphylla Leaves » 2nd International Conference on Environment Science and Biotechnology. IPCBEE, vol.48 (2012).
- [17] Paul. P, «fiche technique».Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B. Marcel LECOMT10, B-6840 NEUFCHATEAUE.
- [18] Boudaoud. A, Djedid. M, Benalia M, Ad .C, Bouzar. N, Elmsellem H., « Removal of Nickel (II) and Cadmium (II) ions from Wastewater by Palm fibers». Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology. Vol. 18 (4) (2017) 391-406.
- [19] Ad C, Djedid. M, Benalia M, Elmsellem H, Boudaoud. A.«Adsorptive Removal of Nickel (II) using Luffa Cylindrica: Effect of NaCl concentration on Equilibrium and Kinetic parameters», Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology. Vol.19 (2) (2018) 211-222.
- [20] Boudaoud. A, Djedid. M et Ad .C, «Chemical recovery of cadmium ions from charged biosorbent», Séminaire International sur l'Industrie et la Technologie en ligne (webinaire), Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 12 et 13 Mars 2021, Oran, Algerie.
- [21] BenSaffedine F., Djedid M., Haj Sayd A., Benalia M., Boudaoud A. «Application de Biomatériau à base de cactus dans la Biosorption de Cadmium de l'eau». The 1st International Congress on Biotechnologies for Sustainable Development (CIBSDD). 24-25 October 2017, Boumerdes, Algérie.
- [22] Freundlich H. An adsorption in solutions; Physic-Chem. (1906).
- [23] Langmuir. Modelisation of adsorption ; Phys; Rev. 6 (1915) 79-80.
- [24] S. Sahnoun, « Synthèse, caractérisation et application des argiles organophiles », Mémoire de Magister, Université du Sétif (2011).
- [25] Gong J., Wang B., Gouang M.Z., Yung C., Niu C., Niu Q., Zhou W., Lang Y., «Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wallcarbon

Références bibliographiques

nanotube nanocomposite as adsorbent», *Journal of hazardous materials*, Vol. 164 (2009) 1517-1522.

[26] Guclu G., «Removal of basic dyes from aqueous solutions by dimethyl terephthalate distillation residue», *Journal Desalination*, Vol. 259 (2010) 53–58.

[27]:Guclu G., Iyim T.B., «Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay», *Journal*, Vol. 249 (2009) 1377–1379.

[28] Namasivayam C, Prabha D, Kumutha M. « Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith» *journal ScienceDirect* ,V .64 (1998) 77-79.

عنوان المذكرة: دراسة التخلص عن طريق الامتزاز من ملوث عضوي ازرق الكريزيل باستعمال مادة ماصة محلية

اللقب: بريطل
الإسم: اسماعيل
المؤطر: السيدة قريمط منيرة
د. بوداود أسماء

ملخص: الهدف من هذه الدراسة هو إضافة قيمة إلى مادة محلية ، وفي هذه الحالة تعتبر سيقان نخيل التمر من النفايات الطبيعية الوفيرة وغير المعاد استخدامها. أكدت نتائج اختبارات الامتزاز الدفعية للأزرق الكريزيل اللامع على TP الخام قدرة هذه المادة على امتصاص الأصباغ إن نمذجة النتائج التجريبية من خلال تطبيق النماذج أو النماذج المعروفة لانجموير وفريوندليتش جعلت من الممكن ، في ضوء متساوي الحرارة الخطي وثوابتهم ، استنتاج أن أنسب نموذج لـ BC هو نموذج لانجموير ، بكمية يقدر الامتصاص الأمثل بـ 4.28 مجم / جم. أشارت دراسة الحركية إلى أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة يوفر معامل ارتباط أفضل للبيانات الحركية من النتائج التي تم الحصول عليها يمكن القول أن مادة الامتصاص الحيوي TP كانت قادرة على امتصاص الأصباغ بطريقة مقبولة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، ازرق الكريزيل اللامع، ملون، سيقان النخيل.

Titre du mémoire: Etude de l'élimination par adsorption du polluant organique Bleu du crésyl sur un biosorbant local

Nom: BRITEL Prénom: Ismail Encadreurs: M^{me} GUERMIT Mounira
SAHARI Bouallem Dr BOUDAUD Asma

Résumé: L'objectif de cette étude est de valoriser un matériau local en l'occurrence les tiges de palmier dattier considérées comme déchets naturels abondants et non réutilisées. Les résultats des essais d'adsorption en batch du bleu de crésyl brillant sur TP utilisé brute, ont confirmé l'aptitude de ce matériau à adsorber les colorants.

La modélisation des résultats expérimentaux par la mise en application des modèles connus ou modèles de Langmuir et Freundlich a permis, au vu des isothermes linéarisées et leurs constantes, de déduire que le modèle le plus adapté pour le BC est celui de Langmuir, avec une quantité adsorbée optimale estimée à 4,28 mg/g.

L'étude cinétique a permis de noter que le modèle du pseudo-second ordre fournit un meilleur coefficient de corrélation pour les données cinétiques.

D'après les résultats obtenus on peut dire que le biosorbant TP a pu adsorber ce colorants d'une manière acceptable.

Mots-clés: Adsorption, tiges de palmiers dattiers, colorant, bleu de crésyl brillant.

Memory title: Study of the elimination by adsorption of organic pollutant BC on a local biosorbent

Name: BRITEL Last name: Ismail Director: M^{me} GUERMIT Mounira
SAHARI Bouallem Dr BOUDAUD Asma

Abstract: The objective of this study is to add value to a local material, in this case the date palm stems considered as abundant natural waste and not reused. The results of batch adsorption tests of brilliant cresyl blue on a raw TP confirmed the ability of this material to adsorb dyes.

The modeling of the experimental results by the application of known models or models of Langmuir and Freundlich made it possible, in view of the linearized isotherms and their constants, to deduce that the most suitable model for the BC is that of Langmuir, with a quantity optimal adsorbed estimated at 4.28 mg / g.

The kinetics study noted that the pseudo-second order model provides a better correlation coefficient for kinetic data.

From the results obtained it can be said that the TP biosorbent was able to adsorb the dyes in an acceptable manner.

Keywords: Adsorption, date palm stems, colorant, brilliant cresyl blue.