

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 تليجي 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 inorganique

Présenté par :  
M<sup>lle</sup>. ABDELMALEK Djihad

### THEME

**Adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par  
adsorbant brut issu de déchets agricoles**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

*KORIBA Bakhti*

*MAA*

*Président*

*GUERMIT Mounira*

*MCB*

*Examinatrice*

*HEBBOUL Zoulikha*

*Pr*

*Examinatrice*

*GHERBIA Abdelali*

*MCA*

*Promoteur*

Année Universitaire 2022/2023

## **Remerciements**

*Les recherches exposées dans ce mémoire ont été menées au sein du laboratoire de physico-chimie de département de sciences de la matière, université Amar Telidji-Laghouat sous la direction de M<sup>r</sup>/ **A. Gherbia**.*

*Je tiens à remercier mon promoteur de mémoire M<sup>r</sup>/ **A. Gherbia** enseignant à l'université de Laghouat, département de sciences techniques. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude, pour son soutien dans tous les instants, son écoute et sa disponibilité tous le long de ce travail.*

*Je remercie vivement M<sup>r</sup>/ **KORIBA Bakhti**, enseignant à l'université de Laghouat, département de sciences de la matière, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie vivement M<sup>me</sup>/ **HEBBOUL Zoulikha**, enseignante à l'université de Laghouat, département de sciences de la matière, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement M<sup>me</sup>/ **GUERMIT Mounira**, enseignante à l'université de Laghouat, département de sciences techniques, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un énorme merci à tous nos collègues d'étude sans exception, et tous ceux qui m'a aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.*

*Pardon à tous ceux que j'ai oublié ou que je n'ai pas cité .....*

## *Dédicace*

*Au mon d'ALLAH, le tout miséricordieux*

*Je dédie ce modeste travail aux prunelles de mes yeux aux deux être qui sont ma grande raison de vivre, ceux qui grâce à eux j'existe et je suis ce que je suis aujourd'hui mes très chers parents, A Ma mère qui a beaucoup souffert pour nous et à mon éternel ami. A Mon père qui m'a entouré de sa tendresse, son amour, qui m'a encouragé et soutenu, et qui sera mon éternel exemple.*

*A mes sœurs : chacun de leurs noms.*

*A mes frères : chacun de leurs noms.*

*A tout la famille ABDELMALEK et RAZZAG.*

*A mes chère amies chacun de leurs noms.*

*A tous mes collègues de promotion 2017-2023.*

*En fin a tout ce qui me souhaite la réussite.*

*DJIHAD*

## Liste des abréviations

**A** : Absorbance.

**BM** : Bleu de méthylène.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du soluté (mg L<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>** : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>).

**C<sub>t</sub>** : Concentration résiduelle du soluté à l'instant t (mg L<sup>-1</sup>).

**EPD** : Epillets de palmier dattier.

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

**m** : Masse de l'adsorbant (g).

**PPO** : Pseudo-premier-ordre.

**PSO** : Pseudo-second-ordre.

**q<sub>e</sub>** : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg g<sup>-1</sup>).

**q<sub>e, cal</sub>** : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (mg g<sup>-1</sup>).

**q<sub>e, exp</sub>** : Capacité d'adsorption l'équilibre expérimentale (mg g<sup>-1</sup>).

**q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée au temps t (mg g<sup>-1</sup>).

**R(%)** : Rendement d'élimination de BM.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation linéaire.

**T** : Température (K).

**UV** : Ultra-violet.

**V** : Volume de la solution (L).

## Liste des figures

<b>Figure (I.8):</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....	19
<b>Figure (II.2. 1):</b> Les épislets de palmier dattier (EPD).....	26
<b>Figure (II.2. 2):</b> Les épislets de palmier dattier broyés.....	26
<b>Figure (II.2.1. 3):</b> Structure du bleu de méthylène.....	27
<b>Figure (II.3.1):</b> Spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène.....	28
<b>Figure (II.3.2):</b> Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du BM ( $\lambda_{\max}=664$ nm).....	28
<b>Figure (II.3.2):</b> préparation solution mère de BM .....	29
<b>Figure (II.4.1. 1):</b> Effet de la dose d'adsorbant sur la rétention du bleu de méthylène ( $C_{0BM} = 100$ mg/L; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; $\text{pH} = 6$ ; $V=100$ mL).....	30
<b>Figure (II.4.1. 2):</b> Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène. ( $C_{0BM} = 100$ mg/L; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; $m = 0.06$ g; $V=100$ mL).....	31
<b>Figure (II.4.1.3):</b> Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. ( $C_{0BM} = 100$ mg/L; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; $m = 0.06$ g; $\text{pH} = 6$ , $V=100$ mL).....	32
<b>Figure (II.4.1.3.1):</b> Application du modèle cinétique: (a) Pseudo-premier ordre (PPO).....	33
<b>Figure (II.4.1.3.2):</b> Application du modèle cinétique: Pseudo second ordre (PSO).....	34
<b>Figure (II.5):</b> Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.....	35
<b>Figure (II.5.1.1):</b> Linéarisation d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD.....	37
<b>Figure (II.5.1.2):</b> Linéarisation d'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD.....	37

# Liste des tableaux

<b>Tableau (I.4 1):</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissant.....	<b>14</b>
<b>Tableau (I. 4.2.3):</b> Classification chimique des colorants.....	<b>15</b>
<b>Tableau (I. 5):</b> Les caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	<b>16</b>
<b>Tableau (II. 1):</b> Produits et matériels utilisés.....	<b>25</b>
<b>Tableau (II.2.1.2):</b> Principales caractéristiques physico-chimiques du BM.....	<b>27</b>
<b>Tableau (II.3. 2):</b> Valeurs d'absorbance à $\lambda_{\max} = 665$ nm pour le bleu de méthylène.....	<b>28</b>
<b>Tableau (II.4.1. 3):</b> Valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM sur EPD.....	<b>34</b>
<b>Tableau (II.5.1):</b> Paramètres d'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM sur EPD.....	<b>38</b>

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	10
----------------------------	----

## PARTIE THEORIQUE

I. Pollution des eaux.....	12
I.2. Sources de pollution.....	12
I.2.1. Pollution naturelle.....	12
I.2.2. Pollution industrielle.....	12
I.2.3. Pollution urbaine (domestiques) .....	12
I.2.4. Pollution agricole.....	13
I.3. Type de polluants.....	13
I.3.1. Pollution chimique .....	13
I.3.2. Pollution physique .....	13
I.3.3. Pollution microbiologique.....	13
I.4. Généralité sur les colorants .....	14
I.4.1. Définition.....	14
I.4.2. Classification des colorants.....	14
I.4.2.1. Colorants naturelle.....	15
I.4.2.2. Colorants synthétiques.....	15
I.4.2.3. Colorants chimique.....	16
I.5. Bleu de méthylène.....	17
<b>I.6. Définition de l'adsorption.....</b>	<b>18</b>
I.7 Type d'adsorption.....	18
I.7.1 Adsorption physique (Physisorption). .....	18
I.7.2 Adsorption chimique (chimisorption). .....	18
I.8 Etapes du processus d'adsorption. ....	19
I.9 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption. ....	19
I.10 Isothermes d'adsorption. ....	20
I.11 Cinétique d'adsorption. ....	22

## PARTIE EXPERIMENTALE

<b>II. Introduction.....</b>	<b>25</b>
II.1 Produits et matériels utilisés.....	25
II.2 Préparation de l'adsorbant.....	25

II.2.1 Préparation des réactifs.....	27
II.3 Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	27
II.3.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ).....	27
II.3.2 Courbe d'étalonnage.....	28
<b>II.4.Résultats et discussions.....</b>	<b>30</b>
II.4.1 Essais d'adsorption.....	30
II.4.1.1 Effet de dose d'adsorbant.....	30
II.4.1.2 Effet du pH de la solution à traiter.....	31
II.4.1.3 Effet du temps de contact .....	32
II.4.1.3.1 Validation des modèles cinétiques.....	33
II.5 Isotherme d'adsorption.....	35
II.5.1 Validation des modèles d'isotherme d'adsorption.....	35
5.1.1 Modèle de Langmuir.....	36
5.1.2 Modèle de Freundlich.....	37
<b>Conclusion générale</b>	<b>39</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>40</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution, sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8(%) de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. Et constitue un sujet de préoccupation majeur des sociétés développées, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible ou dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés [2].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants (organiques, métaux lourds...) est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3].

Nous avons divisé ce travail en deux parties:

- La première partie est consacrée à l'étude de la bibliographie de la pollution de l'eau, des colorants, des techniques homologuées de traitement des eaux polluées et d'adsorption.
- La deuxième partie présente la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation de l'adsorbant à savoir les épillets de palmier dattier sous forme de poudre (EPD), ainsi que la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

A la fin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que des perspectives.

Ce chapitre traite plus particulièrement l'étude de la pollution de l'eau, les principales sources de cette pollution ainsi que leurs impacts sur l'environnement, ensuite nous exposons les différents types de pollution. A la fin, les matières colorantes et la classification selon leur structure chimique.

## **I. Pollution des eaux :**

La croissance de la population est la principale cause de pollution, la pollution de l'eau est généralement induite par l'homme. Il résulte des actions humaines poursuivies pour s'améliorer. Celles-ci pourraient être traitées dans le cadre des diverses activités exercées par l'homme, qui entraînent une pollution [1].

Les eaux usées désignent les eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, artisanal, industriel, agricole ou autre. Ces eaux sont considérées comme polluées et doivent être traitées [2].

### **I.2. Sources de pollution**

#### **I.2.1. Pollution naturelle**

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [3].

#### **I.2.2. Pollution industrielle**

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine [4].

#### **I.2.3. Pollution urbaine (domestiques)**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les (3/4) des eaux usées. Néanmoins, ces eaux usées peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle. En outre, la décharge des eaux usées domestiques provenant des centres urbains et ruraux sans traitement préalable ou après un traitement insuffisant dans le milieu naturel ajoute un impact négatif sur la qualité des ressources d'eau [5].

#### **I.2.4. Pollution agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épanchés dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [6].

#### **I.3. Type de polluants**

##### **I.3. 1 pollution chimique**

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement avec des concentrations naturelles plus faibles. Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement). Les pratiques agricoles et pastorales contribuent à la contamination des eaux de surfaces et souterraines par l'utilisation excessive d'engrais et de produits phytosanitaires pour l'agriculture et de produits pharmaceutiques pour l'élevage apporte traditionnellement du nitrogène et du phosphore et plus récemment des polluants émergents transportés par écoulement aux lacs et aux eaux de ruissellement, contribuent à la prolifération de la biomasse verte par les algues. Ces algues entraînent une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau Ce phénomène est connu par l'eutrophisation [7].

##### **I.3.2. Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs [8].

##### **I.3.3. Pollution microbiologique**

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, Parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [9].

## I.4. Généralité sur les colorants

### I.4.1. 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.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore ne donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Le tableau (I.4.1) donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements autochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition [10].

**Tableau (I.4.1):** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissant [10].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N-OH)	Amino(-NH <sub>2</sub> )
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino(-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl(=C=C)	Diméthylamino(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl(-C=C-)	Hydroxyl(-OH)
Nitro(-NO <sub>2</sub> ou =NO-ON)	Alkoxy(-OR)
Sulfure(>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.4.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines, origine naturelle, synthétique ou bien chimique:

➤ **I.4.2.1 Colorants naturelle:**

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage [11].

➤ **I.4.2.2 Colorants synthétiques:**

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est à partir des matières premières, grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final [12].

➤ **I.4.2.3. Colorants chimique:**

La classification colorante selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

**Tableau (I.4.2.3):** Classification chimique des colorants [12].

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristique et propriétés générales</b>	<b>Utilisations</b>
<b>Azoïques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence du groupe fonctionnel (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les monoazoïque, diazoïque, triazoïques....etc.</li> <li>• Toxiques, cancérigènes et récalcitrant au traitement biologique.</li> <li>• Constituent 50(%) de la production mondiale des colorants.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teinture des fibres cellulosiques</li> </ul>
<b>Anthraquinoniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les plus important après les colorants azoïques.</li> <li>• Forme générale dérive de l'anthracène.</li> <li>• Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teinture de textile</li> </ul>

<b>Indigoïdes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forme générale dérivée de l'indigo.</li> <li>• Résistance remarquable aux traitements de lavage.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton)</li> <li>• Textile</li> <li>• Médecine</li> </ul>
<b>Thiazines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pharmacie</li> <li>• peinture</li> </ul>

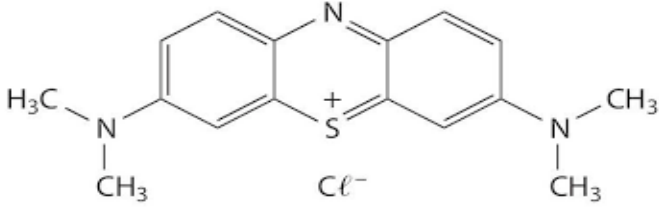
<b>Xanthènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intense fluorescence.</li> <li>• Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières Souterraines.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teinture de textile</li> <li>• Fongicide</li> </ul>
<b>Nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un groupe nitro (NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coloration de papier</li> </ul>

### I.5. Bleu de méthylène

Le Blue de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium. Il est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie [14].

**Tableau (I.5):** Les caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

<b>Propriétés physico-chimique de BM</b>	
Synonyme	Chlorure de méthylthioninium C.I.52015 C.I. Basic bleu 9
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Famille	Colorant basique
Masse molaire	319,852±0,022 g/mol C 60,08 % ,H 5.67% ,CL 11,08% ,N13,1%, S 10,03%
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pK <sub>a</sub>	3,8
Solubilité	50 g/L eau à 20 °C 10 g/L éthanol à 20 °C
λ <sub>max</sub> (nm)	664

Structure	 <p>The image shows the chemical structure of Methylene Blue, a hexamethine dye. It consists of two benzene rings connected by a central nitrogen atom (N) and a sulfur atom (S). The nitrogen atom is double-bonded to one of the benzene rings and single-bonded to the sulfur atom. The sulfur atom is double-bonded to the other benzene ring and carries a positive charge (+). Each benzene ring has a dimethylamino group (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) attached to it. A chloride ion (Cl<sup>-</sup>) is shown as the counterion to the positively charged sulfur atom.</p>
-----------	---

#### ❖ Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [15].

## **I.6. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules d'un fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans pour autant modifier le volume de ce milieu poreux [16].

C'est un processus physique et ou chimique dans lequel une substance s'accumule à l'interface entre les phases, ce dernier peut être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. L'adsorbât étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant: la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu [17].

## **I.7. Type d'adsorption.**

### **I.7.1 Adsorption physique (Physisorption).**

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Vander Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbât. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou l'adsorbât sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol; l'adsorption est alors réversible [18].

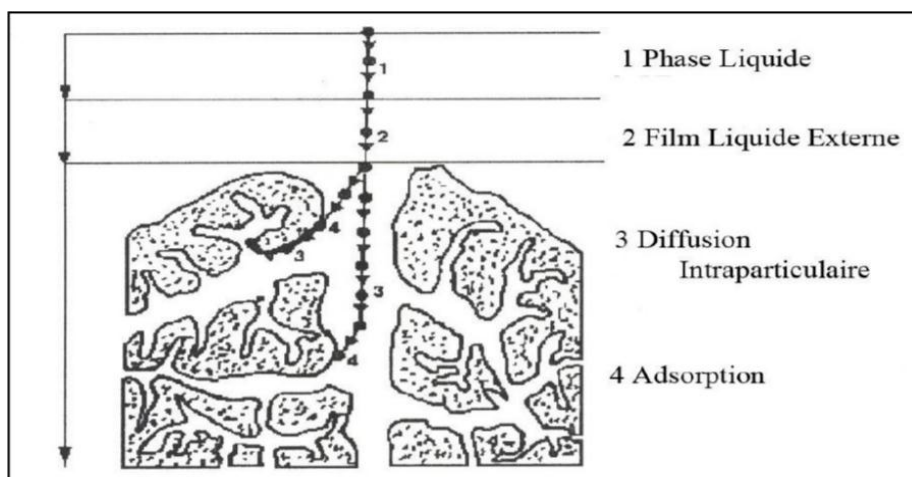
### **I.7.2 Adsorption chimique (chimisorption).**

Elle résulte d'une interaction chimique entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbât et met en jeu une importante enthalpie de l'ordre d'une centaine de kilocalories. La fixation des molécules à la surface se faisant par liaisons de valence, ou liaison ionique. Il est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'un forte d'énergie d'activation.se caractérise par:

- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide [19].

## I.8 Etapes du processus d'adsorption.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.8) 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.8):** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [20].

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.9 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.

- **Surface spécifique**

L'adsorption est un phénomène de surface qui est directement lié à la surface spécifique. Elle augmente avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant [21].

- **Température**

L'adsorption physique s'effectue à basse température (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique), ce

qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [22].

- **Nature de l'adsorbât :**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi: Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone. [23]

- **pH de la solution:**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [24].

- **Porosité:**

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [25].

- **Concentration:**

Pour de faible concentration de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [26].

## **I.10 Isothermes d'adsorption.**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbant. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue:

- **Isothermes de Freundlich**

Le modèle simple et empirique de Freundlich, est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées suivant l'équation ci-dessous:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de ( $C_e$ ) :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + (1/n) \text{Ln } C_e$$

avec :

$K_F$  : Constante de Freundlich.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L),

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

$1/n$  : Décrit le facteur d'hétérogénéité.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $1/n$  ( $0,1 < 1/n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < 1/n < 1$ ) ou faible ( $1/n > 1$ ) [27].

#### ➤ Isothermes de Langmuir:

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses de ce modèle sont:

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $q_m$ );
- Tous les sites actifs sont identiques;
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche);
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux d'entre elles sont très couramment utilisées:

$$\text{« Langmuir I »} \quad 1/q_e = (1/q_m) + (1/(K_L C_e q_m))$$

$$\text{« Langmuir II »} \quad C_e/q_e = (1/K_L q_m) + (C_e/q_m)$$

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$  :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$$

- Si  $R_L > 1$  : l'adsorption est défavorable.
- Si  $R_L < 1$  : l'adsorption est favorable.
- Si  $R_L = 0$  : l'adsorption est irréversible [27].

## I.11 .Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides.

### ➤ **Modèle du pseudo-premier ordre**

Lagergren a proposé en 1898 un modèle cinétique du premier ordre exprimé par la relation suivante [28].

$$dq_t/dt = K_1 (q_{exp} - q_t)$$

Avec :

$q_{exp}$  : Déterminée expérimentalement, représentant la quantité maximale adsorbée (mg/g);

$q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g);

$k_1$  : Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption du BM ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'équation peut se mettre sous la forme :

$$dq_t / (q_e - q_t) = K_1 dt$$

L'intégration de l'équation donne :

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

La valeur de  $q_t$  est obtenue par la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m$$

avec:

$C_t$ : Concentration résiduelle de la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ) à l'instant t.

$C_0$ : Concentration initiale de la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

V: Volume de la solution(L).

m: Masse d'adsorbant en solution (g).

Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif.

➤ **Modèle de second-ordre**

Le modèle du deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [28].

$$dq_t/dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Sa forme linéaire s'écrit :

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e$$

$k_2$  : constante de vitesse du second ordre d'adsorption du BM ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

Notons que:

$k_2$  et  $q_e$  sont déterminés en traçant  $1/(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

## Introduction:

Dans ce chapitre on donne en premier lieu un bref aperçu sur les deux principaux Produits utilisés dans notre étude qui sont le bleu de méthylène (BM) qui représente l'élément à éliminer de l'eau et les épillets de palmier dattier (EPD) sous forme de poudre qui vont être utilisés pour l'élimination de ce contaminant par adsorption.

### II.1 Produits et matériels utilisés

Le tableau suivant présente les principaux matériels et produits utilisés dans notre travail expérimental.

**Tableau (II. 1):** Produits et matériels utilisés.

Matériels utilisés	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"><li>● Etuve</li><li>● Agitateur magnétique.</li><li>● Balance analytique</li><li>● pH mètre</li><li>● UV-Visible (SP-3000 nano OPTIMA).</li><li>● Verrerie courant de laboratoire</li><li>● Tamiseur de marque RETCH (Type AS200).</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>● Bleu de méthylène (<math>C_{16}H_{18}N_3SCl</math>)</li><li>● Hydroxyde de sodium (NaOH)</li><li>● Acide chlorhydrique (HCl)</li><li>● Eau distillée</li><li>● Épillet de palmier dattier (EPD)</li></ul>

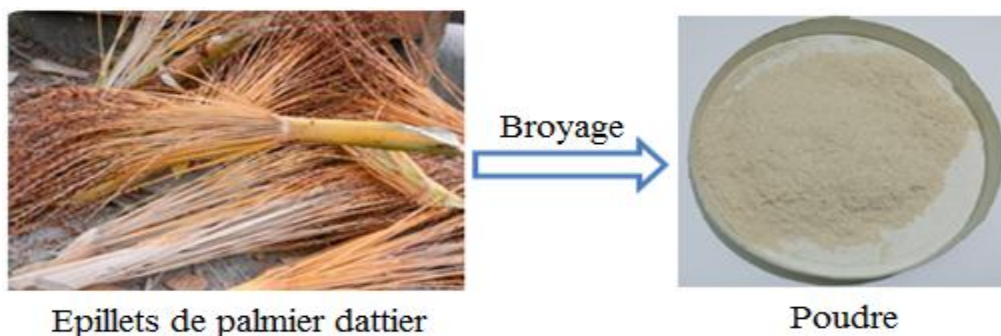
### II.2 Préparation de l'adsorbant:

Les épillets de palmier dattier (EPD) (Figure II.2) utilisés dans ce travail provenant de la région de Biskra, la figure suivante donne l'aspect extérieur des épillets de palmier dattier (EPD).



**Figure (II. 2.1):** Les épillets de palmier dattier (EPD).

Les épillets de palmier dattier ont été coupés en petits morceaux, lavés par l'eau du robinet plusieurs fois afin d'éliminer toute sorte de poussière ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire, puis par l'eau distillée, une fois le lavage terminé, on procède à la filtration pour éliminer le maximum d'eau, après l'étape de la filtration, un deuxième séchage dans l'étuve a été effectué à une température de 60 °C pendant 24 heures afin d'éliminer l'humidité résiduelle, l'échantillon obtenu a été broyé mécaniquement afin d'obtenir une poudre, cette dernière a été tamisée par un tamiseur de marque RETCH (Type AS 200). La granulométrie comprise entre 315-500µm a été retenue pour nos différents essais. L'échantillon a été conservé dans un flacon pour les expériences ultérieures.



**Figure (II. 2.2):** Les épillets de palmier dattier broyés.

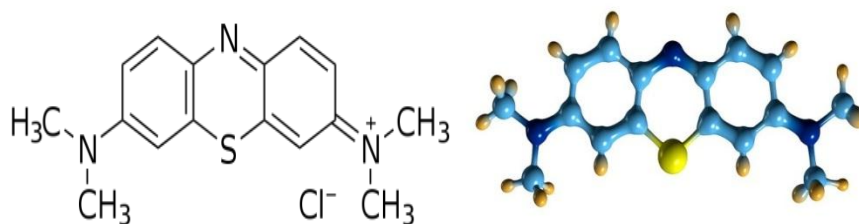
## II.2.1 Préparation des réactifs

Les solutions utilisées pour les essais d'adsorption sont préparées à partir du bleu de méthylène (3,7-bis (Diméthylamino)–phenothiazin-5-ium chloride,  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ , 98.5 % pureté, Fluka) de concentration  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . Les solutions diluées sont préparées par la dilution de la solution mère  $C_{0MB}=500 \text{ mg L}^{-1}$ .

Le pH de la solution à traiter est ajusté par 0.1M d'acide chlorhydrique (37% pureté, Chimie-Plus) ou par addition d'une solution de 0.1M d'hydroxyde de sodium NaOH (98% pureté, Fluka Chemika).

**Tableau (II. 2.1.2):** Principales caractéristiques physico-chimiques du BM.

Nom	Bleu de méthylène (BM)
▪ Famille	Colorants Basiques
▪ Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
▪ Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
▪ Masse molaire (g/mol)	319,852 g/mol

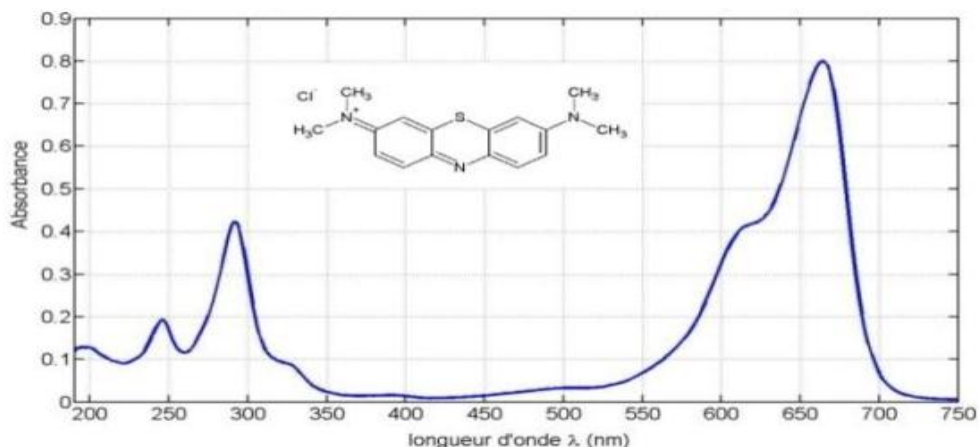


**Figure (II.2.1.3):** Structure du bleu de méthylène.

## II.3 Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

### II.3.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{max}$ )

Avant d'entamer l'étude cinétique sur le colorant BM, il est nécessaire de déterminer ( $\lambda_{max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale, d'après la figure suivante l'absorbance maximale est observée à  $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ .



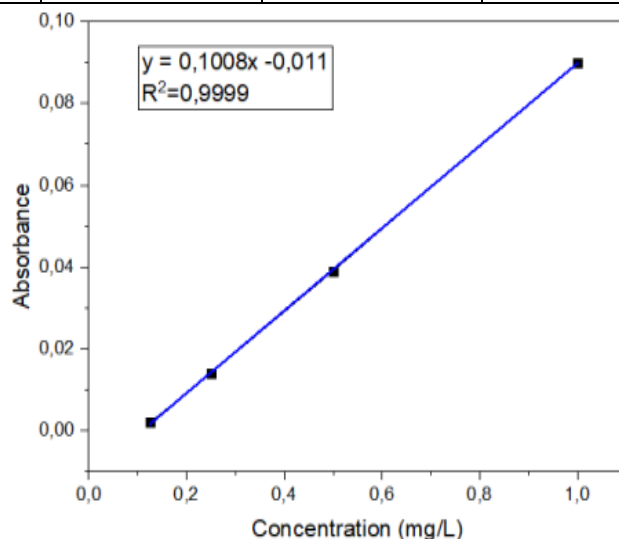
**Figure (II. 3.1):** Spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène[29].

### II.3.2 Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations résiduelles en colorant, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0.125 (mg/L) jusqu'à 1(mg/L). Puis on a mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de BM, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau (II.3.2):** Valeurs d'absorbance à  $\lambda_{\max}$ = 665 nm pour le bleu de méthylène.

<b>C<sub>BM</sub> (mg/L)</b>	0.125	0.25	0.5	1
<b>Absorbance</b>	0.002	0.014	0.039	0.09



**Figure (II.3.2):** Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du BM ( $\lambda_{\max}$ =665nm).

D'après la figure (III. 5), la courbe d'étalonnage de cette molécule à longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$  présente un coefficient de corrélation égale à  $R^2 = 0,9999$ ; donc on peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à La loi de Béer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet par couru par la Lumière dans la solution.

**$I_0$**  :intensité du faisceau incident à la longueur d'onde  $\lambda$

**$I$**  :intensité du faisceau émergent à la longueur d'onde  $\lambda$

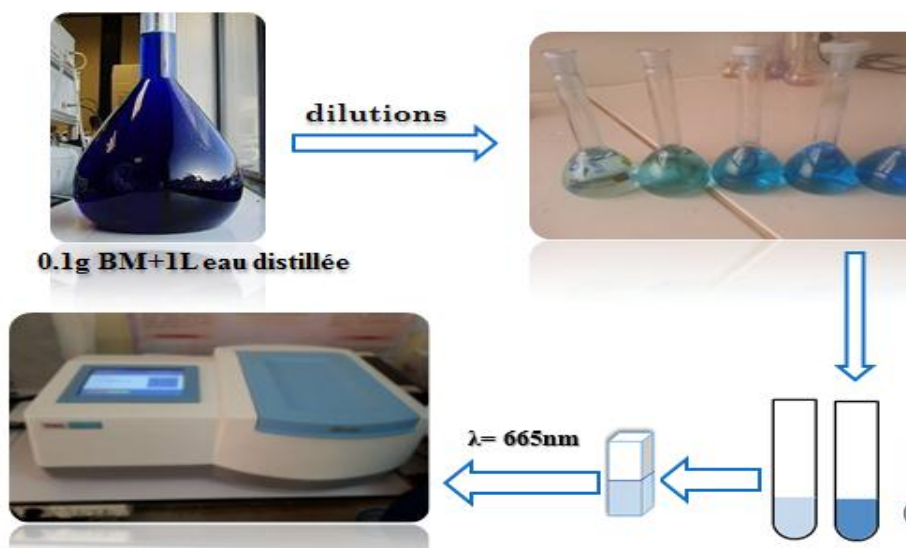
**$l$**  :épaisseur de la cuve (1cm)

**$c$**  :concentration de la solution

**$K$**  : coefficient d'extinction : peut prendre plusieurs noms en fonction de l'expression de l'unité de  $c$  Lorsqu'un faisceau de lumière de longueur d'onde définie traverse une solution à analyser, l'intensité lumineuse absorbée par la solution est proportionnelle à la concentration de la substance absorbante.

La notion de transmission ( $T$ ) est parfois utilisée :  **$T = I / I_0 \times 100$**

Pour plus de commodité, on définit la notion d'absorbance :  **$A = 1/T$  soit  $A = \epsilon lc$**



**Figure (II.3.2): Préparation Solution mère de BM**

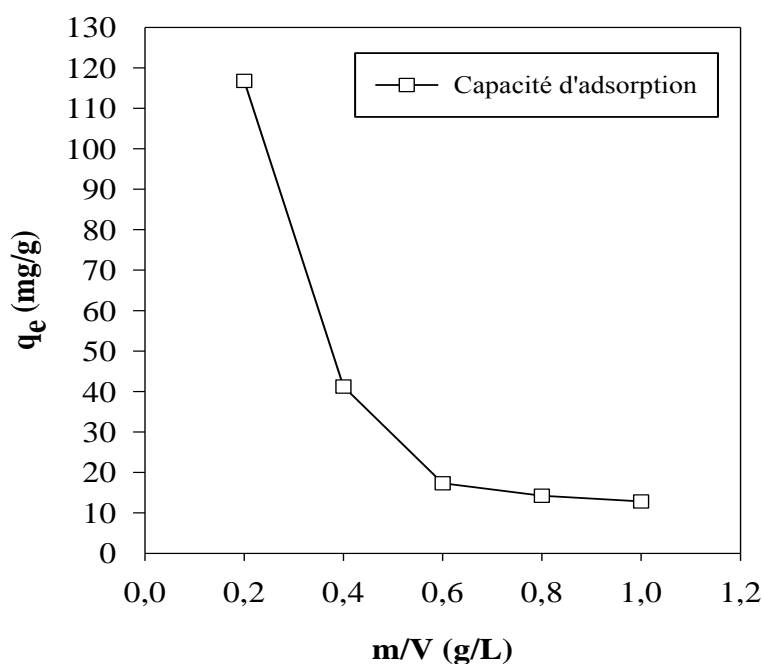
## II.4 Résultats et discussions

### II.4.1 Essais d'adsorption: Effet des paramètres physico-chimiques

#### II.4.1.1 Effet de dose d'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant (EPD) sur la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) a été étudié en modifiant la masse de l'adsorbant dans la gamme de 0,02 à 0,1g durant 24h, dans un volume de 100 mL de BM, les concentrations initiales du BM est  $C_0 = 100$  mg/L, le pH de la solution à traiter est maintenu 6 sous une température de 25°C.

La figure (II.4.1.1) présente la variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction de la masse de l'adsorbant (EPD) et la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ). En effet, quand le rapport solide/liquide passe de 0,2 à 1 g/L, la capacité d'adsorption à l'équilibre du BM passe de 119,75 à 13,83 mg/g, cette diminution est due à l'augmentation de la surface de l'adsorbant et par conséquent le nombre de sites actifs disponibles pour la fixation du MB tandis que le nombre de l'adsorbât BM est constant [30-31].



**Figure (II.4.1.1):** Effet de la dose d'adsorbant sur la rétention du bleu de méthylène. ( $C_{0BM} = 100$  mg/L;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $V = 100$  mL).

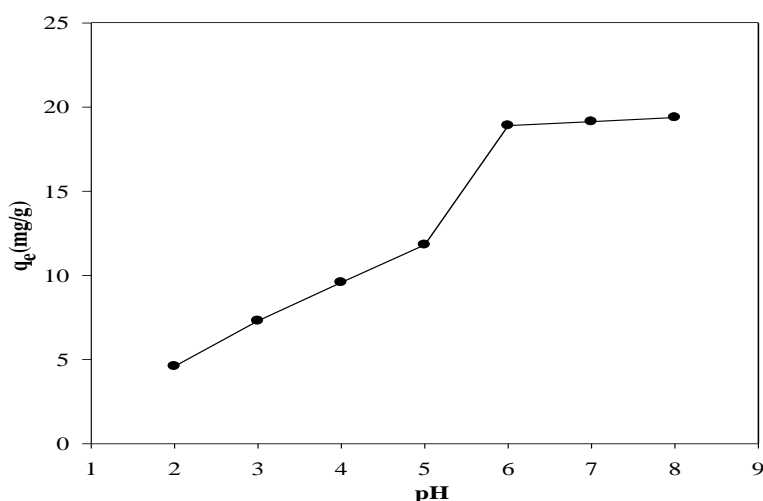
### II.4.1.2 Effet du pH de la solution à traiter

Le pH initial de la solution à traiter est un facteur essentiel et important dans l'étude de l'adsorption, car il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant, la capacité d'adsorption et ainsi que le mécanisme d'adsorption [32-33].

Afin de suivre l'effet du pH sur l'adsorption du BM, on fait varier le pH de la solution à traiter en maintenant les autres conditions opératoires constantes ( $C_{BM}=100$  mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $m_{\text{Adsorbant}}=0.06\text{g}$ ).

Dans cette étude, en modifiant le pH de la solution à traiter dans la gamme de 2 à 8 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 N) ou une solution de soude NaOH (0,1M) selon le pH souhaité.

La figure (II.4.1.2) présente l'effet du pH sur la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e = f(\text{pH})$ ), on remarque une augmentation de la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) de 4.6 à 19.38 mg/g avec l'augmentation du pH de 2 à 8. En générale, à des faibles valeurs de pH, l'adsorption du BM est faible, cela est due à la présence d'un excès de protons  $\text{H}^+$  qui se mettent en concurrence avec le BM pour les sites d'adsorption existant sur la surface de l'adsorbant EPD, ce qui se traduit par une réduction des quantités de MB adsorbées, tandis que l'augmentation du pH conduit à la diminution de la concentration en ions  $\text{H}^+$ , ce qui génère une bonne interaction entre le bleu de méthylène (colorant cationique) et les sites d'adsorption existant sur la surface de l'adsorbant EPD [34-35].

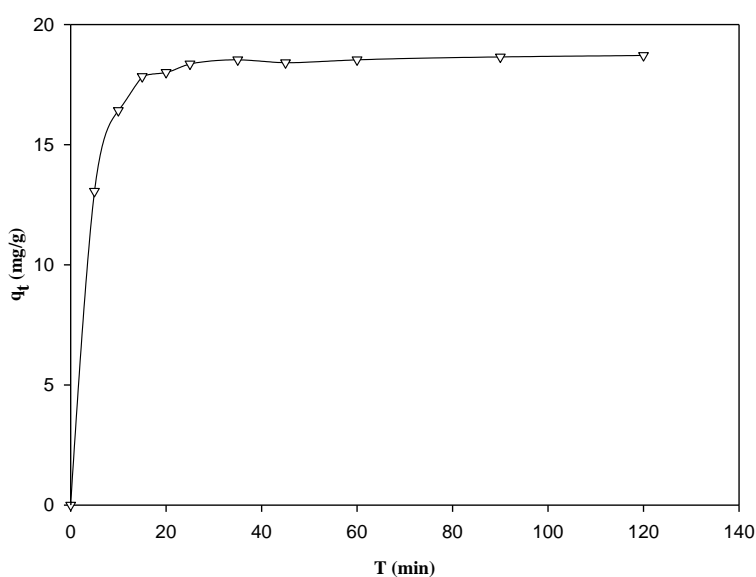


**Figure (II.4.1.2):** Effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène. ( $C_{0BM} = 100$  mg/L;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $m = 0.06$  g;  $V=100$  mL).

### II.4.1.3.Effet du temps de contact

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant (BM) sur l'adsorbant (EPD), on a suivi l'évolution de la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) en fonction du temps de contact ( $q_t = f(t)$ ) dans l'intervalle de temps allant de 0 à 120 min, les résultats sont présentés dans la figure (II.4.1.3).

La figure (II.4.1.3) montre également trois phases importantes du processus d'adsorption du BM sur EPD. Dans la première phase (0-15min), la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène a été rapide. Dans la deuxième phase (15-20 min), l'adsorption commence à ralentir et n'a pas augmenté de manière significative, Dans la troisième phase (à partir de 20 min) l'équilibre est atteint et n'a pas montré un changement remarquable après ces temps.



**Figure (II.4.1.3):** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène. ( $C_{\text{OBM}} = 100 \text{ mg/L}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $m = 0.06 \text{ g}$ ;  $\text{pH} = 6$ ,  $V=100 \text{ mL}$ ).

### II.4.1.3.1 Validation des modèles cinétiques

Deux modèles cinétiques ont été appliqués sur les résultats obtenus de l'effet du temps de contact à savoir le modèle pseudo-premier ordre (PPO) et le modèle de pseudo-second ordre (PSO) [36].

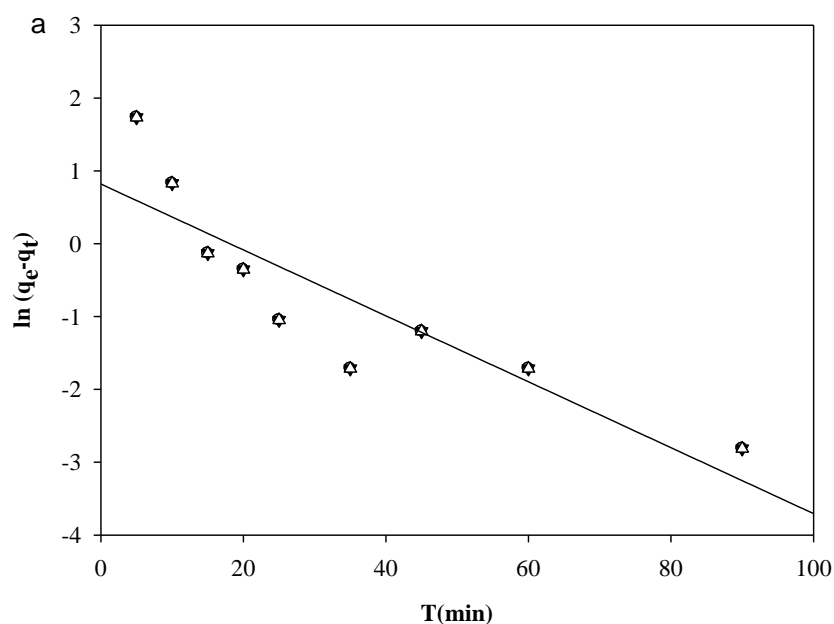
La linéarisation du modèle pseudo-premier ordre (PPO) est donnée par l'expression

suivante:

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

- $k_1$ : constante de vitesse du modèle pseudo-premier-ordre en ( $\text{min}^{-1}$ ).
- $q_e$ : quantité du BM adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg/g}$ ).
- $q_t$ : quantité du BM adsorbée à l'instant ( $t$ ) en ( $\text{mg g}^{-1}$ ).
- $T$ : temps de contact en ( $\text{min}$ ).

On trace  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , on obtient donc une droite (Figure (II.4.1.3.1)) qui ne passe pas par l'origine et à partir de cette droite on peut déduire les paramètres du modèle PPO ( $k_1$  et  $q_e$ ).



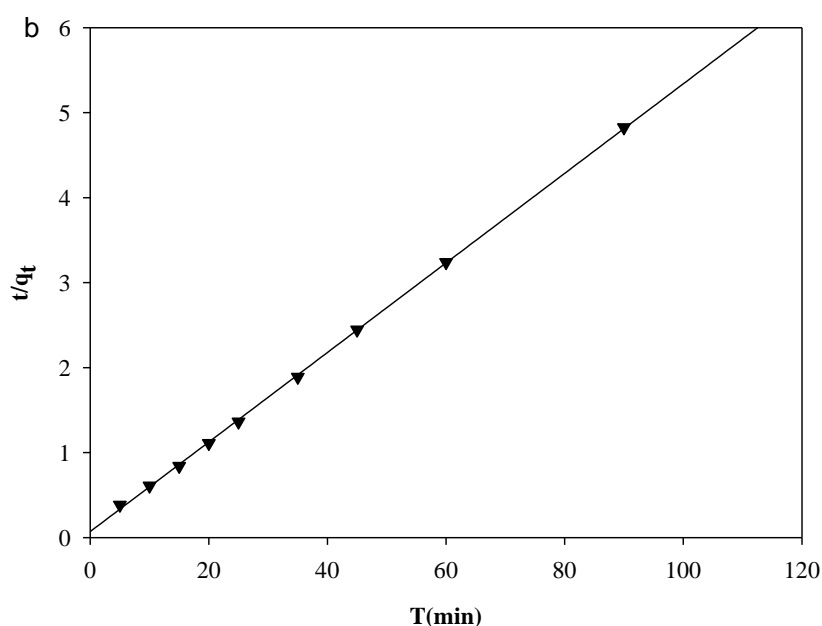
**Figure (II.4.1.3.1):** Application du modèle cinétique: (a) Pseudo-premier ordre (PPO).

La linéarisation du modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

- $k_2$  : constante de vitesse du modèle pseudo-second-ordre en (g/mg.min).
- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),
- $q_t$  : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).
- T: temps de contact en (min).

On trace  $t/q_t = f(t)$ , on obtient donc une droite (Figure (II.4.3.1)) qui ne passe pas par l'origine et à partir de cette droite on peut déduire les paramètres du modèle PSO ( $k_2$  et  $q_e$ ).



**Figure (II.4.1.3.2):** Application du modèle cinétique: Pseudo second ordre (PSO).

A partir de la courbe de pseudo-second ordre obtenue, nous avons pu calculer les valeurs des constantes du modèle pseudo-second ordre à savoir la quantité adsorbée théorique  $q_{e, cal}$ , la constante de vitesse  $K_2$  et le coefficient de corrélation  $R^2$ . Les valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM sur EPD sont réunies dans le tableau ci-dessous.

**Tableau (II.4.1.3):** Valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM sur EPD.

$C_0$ (mg $L^{-1}$ )	$q_{exp}$ (mg $g^{-1}$ )	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$q_{e, cal}$ (mg $g^{-1}$ )	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e, cal}$ (mg $g^{-1}$ )	$k_2$ (mg $g^{-1} min^{-1}$ )	$R^2$
<b>100</b>	18.71	02.26	0.0452	0.786	18.97	0.039	0.999

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que le facteur de corrélations  $R^2$  obtenu lors de l'application du modèle pseudo-second ordre (PSO) est plus élevé et proches de l'unité (1). On remarque aussi que la valeur de la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre déterminée théoriquement ( $q_{e, \text{cal}}=18.97 \text{ mg/g}$ ) par le modèle PSO est proche à celle trouvée expérimentalement ( $q_{e, \text{exp}}=18.71 \text{ mg/g}$ ) indiquant que la cinétique d'adsorption du BM sur le EPD suit le modèle pseudo-second ordre.

## II.5 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent comment l'adsorbât (BM) est réparti entre la phase liquide et la phase solide (l'adsorbant). Les isothermes d'adsorption ont été étudiées à partir des résultats obtenus lors des essais de l'effet de la concentration initiale de l'adsorbât (bleu de méthylène) sur L'EPD (Figure (II.5)).

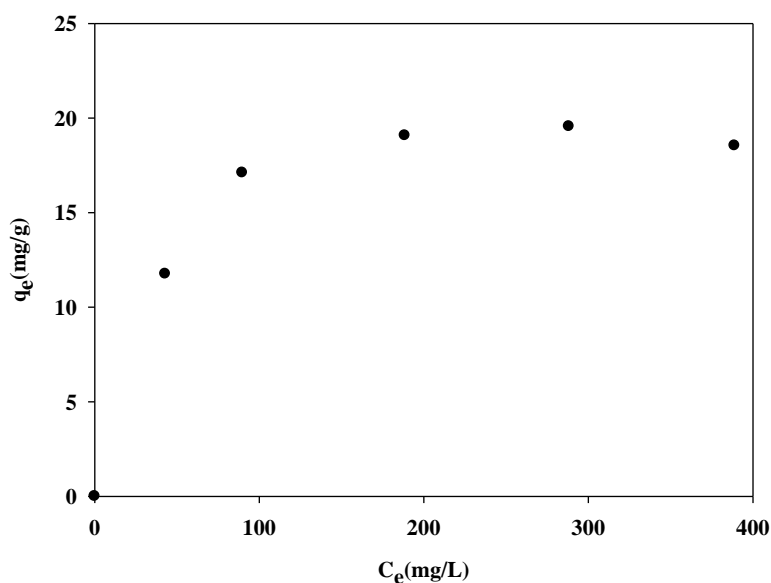


Figure (II.5): Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.

### II.5.1 Validation des modèles d'isotherme d'adsorption

Deux modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

### 5.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que tous les sites de surfaces ont la même réactivité qui indiquant la formation d'une monocouche.

L'équation linéaire du modèle de Langmuir est donnée par la relation suivante [37].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$$

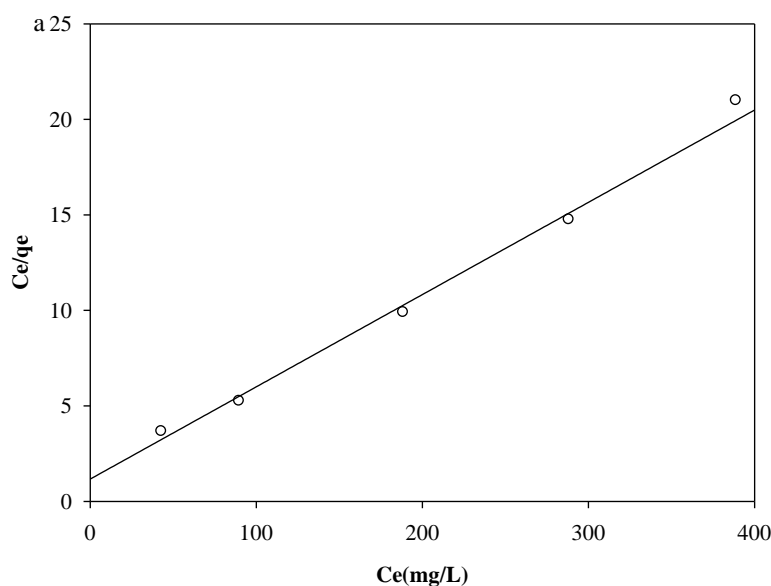
En portant  $(C_e/q_e)$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $(C_e)$ , on obtient une droite de pente  $(1/q_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/q_m b)$  Figure (IV.7).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par le facteur de séparation  $(R_L)$ , est une constante sans dimension [38].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Selon la valeur de  $R_L$ , on distingue les différents cas suivants :

- $0 < R_L < 1$ : l'adsorption est favorable;
- $R_L > 1$ : l'adsorption défavorable;
- $R_L = 1$  : l'adsorption est linéaire;
- $R_L = 0$ : l'adsorption est irréversible.



**Figure (5.1.1):** Linéarisation d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD.

### 5.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich correspond à une équation empirique utilisée pour décrire l'adsorption sur les surfaces énergétiquement hétérogènes avec possibilité de formation de multicouches.

La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée par la relation suivante [39].

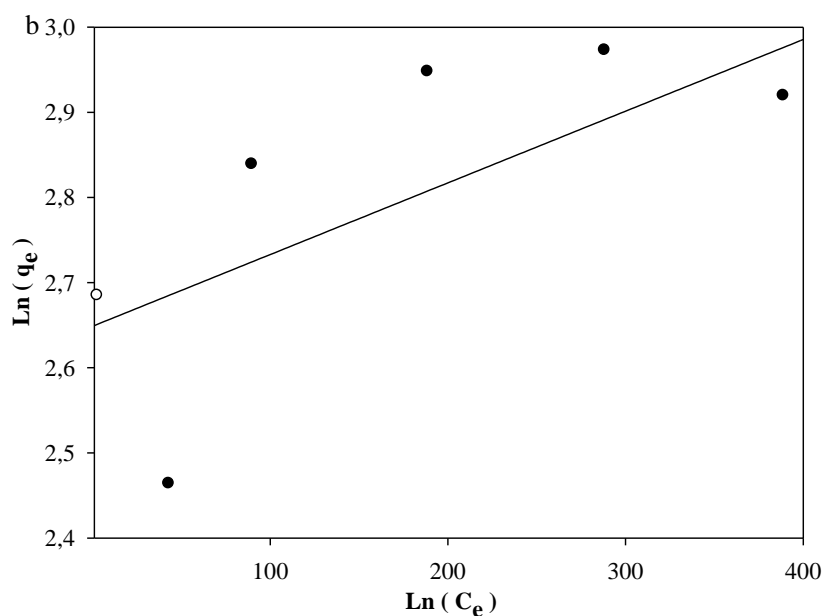
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

- $K_F$  : Constante de Freundlich en  $((\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^n)$
- $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- $C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).
- $(1/n)$ : Décrit le facteur d'hétérogénéité.

On porte  $\ln(q_e)$  en fonction du  $\ln(C_e)$ , on obtient la pente  $(1/n)$  et l'ordonnée à l'origine ( $\ln K_F$ ) (Figure (IV.8)).

La valeur de  $(1/n)$  donne une idée concernant l'hétérogénéité de surface, l'intensité d'adsorption et la favorabilité de l'adsorption [38].



**Figure (5.1.2):** Linéarisation d'isotherme de de Freundlich (b) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD.

Selon le tableau (5.1.2), la capacité maximale ( $q_{\max}$ ) de fixation du BM sur EPD est 20,70 (mg/g). On remarque aussi une meilleure applicabilité du modèle de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé ( $R^2=0.994$ ) par rapport au modèle de Freundlich ( $R^2=0.527$ ), ce qui décrit une adsorption ayant lieu sur des sites homogènes, indiquant la possibilité d'adsorption monocouche, et qui s'explique aussi que tous les sites de surface ont la même réactivité. D'autre part, la valeur de  $R_L$  est entre 0 et 1 qui indique que l'adsorption est favorable sur EPD.

**Tableau (II.5.1):** Paramètres d'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM sur EPD.

Adsorbent	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (L/g)	1/n	$R^2$
<b>EPD</b>	20.70	0.041	0.326	0.994	14.13	0.0008	0.527

## Conclusion générale et perspectives

Cette étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les épillets de palmier dattier (EPD) sous forme de poudre a permis de confirmer l'importance de certains paramètres expérimentaux à savoir, le temps de contact, le pH de la solution à traiter, la dose de l'adsorbant (EPD).

- L'augmentation du pH favorise l'adsorption du BM. Alors que, l'augmentation de la dose d'adsorbant (EPD) défavorise l'adsorption du BM.
- Les modèles de LANGMUIR et de FREUNDLICH sous leurs formes linéarisées ont été utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption du BM sur EPD. Le modèle de LANGMUIR convient parfaitement pour représenter les isothermes expérimentales d'adsorption du BM sur EPD, comme indiquant la valeur élevée du coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,99$ ) qui signifie une adsorption monocouche.
- La valeur de  $R_L$  ( $0 < R_L = 0,326 < 1$ ) présente une adsorption favorable du bleu de méthylène sur EPD, une capacité d'adsorption maximale de 20.70 mg/g à l'équilibre a été atteinte.
- Le déchet agricole (Epillets de palmier dattier) produit après la récolte des dattes, peut être utilisé comme adsorbant à faible coût remplaçant les matériaux commerciaux existants pour l'élimination du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses synthétiques.

Sur le plan des perspectives, il serait intéressant:

- de travailler sur d'autres micropolluants (métaux lourds).
- de caractériser l'adsorbant par IR, MEB, DRX, ....etc.
- de préparer un charbon actif issu des épillets de palmier dattier.

## Références bibliographiques

- [1] F.W. Owa. (2014) Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. International Letters of Natural Sciences, 8, 1-6.
- [2] M. Z. Belhadj. (2017). Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda .Thèse de doctorat. Université Mohamed khider Biskra.
- [3] MG. Miquel. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé - rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. France.
- [4] O. Khelifi, I. Mehrez, Younsi M., M. Nacef, A. M. Affoune. (2018). Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue. Larhyss Journal, 36, 145-156.
- [5] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, Vol 131. Nantes. Culture et technique. p.2198-2203.
- [6] M. Khalfaoui. (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine. Algérie.
- [7] H. Karlsson, D. C.G. Muir, C.F. Teixiera, W. M. J Strachan, R. E. Hecky, J. Iwita, H.A.Bootsma, N. P. Grift, K. A. Kidd, B. Rosenberg. (2000). Persistent chlorinated pesticides in air, water and precipitation from the Lake Malawi area, Southern Africa. Environ. Sci. Technol. 34:4490-4495.
- [8] A. MIZI. Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar. ANNABA. 2006.
- [9] A. Lounnas. (2009). Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station Hamadi Kroma de Skikda. Mémoire de Magister, Université de Skikda. Algérie.
- [10] M. Djebbar. (2014). Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat en-sciences. Université d'Oran. Algérie.
- [11] S. Chetioui. (2010). Structures et propriétés physico chimiques de substances colorantes de synthèse. Mémoire de Magister. Université Mentouri de Constantine.

- [12] N. NADJI ( 2018). Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson Application en catalyse chimique. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba .
- [13] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, M. P. Evstigneev. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A* 64, 693–697.
- [14] O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili, (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B*, pp. 57-62
- [15] Y. Miyah, M. Idrissi, F, Zerrouq. (2015). Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite)[Study and Modeling Of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]. *J. Mater. Environ. Sci*, 6, 699 -712.
- [16] B. Mebarki. (2017). Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire. Thèse de doctorat. Université de Constantine.
- [17] S. Sreeremya. (2017). Adsorption - Review. *International Journal of Advance Research and Development*. Vol 2, N°.2, p1-4.
- [18] B. Y. Park. (2000). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*. Vol 36, pp. 350-355.
- [19] N. Sedira. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de Noyaux de dattes. Thèse de Doctorat. University of Souk Ahras. Algeria.
- [20] G. Coudere. (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et Poreux. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel.
- [21] N. Irving Sax; Richard J. Lewis Sr. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary: 11th Edition*. ISBN 13: 9780442280970.
- [22] I. Salam, T. J. Bandoz. (2005). Role of chemistry in adsorption of phenol on activated carbon. *Journal of colloid*. 264(2): 307-12.
- [23] B. Bendou. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture.
- Mémoire de Magister, université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie.
- [24] N. NAIT MERZOUG. (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique,

option traitement des eaux et environnement. Université de SOUK AHRAS. pp: 50.

- [25] Giles, C., Smith, D. and Huitson, A. (1974) A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- [26] A. Belayachi. (2016). Elimination d'un colorant anionique par adsorption, Electro-coagulant, Fenton. Thèse de Doctorat. Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem. Algérie.
- [27] H. Aksas. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [28] Atheba Grah Patrick, Allou N'guadi Blaise, Dongui Bini Kouamé, Kra Drissa Ouattara, Gbassi K. Gildas, Trokourey Albert. (2015). Adsorption du butylparabène sur du charbon activé à base des coques de coco provenant de Cote d'ivoire, *International Journal of Innovation and Scientific Research*. Vol.13
- [29] V. P. Dinh, H. M. Le, V. D. Nguyen, V. A. Dao, N. Q. Hung, L. A. Tuyen, S. Lee, J. Yi. (2019). Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium (III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC Adv.* 9, 25847-25860.
- [30] M. Ahmad, K. Megat, S. Zubaidah, M. Jamaludin, and K. Khalid, "Methylene Blue Adsorption on Aloe vera Rind Powder: Kinetics, Isotherm and Mechanisms," 2018.
- [31] M. Z. Bin Mukhlis, M. C. Bhoumick, and S. Paul, "Papaya ( *Carica papaya* L . ) Leaf Powder: Novel Adsorbent for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution," 2012, doi: 10.1007/s11270-012-1249-7.
- [32] J. J. Salazar-rabago, R. Leyva-ramos, J. Rivera-utrilla, R. Ocampo-perez, and F. J. Cerino-cordova, "Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine ( *Pinus durangensis* ) sawdust: Effect of operating conditions," *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 32–40, 2017, doi: 10.1016/j.serj.2016.11.009.
- [33] R. Lafi, I. Montasser, and A. Hafiane, "Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 160–181, 2019, doi: 10.1177/0263617418819227.
- [34] W. M. Alghamdi and I. El Mannoubi, "Investigation of Seeds and Peels of *Citrullus colocynthis* as Efficient Natural Adsorbent for Methylene Blue Dye," pp. 1–19, 2021.

- [35] A. H. Jawad *et al.*, “Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation : kinetic , equilibrium and thermodynamic studies,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 3994, p. 0, 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1144534.
- [36] M. C. Shih, “Kinetics of the batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto rice husk: Effect of acid-modified process and dye concentration,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 37, no. 1–3, pp. 200–214, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.661273.
- [37] M. Kılıç and A. S. K. Janabi, “Investigation of Dyes Adsorption with Activated Carbon Obtained from *Cordia myxa*,” *Bilge Int. J. Sci. Technol. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 87–104, 2017.
- [38] M. Sathishkumar, A. R. Binupriya, K. Swaminathan, J. G. Choi, and S. E. Yun, “Arsenite sorption in liquid-phase by *Aspergillus fumigatus*: Adsorption rates and isotherm studies,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 24, no. 9, pp. 1813–1822, 2008, doi: 10.1007/s11274-008-9675-9.
- [39] Y. Yildirim, H. Yilmaz, G. Ak, and S. H. Sanlier, “New copolymer of acrylamide with allyl methacrylate and its capacity for the removal of azo dyes,” *Polimeros*, vol. 25, no. 2, pp. 137–145, 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1615.

## الملخص:

البقايا الزراعية كمواد منخفضة التكلفة فعالة في معالجة المياه ولديها قدرة كبيرة على إزالة بعض الملوثات الكيميائية من المياه. استهدفت هذه الدراسة استخدام سنبيلات نخيل التمر على شكل مسحوق كمادة مازة باعتبارها مادة طبيعية فعالة لإزالة صبغ أزرق الميثيلين (MB) في محلول مائي. تم دراسة العوامل المؤثرة على سعة الامتزاز في نظام الدفعات كتأثير تركيز المادة المازة، الاس الهيدروجيني، تأثير الوقت بالإضافة الى تأثير تركيز المادة الممتزة (MB). تم نمذجة بيانات التوازن بإستعمال نموذج لنجمير و نموذج فرنديتش حيث اظهرت النتائج ملائمة نموذج لنجمير لوصف بيانات التوازن مقارنة بنموذج فرنديتش، بلغت سعة الامتزاز الاعظمية 20,70 مغ/غ. كشفت الدراسة الحركية أن امتزاز أزرق الميثيلين على مسحوق سنبيلات نخيل التمر يتبع النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية بمعامل تصحيح (  $R^2=0,99$  ). بناء على ما تم الحصول عليه من نتائج ، يمكن استخدام سنبيلات نخيل التمر على شكل مسحوق كمادة مازة طبيعية فعالة، واعدة لإزالة الاصباغ الموجبة من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، أزرق الميثيلين، ايزوثرم، سنبيلات نخيل التمر.

## Résumé:

Les résidus agricoles en tant que matériau peu coûteux et efficaces ont un grand potentiel pour éliminer certains polluants chimiques de l'eau. Cette étude vise à utiliser les épillets de palmier dattier comme adsorbant naturel sous forme de poudre pour éliminer le colorant bleu de méthylène (MB) d'une solution aqueuse. Les facteurs affectant la capacité d'adsorption du MB dans le système batch ont été étudiés, tels que l'effet du temps de contact, du pH, de la dose d'adsorbant et l'effet de la concentration de MB. Les données d'équilibre ont été modélisées à l'aide du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich, les résultats obtenus ont montré une bonne applicabilité du modèle de Langmuir pour décrire les données d'équilibre par rapport au modèle de Freundlich, la capacité d'adsorption maximale était de 20,70 mg/g. L'étude cinétique de l'adsorption du MB a également révélé que l'adsorption de MB sur la poudre d'épillets de palmier dattier suit le modèle de pseudo-second ordre avec un coefficient de correction ( $R^2 = 0,99$ ). Selon les résultats obtenus, les épillets de palmier dattier sous forme de poudre peuvent être utilisés comme adsorbant naturel efficace promettant d'éliminer les colorants cationiques des solutions aqueuses.

**Mots-clés:** Adsorption, bleu de méthylène, Isotherme, épillets de palmier dattier.

## Abstract:

Agricultural residues as a low cost and effective material have great potential to remove certain chemical water pollutants. This study aims to use date palm spikelets as a natural adsorbent in powder form to remove methylene blue (MB) dye from aqueous solution. The factors affecting the adsorption capacity of MB in the batch system were studied, such as the effect of contact time, pH, adsorbent dose, and the effect of MB concentration. The equilibrium data were modeled using the Langmuir model and the Freundlich model, the obtained results showed good applicability of Langmuir model to describe the equilibrium data compared to the Freundlich model, the maximum adsorption capacity was 20.70 mg/g. Kinetic studies also revealed that the adsorption of MB on date palm spikelet powder follows the pseudo-second-order model with a correction coefficient ( $R^2 = 0.99$ ). Based on the results obtained, date palm spikelets in powder form can be used as an effective natural adsorbent promising to remove cationic dyes from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, methylene blue, Isotherm, date palm spikelets.