



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 : HADEF Jassir

AOUIFFAT Salaheddine

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Sciences et génie de l'environnement

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Elimination par adsorption d'un colorant
cationique (Bleu de méthylène) par des résidus
de l'agriculture (EPD)**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
MECHRAOUI Omar	MCA	Président
MERIGUI Khaled	MAA	Examineur
TOUNSI Aissa	MCA	Rapporteur

Promotion : Juin 2024

Dédicace

Je dédie ce travail
A mes très chers parents
A mes chers frères
A toute ma famille.
A tous mes amis (es)

SALAH

Dédicace

Avant toute chose je remercie ALLAH Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail fruit de mes années de dur labeur.

Je dédie ce travail à :

Mes parents

Mes frères et sœurs chacun par son nom

Toute ma famille

Toutes mes amies.

Jassir

Remerciements

Tout d'abord, nous voulons remercier Allah tout puissant pour nous donner le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

En tout premier lieu, nous voudrions remercier notre encadreur Monsieur : **TOUNSI Aissa** pour son aide et leur conseil concernant les missions évoquées dans ce mémoire, qu'il nous a accompagnés pendant les étapes de préparation.

Je remercie également les membres de jury, M. **MECHRAOUI Omar**, et **MERIGUI Khaled** pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à lire et à juger le travail.

Finalement, je remercie toutes les personnes que je n'ai pas pu citer leurs noms ici, et qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Sommaire

SOMMAIRE

Liste des abréviations	i
Listes des tableaux et des figures	ii
Introduction générale	01

CHAPITRE (I) Généralités sur l'adsorption et les eaux colorées

I.1. Eaux usées	02
I.2 Origine des eaux usées	02
I.2.1. Eaux usées domestiques	02
I.2.2. Eaux usées industrielles	02
I.2.3. Eaux usées agricoles	02
I.2.4. Eaux usées pluviales	03
I.3. Types des pollutions	03
I.4. Traitement des eaux	04
I.4.1. Prétraitement (physique)	04
I.4.2. Traitement primaire (physico-chimique)	04
I.4.3. Traitement primaire (physico-chimique)	04
I.4.4. Traitement secondaire (biologique)	05
I.4.5. Traitements complémentaires (ou tertiaires)	05
I.5. Les colorants	05
I.5.1. Origine des colorants	05
I.5.2. Composition chimique des colorants	06
I.5.3. Types des colorants	06
I.6. Adsorption	06
I.6.1. Types d'adsorption	07
I.6.1.1. Adsorption physique	07
I.6.1.2. Adsorption chimique	07
I.6.2. Paramètres influençant l'adsorption	07
I.6.3. Classification d'adsorption	07

CHAPITRE (II) Matériels ET Méthodes

II.1. Introduction	09
II.2. Matériels et méthodes	09
II.2.1. Matériels et appareillages	09
II.2.2. Produits Utilisés	10

SOMMAIRE

II.2.2.1. Adsorbat (Bleu de méthylène)	10
II.2.2.2. Toxicité du bleu de méthylène	11
II.2.2.3. Domaines d'application du bleu de méthylène	12
II.3. Protocole expérimental	12
II.3.1. Préparation de la solution de BM	12
II.3.2. Préparation de l'adsorbant	13
II.3.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	13
II.3.3.1. La loi de Beer-Lambert	14
II.3.3.2. Détermination du λ_{\max}	14
II.3.4. Courbe d'étalonnage	14
II.3. Etude d'adsorption	16
II.3.1 Essais d'adsorption	16
II.3.1.1. Effet de la masse de l'adsorbant	16
II.3.1.2. Effet du pH de la solution	16
II.3.1.3. Effet du temps de contact	16
II.4. Les isothermes d'adsorption	16

CHAPITRE (III) Résultats et Discussions

III.1. Introduction	18
III.2. Essais d'adsorption	18
III.2.1. Effet de la masse d'adsorbant	18
III.2.2. Effet du pH	19
III.2.3. Effet du temps de contact	19
III.2.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption du BM sur EPD	20
III.3. Etude des isothermes d'adsorption du BM sur EPD	23
III.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	24
III.3.1.1. Isotherme de Langmuir	24
III.3.1.2. Isotherme de Freundlich	25
Conclusion générale et perspectives	28
Références bibliographiques	29
Résumé	32

Liste des abréviations

EPD : Epillets de palmier dattier

BM : Bleu de méthylène.

C₀ : Concentration initiale du soluté (mg/L).

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

C_t : Concentration résiduelle du soluté à l'instant t.

K₁ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

K₂ : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre.

K_L : Constantes de Langmuir.

K_F : Constante de Freundlich.

m : Masse de l'adsorbant en grammes.

V : volume de la solution (L).

q_e: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_{max}: Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

q_t: Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t (mg/g).

C₁ : Concentration de la solution mère (mg/L).

C₂ : Concentration à préparer (mg/L).

V₁ : Volume à prélever de la solution mère.

V₂ : Volume de la solution à préparer.

t : Temps de contact (min).

M : Masse molaire (g/mol).

PPO : pseudo-premier ordre.

PSO : pseudo-second ordre.

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène	11
Tableau III.1 : Valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM	23
Tableau III.2 : Paramètres d'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM	27

Liste des figures

Figure I.1 : Les quatre types d'isothermes	08
Figure II.1 : UV-visible	09
Figure II.2 : pH-mètre	09
Figure II.3 : Agitateur magnétique	10
Figure II.4 : Structure et différentes résonances du bleu de méthylène	11
Figure II.5 : Solution mère du bleu de méthylène	12
Figure II.6 : Épillets de palmier dattier (EPD) et sa poudre	13
Figure II.7 : Solutions étalons de BM	15
Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de BM	15
Figure II.9 : Schéma simplifié de la procédure d'adsorption en système batch	17
Figure III.1 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM	18
Figure III.2 : Effet du pH sur l'adsorption du BM	19
Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM	20
Figure III.4 : Application du modèle de pseudo-premier-ordre sur l'adsorption du BM	22
Figure III.5 : Application du modèle de pseudo-second ordre sur l'adsorption du BM	22
Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur EPD	24
Figure III.7 : Linéarisations des isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du BM sur EPD	26
Figure III.8 : Linéarisations des isothermes d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du BM sur EPD	26

Introduction générale

L'eau est la source de la vie sur Terre [1], est utilisée pour des usages domestiques, industriels ou agricoles qui requièrent tous en abondance une eau de qualité. Mais au cours de ses diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet au milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins fortement pollués peut engendrer à court ou à long terme des conséquences graves, tant pour la santé et l'environnement [2].

Pour cela, plusieurs procédés performants sont employés pour la dépollution des eaux [3]. Ces procédés sont des techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres comme l'adsorption, L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées [4].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [5]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [6].

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car il s'agit de la technique la plus favorable pour l'élimination des colorants, car elle est considérée comme un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse ou liquide.

Afin de contribuer à lutter contre les risques de pollution de l'eau, nous nous sommes fixés pour objectif d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène par les épillets de palmier dattier sous forme de poudre traitée chimiquement par l'acide sulfurique.

Notre travail est partagé en quatre chapitres essentiels :

- Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la Généralités sur l'adsorption et les eaux colorées.
- Le second chapitre est consacré essentiellement au matériels et méthodes.
- Le troisième chapitre traite les résultats et discussions.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I:

Généralités sur l'adsorption et les eaux colorées

I.1. Eaux usées :

Selon REJSEK (2002), les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles). Les eaux usées sont théoriquement composées de 99% d'eau et de 1% de matières en suspension colloïdales et dissoutes. Bien que la composition exacte des eaux usées varie naturellement entre différentes sources et au fil du temps [7-8].

I.2 Origine des eaux usées :

On peut classer les eaux usées selon leurs utilisations, et on distingue quatre familles principales pour la source des eaux usées sont ;

I.2.1. Eaux usées domestiques :

Les eaux usées domestiques sont composées des eaux de vannes, eaux utilisées pour les toilettes, et des eaux grises, ou eau domestique, qui proviennent de douches, rejets des appareils électroménager (lave-linge, lave-vaisselle). Ces eaux contiennent essentiellement des matières organiques et azotées et quelques produits chimiques ménagers tels que les lessives. Les déchets présents dans ces eaux sont des matières organiques dégradables et des matières minérales [7].

I.2.2. Eaux usées industrielles :

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales. Ces eaux ont une grande variété et peuvent être toxiques pour la vie aquatique, ou pour l'homme [7].

I.2.3. Eaux usées agricoles :

Les eaux usées des établissements agricoles concernent toutes les eaux impropres à la consommation ayant fait l'objet d'une utilisation ou ayant subi une transformation, et qui proviennent directement ou indirectement de leurs activités. Dans le cas d'un établissement d'élevage ces eaux comprennent :

- Les eaux de lavage du matériel de traite et du réservoir à lait ;
- Les eaux de lavage du pis (vache, chèvre, brebis) ;
- Les eaux d'évier ;
- Les eaux utilisées lors du nettoyage des planchers, des installations, des instruments et des camions de transport [9].

I.2.4. 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 toute sortes de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des déchets végétaux, etc... et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents...etc [7].

I.3. Types des pollutions :

Il existe différents types de pollution de l'eau et nous pouvons classer ces pollutions selon les caractéristiques.

- **Chimiques :**
 - Hydrocarbures
 - Acide, bases
 - Toxiques (pesticides, métaux lourds...)
- **Physique :**
 - Pollution thermique (rejets d'eau chaude)
 - Eutrophisation (cas des cours d'eau couvert)
- **Organique :**
 - Effluents domestiques, agro-alimentaire [10].

I.4. Traitement des eaux :

I.4.1. Prétraitement (physique) :

Le prétraitement physique permet d'éliminer les plus gros déchets solides et les matières insolubles. D'abord, lors du dégrillage, les eaux usées passent à travers une grille qui retient les gros déchets flottants. Ensuite, le dessablage permet de retirer le sable et le gravier de l'eau par sédimentation dans un bassin. Finalement, les huiles et les graisses produisent une mousse en surface de l'eau qui sera enlevée à l'aide d'un racloir lors de l'étape du déshuilage [11].

I.4.2. Traitement primaire (physico-chimique) :

Les eaux subissent ensuite un traitement physico-chimique, aussi nommé traitement primaire. Il consiste en une décantation qui permet d'éliminer une partie des matières en suspension dans l'eau. L'ajout de certaines substances chimiques facilite la décantation en formant des petits flocons de matière. Ceux-ci se retrouvent alors au fond du bassin où ils forment un lit de boues primaires. On peut alors les retirer de l'eau et les recycler [11].

I.4.3. Traitement primaire (physico-chimique) :

Les eaux subissent ensuite un traitement physico-chimique, aussi nommé traitement primaire. Il consiste en une décantation qui permet d'éliminer une partie des matières en suspension dans l'eau. L'ajout de certaines substances chimiques facilite la décantation en formant des petits flocons de matière. Ceux-ci se retrouvent alors au fond du bassin où ils forment un lit de boues primaires. On peut alors les retirer de l'eau et les recycler [11].

I.4.4. Traitement secondaire (biologique) :

La matière organique dissoute restante subira un traitement biologique, aussi appelé traitement secondaire. On injecte d'abord de l'air dans des bassins d'aération afin que le dioxygène favorise la croissance des micro-organismes. Ceux-ci décomposent alors une partie de la matière organique en dioxyde de carbone et en eau. Ensuite, des bactéries décomposent l'excédent de matière organique lors de la filtration biologique. Par décantation, les matières solides se déposent au fond du bassin et forment des boues secondaires qui seront aussi traitées comme l'étaient les boues primaires. Au cours de cette étape du traitement des eaux usées, 75% à 95% de la matière organique est éliminé. À la suite de cette étape, les eaux sont assez propres pour être retournées dans les cours d'eau, mais elles peuvent aussi subir des traitements complémentaires [11].

I.4.5. Traitements complémentaires (ou tertiaires) :

On ajoute des traitements complémentaires aux traitements de base lorsque les eaux usées doivent être rejetées dans des écosystèmes fragiles. Parmi ces traitements supplémentaires, la désinfection permet d'éliminer les micro-organismes pathogènes par l'ajout de chlore ou d'ozone ou par l'action de rayons ultraviolets. La déphosphatation, quant à elle, permet de précipiter les phosphates en excès dans l'eau en y ajoutant de la chaux ou du chlorure de fer. Finalement, une filtration sur un lit de sable et de charbon de bois activé permet d'éliminer divers contaminants chimiques [11].

I.5. Les colorants :

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments (en tant qu'additifs alimentaires), les matières plastiques [12].

I.5.1. Origine des colorants :

Les colorants sont présents chez différentes espèces végétales et animales, il est donc possible de les isoler en employant les méthodes d'extraction usuelles (en particulier l'extraction par solvant). La plupart des colorants organiques étant naturels on peut aussi les obtenir par synthèse chimique et cette dernière méthode permet aussi de produire des colorants artificiel (inexistant dans la nature) [12].

I.5.2. Composition chimique des colorants :

L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H [13].

I.5.1. Types des colorants :

Il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques :

▪ **Colorants naturels :**

Les colorants naturels sont extraits des plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits etc.) et même dans les corps d'animaux. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [14].

▪ **Colorants synthétiques :**

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [14].

▪ **Toxicité des colorants :**

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain et à l'environnement par :

- Action de vent (poussière en été).
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques.
- La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).
- L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoquant ainsi des cancers [14].

I.6. Adsorption :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La

surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [14].

I.6.1. Types d'adsorption :

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption » [13].

I.6.2. Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique, l'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [14].

I.6.2. Adsorption chimique :

Dite chimisorption, est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées [11].

I.6.3. Paramètres influençant l'adsorption :

Les paramètres qui affectent l'adsorption sont [12] :

- La concentration initiale de l'adsorbat ;
- La quantité d'adsorbant ;
- La concentration de l'adsorbant ;
- La granulométrie de l'adsorbant ;
- Le pH ;
- La force ionique ;
- La température.

I.6.4. Classification d'adsorption :

• Les isothermes de classe S : Les isothermes présentent une cavité tournée vers le haut. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est inférieure à celle entre le solvant et le soluté. C'est la présence des molécules déjà

adsorbées qui favorise l'adsorption. Les molécules adsorbées attirent d'autres molécules, par les forces de Van Der Waals, et se tassent les unes contre les autres [13].

• Les isothermes de classe L : Les isothermes de cette classe présentent une cavité tournée vers le bas, qui indique que plus l'adsorption est importante plus le nombre des sites libres diminue. Ces isothermes sont obtenues quand la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est supérieure à celle entre le solvant et le soluté [13].

• Les isothermes de classe H : Les isothermes présentent une partie presque verticale. À basse concentration de soluté dans le solvant, une quantité importante du soluté est adsorbée. Ce type d'adsorption est obtenu lorsque le soluté possède une grande affinité avec l'adsorbant [13].

• Les isothermes de classe C : Les isothermes montrent une courbe linéaire qui décrit une répartition égale entre la solution et l'adsorbant. La saturation de l'adsorbant n'est alors jamais atteinte [13].

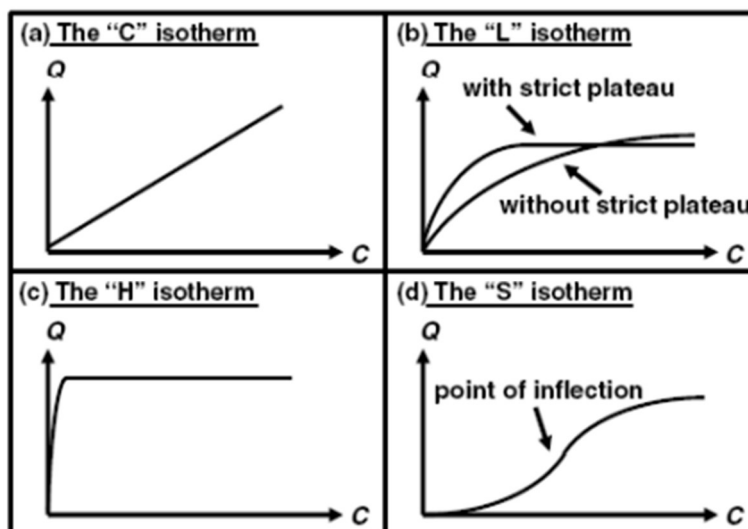


Figure I.1 : Les quatre types d'isothermes

- La forme H, dite de « haute affinité » ;
- La forme L, dite de « Langmuir » ;
- La forme C, dite de « partition constante » ;
- La forme S, dite « sigmoïdale » [13].

Chapitre II:

Matériels et méthodes

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons le matériel, les appareillages, les réactifs utilisés, le protocole expérimental suivi pour préparer l'adsorbant ainsi que les conditions expérimentales qui doivent être appliquées afin d'étudier les différents facteurs qui jouent un rôle majeur dans l'adsorption du bleu de méthylène sur notre adsorbant.

II.2. Matériel et méthodes :

II.2.1. Matériels et appareillages :

- Bêchers (200 - 250 ml).
- Fioles jaugée (50, 100 et 1000 ml).
- Éprouvettes graduée (50-100ml).
- Barreaux magnétiques
- Spectrophotomètre UV-Visible
- pH-mètre.
- Agitateur magnétique



Figure II.1 : UV-visible



Figure II.2 : pH-mètre



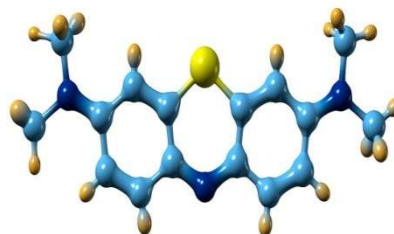
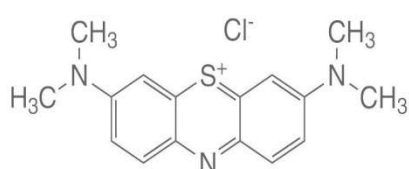
Figure II.3 : Agitateur magnétique

II.2.2. Produits Utilisés :

- Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$).
- Eau distillée.
- Hydroxyde de sodium NaOH 0.1M ($M = 40 \text{ g/mol}$, pureté : 98%).
- Acide sulfurique H_2SO_4 0.1M ($M = 98.08 \text{ g/mol}$, densité = 1.84, pureté = 99%).
- Acide Chlorhydrique HCl 0.1M.

II.2.2.1. Adsorbât (Bleu de méthylène) :

Le bleu de méthylène (MB) utilisé dans ce travail en tant que adsorbât a été synthétisé pour la première fois par Heinrich Caro en 1800, il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone, sa formule moléculaire est $C_{16}H_{18}N_3ClS$, Son nom selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) est [chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénothiazine chlorure de tétraméthylthionine], ayant un poids moléculaire de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, son pic d'absorption se situe à 667 nm. Il est très soluble dans l'eau et stable à la température ambiante. Les propriétés, sa Structure et les différentes résonances du bleu de méthylène sont présentés dans la Figure et le tableau suivant [15].



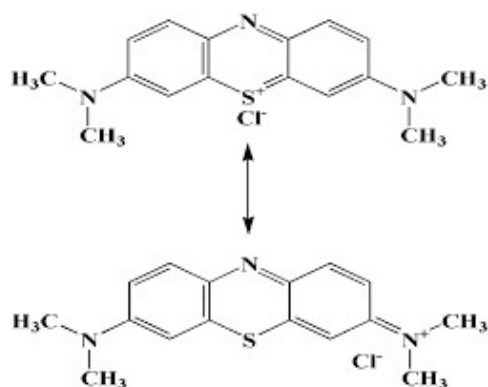
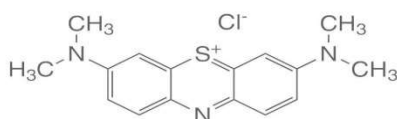


Figure II.4 : Structure et différentes résonances du bleu de méthylène [15]

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique du bleu de méthylène

Nom	Bleu de méthylène
Famille	Colorants Basiques
Nom Chimique	3,7-Bis(Dimethylamino)-Phenazathionium Chloride
Classe	diarylméthane - thianizinique ; colorant cationique
Formule Chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl

Structure



Etat physique	Solide
Colore index	Basic Blue 9
Masse molaire (g/mol)	319,85
Hydro solubilité	Soluble (à 20°C)
Point de fusion °C	180
pH	5,9

II.2.2.2. 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 qui ne doit pas dépasser 7 mg/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].

II.2.2.3. Domaines d'application du bleu de méthylène :

Les principaux domaines d'application du bleu de méthylène sont [15]:

- Teinture de la soie et de la laine (0,3 à 2% environ), des fibres cellulosiques ;
- Cuirs et peaux ;
- Coloration du papier ;
- Teintes à l'alcool ;
- Coloration de produits chimiques : acide sulfurique (jusqu'à 20 g/l), acide acétique (pur ou dilué), acide phosphorique, acide formique... ;
- Réactif de laboratoire et d'analyse médicale ;
- Coloration fugace de poudres destinées à la cuisson (le colorant disparaît à la chaleur);
- Produits phytosanitaires ;
- Aquariophilie : traitement de la maladie des points blancs des poissons (ichtyol), à raison de 0,5 à 2 mg/L d'eau maximum.

II.3. Protocole expérimental :

II.3.1. Préparation de la solution de BM :

La solution mère a été préparée en dissolvant 5,0 g de bleu de méthylène (BM) fourni par Sigma-Aldrich dans 1 L d'eau distillée utilisée comme solvant, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation pendant 1h. Les solutions d'essai ont été préparées en diluant la solution mère aux concentrations souhaitées. Le pH initial des solutions expérimentales a été ajusté en utilisant l'acide chlorhydrique HCl 0,1 M ou l'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M. La longueur d'onde maximale de ce colorant est de 667 nm.



Figure II.5 : Solution mère du bleu de méthylène

II.3.2. Préparation de l'adsorbant :

- Les déchets de palmiers (les régimes) ont été collectés de la wilaya de Laghouat, les épillets de palmier dattier (EPD) ont été lavés plusieurs fois à l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles et les poussières dues à leurs expositions à l'air libre, séchée pendant 24h, les épillets de palmier dattier ont été coupés en petits morceaux puis broyés à l'aide d'un broyeur électrique, la poudre obtenue a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever les matières organiques soluble et les matières flottantes présentes dans l'eau. La poudre par la suite est séchée à l'étuve à 60°C pendant 24h puis, tamisée à travers un certain nombre de tamis de différentes mailles, différentes classes de granulométrie ont été obtenus (Figure II.6). La granulométrie comprise entre 315-500 μ m a été retenue pour nos différents essais.



Figure II.6 : Épillets de palmier dattier (EPD) et sa poudre

II.3.3. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV - visible est une méthode très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [16]. Cette analyse est largement utilisée pour la caractérisation des colorants.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées [17].

La technique de spectrophotométrie est basée sur la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de

proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'adsorption [18].

II.3.3.1. La loi de Beer-Lambert :

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve [19].

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon.l.C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

I : Intensité du faisceau émergent.

I_0 : Intensité du faisceau incident.

C : Concentration massique du composé dosé (g/L).

ϵ : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

II.3.3.2. Détermination du λ_{max} :

Avant d'entamer les essais d'adsorption du BM, il est nécessaire de déterminer (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale en se basant sur la validité de la loi de Beer-Lambert pour la gamme de concentration étudiée. La longueur d'onde λ_{max} à laquelle l'absorbance du BM sera maximale est observée à 667 nm.

II.3.4. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant, pour cela on a préparé plusieurs solutions à partir de la solution mère selon l'équation simple de dilution suivante :

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

C_1 : Concentration de la solution mère (mg L^{-1}).

C_2 : Concentration à préparer (mg L^{-1}).

V_1 : Volume à prélever de la solution mère.

V_2 : Volume de la solution à préparer.



Figure II.7 : Solutions étalons de BM

En utilisant le spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde pour la solution colorée, on obtient la courbe d'étalonnage suivante :

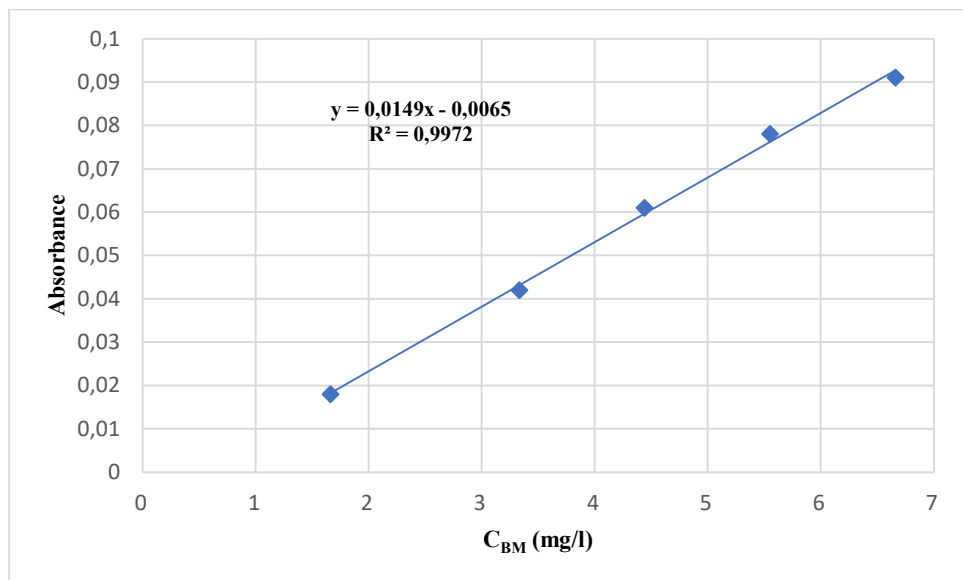


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de BM

II.3. Etude d'adsorption :

II.3.1. Essais d'adsorption :

Les tests d'adsorption ont été effectués en système batch, suivant le schéma donné par la figure (II.9), en mélangeant l'adsorbant (EPD) avec la solution à traiter du bleu de méthylène et avec un rapport solide-liquide (g/L) bien déterminé.

II.3.1.1. Effet de la masse de l'adsorbant :

On a mis en contact 20 ml de solution de BM à une concentration de 100 ppm avec différentes quantités de l'adsorbant allant de 0,2 à 1g, la pesée est faite à l'aide d'une balance électronique de précision. L'agitation est assurée pendant 90 min à une vitesse de 100 tr/min et à une température de 25°C. Les différents échantillons ont été recueillis et filtrés puis analysés par spectrophotomètre UV-Visible.

II.3.1.2. Effet du pH de la solution :

Dans cet essai, on doit répartir dans 4 béchers le volume de 100 ml à partir de la solution de BM avec une concentration de 100 ppm ensuite en ajoutant quelques gouttes soit de solution HCl (0.1N) ou NaOH (0.1N) pour avoir des solutions des valeurs de pH souhaitées de 2, 4, 6, 8 et 10. La lecture du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

Après avoir fixé le pH de chaque bécher, on ajoute 0,6g de l'adsorbant puis on les fait subir une agitation de 100 tr/min pendant une heure à une T= 25 °C.

II.3.1.3. Effet du temps de contact:

On mélange 0,6 g d'adsorbant avec 100 ml de BM (100 ppm) le pH de la solution a été ajusté à 6 et une température de 25°C; on laisse le mélange sous agitation pendant 120 min, Pendant la durée d'agitation continue de ce mélange, on prélève chaque fois un volume de 0,2 ml à des intervalles de temps différents (0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 70, 80, 90 minutes). Ces volumes prélevés sont dilués puis analysés par UV-Visible.

L'effet du temps de contact a été étudié dans la gamme de 5 à 120 min.

II.4. Les isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène de 50 à 500 ppm avec un rapport masse de l'adsorbant sur le volume de la solution de (0.2 g/100mL), pendant une durée de 24h. Le pH étant maintenu constant à 6 et à une température de 25°C durant toutes ses expériences.

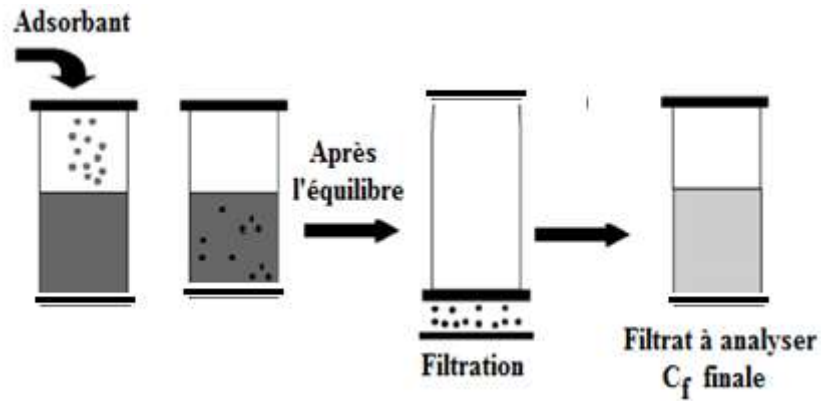


Figure II.9 : Schéma simplifié de la procédure d'adsorption en système batch

La concentration du bleu de méthylène dans la solution a été déterminée par spectrophotomètre UV-Visible à une la longueur d'onde λ_{\max} (nm)= 667. La quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (q_e) a été calculée par la relation suivante [20]:

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

Avec :

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

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

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

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

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

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les différents résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de divers paramètres influençant l'adsorption du BM sur l'adsorbant (EPD) à savoir la dose de l'adsorbant, le pH initial de la solution à traiter, le temps de contact, la concentration initiale du BM, ainsi que l'interprétation et l'application des modèles cinétiques et isothermes.

III.2. Essais d'adsorption :

III.2.1. Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM a été étudié avec le changement de quantité de (EPD) sous forme de poudre dans la gamme de 0.2 g à 1g en utilisant un volume de 100 ml de la solution de BM, le pH a été ajusté à 6 par l'ajout de 0,1 M de HCl. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe présentée par la figure (III.1) qui représente l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de BM.

La capacité d'adsorption diminuée de 44.65 à 06.15 mg/g proportionnellement avec l'augmentation de la quantité de la masse de l'adsorbant de (0,2 à 1g), cela peut être dû à l'augmentation de la surface spécifique (nombre de sites actifs) contre un nombre fixe d'adsorbat BM [21].

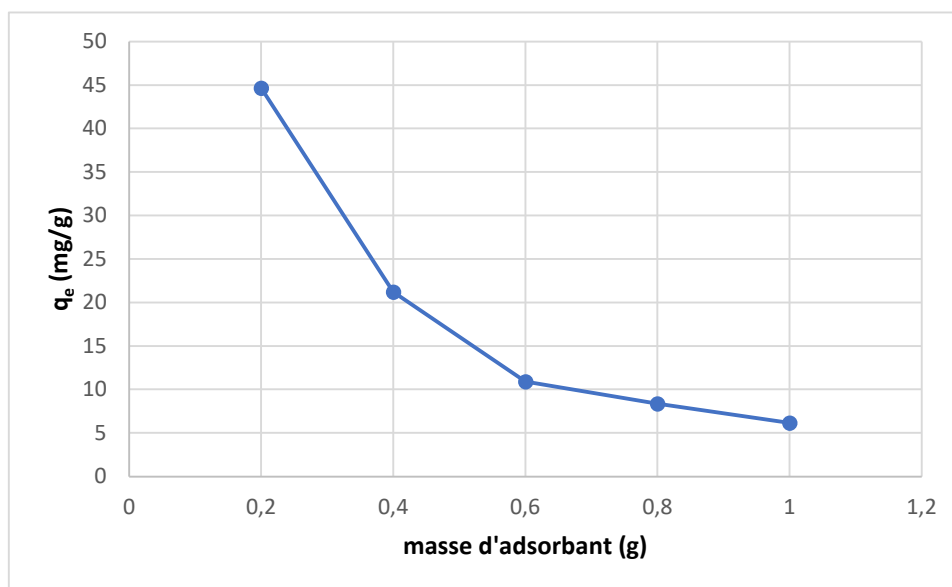


Figure III.1 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM

III.2.2. Effet du pH :

Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption, en général, il a un effet sur la quantité adsorbée, il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbât et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Comme la montre la Figure (III.2), à des valeurs de pH faibles, l'adsorption des molécules de bleu de méthylène était relativement faible ($7,66 \text{ mg g}^{-1}$) en raison de la compétition du colorant MB cationique avec les protons (H^+) présents en grande quantité en milieu acide, d'autre part, lorsque le pH passe au milieu basique, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène change de manière significative de $07,66$ à $19,75 \text{ mg g}^{-1}$, cela peut être attribué à la réduction de l'effet de (H^+), cela améliore l'attraction électrostatique entre les groupes fonctionnels sur le surface de l'adsorbant (EPD) et le colorant cationique BM pour des valeurs de pH plus élevées [22][23].

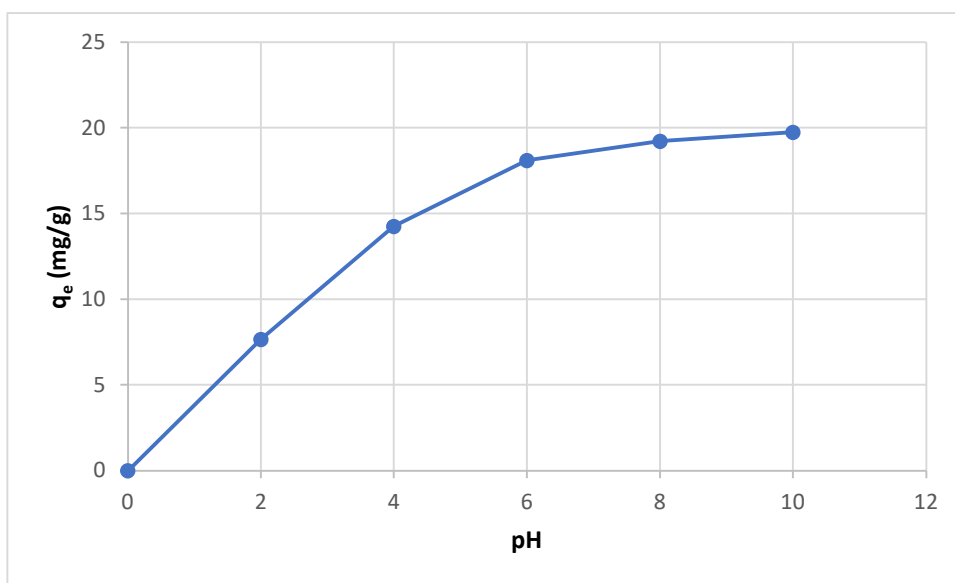


Figure III.2 : Effet du pH sur l'adsorption du BM

III.2.3. Effet du temps de contact :

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD, est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'agit du temps à partir duquel la concentration du soluté (BM) dans la solution ne varie plus. La Figure (III.3) présente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM, il est clair que la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur EPD

augmente avec l'augmentation du temps de contact et d'après l'allure de la courbe on remarque trois phases importantes du processus d'adsorption :

- Dans la première phase, la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène est rapide dans les 15 premières minutes ;
- Dans la deuxième phase, la vitesse de l'adsorption commence à ralentir ;
- Dans la troisième phase, l'équilibre est atteint après environ 80 min, enfin se stabiliser autour de 18 mg g⁻¹.

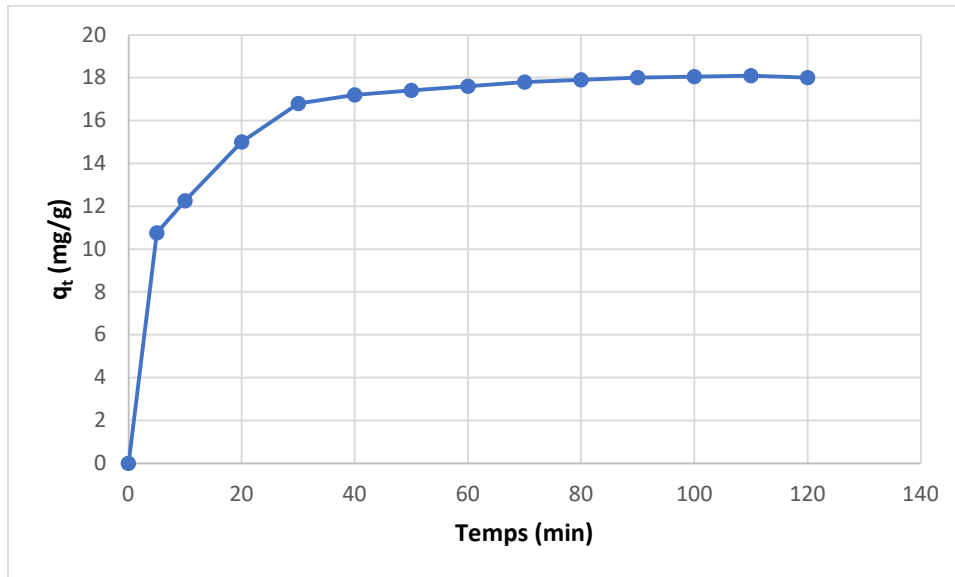


Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM

III.2.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption du BM sur EPD :

Cette étude nous a permis de déterminer l'ordre de cinétique de l'adsorption, le modèle qui décrit bien cette cinétique d'adsorption du BM sur EPD, le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre et de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption du BM.

Deux modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués à savoir le modèle du pseudo-premier ordre (PPO) et le modèle du pseudo-second ordre (PSO) [24].

- **Modèle cinétique pseudo-premier-ordre :**

Ce modèle a été proposé par S. Lagergren [25] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (III.1)$$

Où :

q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) à l'équilibre;

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t (mg/g);

k_1 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1});

t : Temps de contact (min).

Après intégration, on obtient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{III.2})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e et K_1 .

- **Modèle cinétique du pseudo-second ordre :**

Ho et Mc Kay [26] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre qui permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [23] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.3})$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III.4})$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la fonction de $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

Les résultats obtenus lors de cette étude, ont permis d'avoir les figures (III.4) et (III.5) qui représentent la cinétique d'adsorption de BM avec l'application des deux modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre avec les mêmes conditions.

Les coefficients de corrélation confirment l'applicabilité du modèle PSO ($R^2 = 0,9914$) aux données expérimentales d'adsorption du MB par EPD par rapport au PPO

($R^2 = 0,8678$).

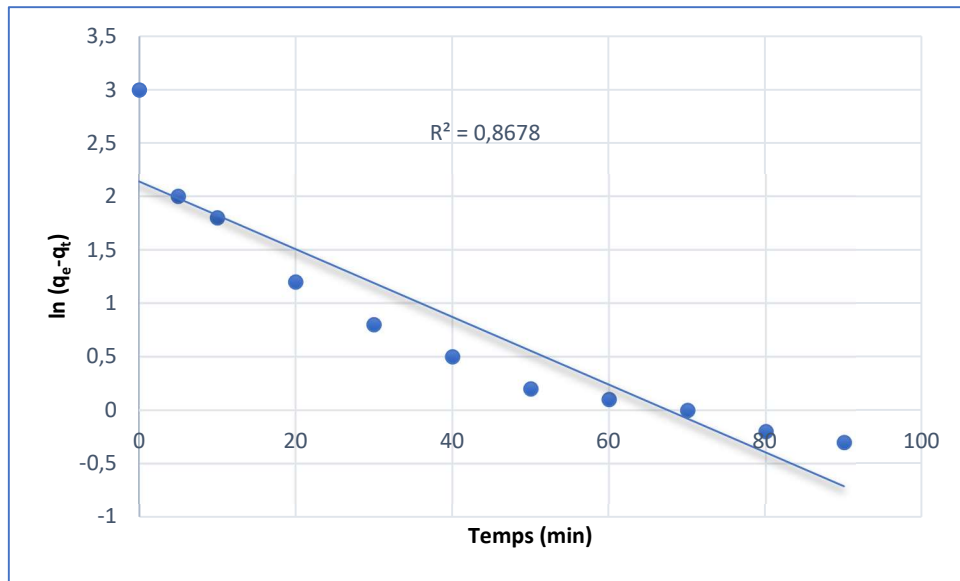


Figure III.4 : Application du modèle de pseudo-premier-ordre sur l'adsorption du BM

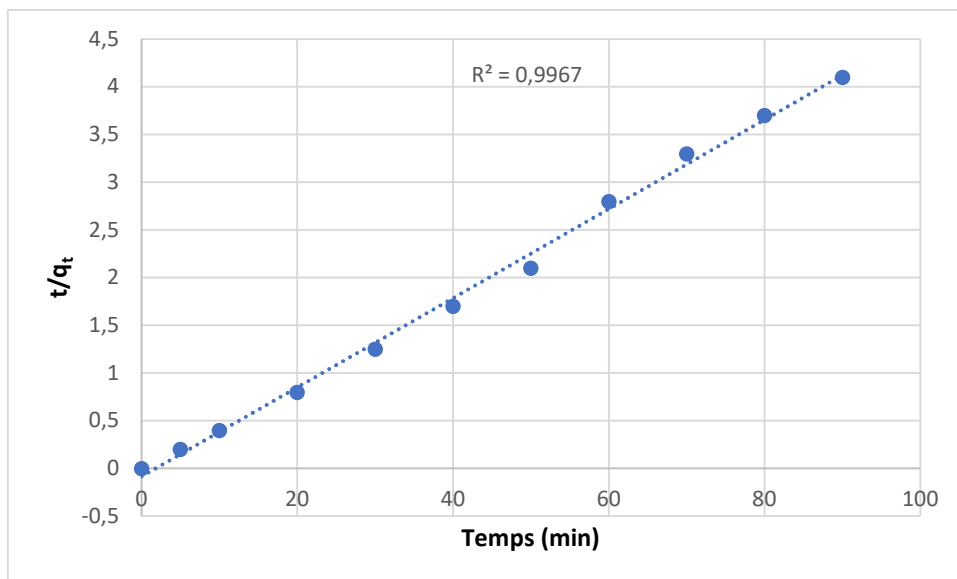


Figure III.5 : Application du modèle de pseudo-second ordre sur l'adsorption du BM

L'analyse de différentes courbes obtenues, figures (III.4) et (III.5) ont permis par la suite de calculer les différentes constantes cinétiques, les paramètres cinétiques d'adsorption du BM sont rassemblés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres cinétiques de tous les modèles cinétiques pour l'adsorption du BM

C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
100	10.25	0,0388	0.8678	20.32	0.018	0.9967

L'analyse de différentes courbes obtenues, figures (III.4) et (III.5) ont permis par la suite de calculer les différentes constantes cinétiques, les paramètres cinétiques d'adsorption du BM sont rassemblés dans le tableau (III.1).

On remarque que le coefficient de corrélation calculé du modèle de pseudo-premier ordre ($R^2 = 0.8678$) est inférieure à celui de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9967$). Ces résultats indiquent que le modèle de pseudo-second ordre est le mieux adapté pour décrire bien la cinétique de l'adsorption de BM sur cet adsorbant (EPD).

III.3. Etude des isothermes d'adsorption du BM sur les épillets de palmier dattier :

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat, il permet de déterminer le type d'adsorption (adsorption chimique ou adsorption physique) et la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) de l'adsorbant à l'équilibre.

Afin d'étudier l'isotherme d'adsorption on trace l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration résiduelle dans la phase aqueuse (C_e) à l'équilibre et pour différentes concentrations initiales du colorant (BM). Les résultats obtenus sont représentés par la Figure (III.6) ci-dessous.

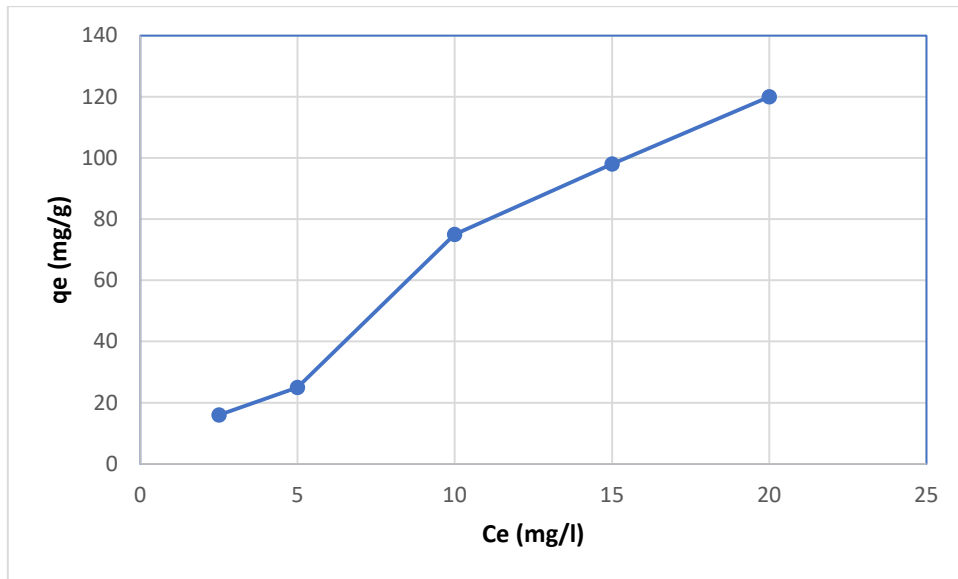


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur EPD

III.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Afin de choisir le meilleur modèle d'isotherme représentant les données expérimentales des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène BM à l'équilibre, deux modèles mathématiques ont été testés à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich sont présentés ci-dessous par les équations suivantes, respectivement [24][27].

III.3.1.1. Isotherme de Langmuir :

Les hypothèses émises par Langmuir pour établir sa relation sont les suivantes :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini sur l'adsorbant (adsorption localisée),
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre nous avons la relation suivante [27] :

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

Avec :

C_e : concentration du BM à l'équilibre dans la solution en (mg L^{-1}) ;

q_e : quantité du BM adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg g^{-1}) à l'équilibre;

q_m : quantité maximale du BM adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}) à l'équilibre;

K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L mg^{-1}).

La représentation de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e donne une droite.

Théoriquement, c'est une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m K_L}$.

III.3.1.2. Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide [28]. Elle s'exprime par :

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

La linéarisation de cette équation donne :

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

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par masse d'unité d'adsorbant (mg g^{-1}) ;

K_f : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale mg.g^{-1} (mg.L^{-1});

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1});

n : est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement.

Théoriquement, c'est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes linéaires Figures (III.7), (III.8)

Les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le tableau (III.2).

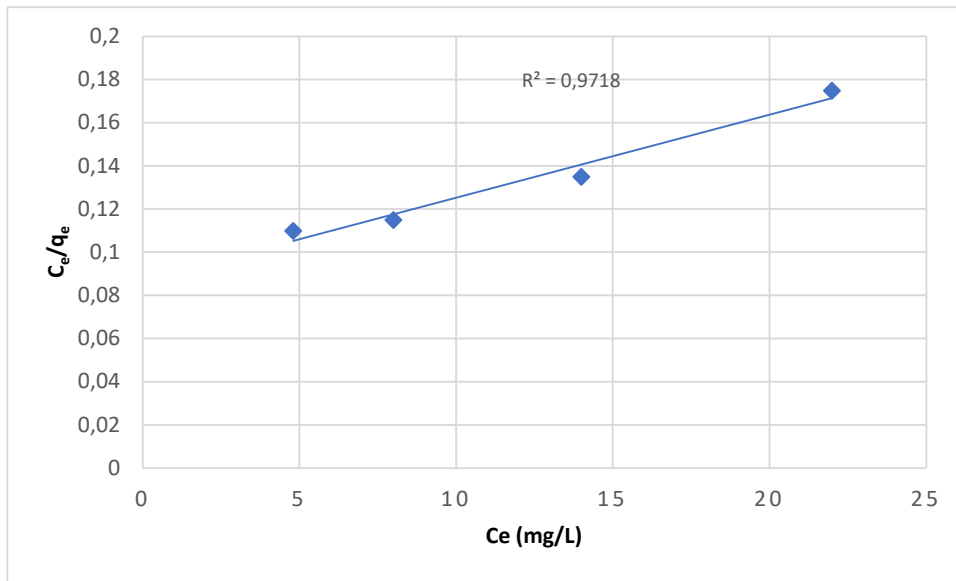


Figure III.7 : Linéarisations des isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du BM sur EPD

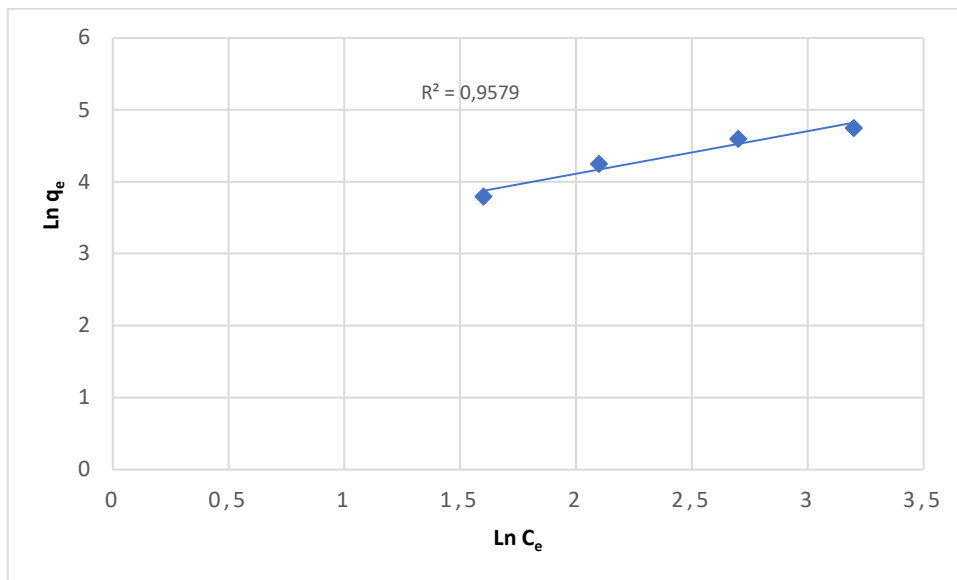


Figure III.8 : Linéarisations des isothermes d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du BM sur EPD

Tableau III.2 : Paramètres d'isotherme de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
EPD	256.4	0.045	0.9718	18.69	0.5925	0.9579

Le modèle de Langmuir décrit une capacité d'adsorption limitée (q_m), il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées et les sites actifs sont identiques ne peuvent pas complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche), tandis que le modèle simple et empirique de Freundlich décrit une adsorption multicouche avec la possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées [29][30]. Les coefficients de corrélation R^2 obtenues lors de l'application des isothermes de Langmuir ($R^2 = 0.9718$) et de Freundlich ($R^2 = 0.9579$) pour l'adsorption du BM sur EPD sont proches, elles ne doivent pas être utilisés comme un indicateur unique pour déterminer l'applicabilité des modèles et décrire le type et la nature d'adsorption, et afin d'éviter une mauvaise interprétation des données expérimentales, il est préférable d'analyser profondément les données expérimentales par d'autres fonctions non linéaires.

Conclusion générale

Cette étude a montré la possibilité d'éliminer un contaminant organique (le bleu de méthylène) par un déchet agricole local largement disponible en Algérie à savoir les épillets de palmier dattier EPD sous forme de poudre traité chimiquement par l'acide Sulfurique (0,1 M).

L'adsorbant EPD a montré une bonne efficacité de rétention du bleu de méthylène, la capacité maximale de fixation du BM est de l'ordre de 256.4 mg g⁻¹.

Les résultats de l'effet du temps de contact ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène sur EPD est rapide dans les 15 premières minutes et que le temps d'équilibre est atteint après 80 min, les données cinétiques sont mieux décrites par le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO).

La capacité d'adsorption du BM par EPD augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène et le pH initial de la solution à traiter (BM).

En fin, la possibilité de valoriser les épillets de palmier dattier a été confirmée, l'adsorbant issu de ces épillets de palmier dattier peut jouer un rôle important dans la dépollution des eaux contaminées par les colorants cationiques.

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] M.S. METAHRI, « Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes : cas de la Step est de la ville de Tizi Ouzou », Thèse de Doctorat, Tizi Ouzou, 2012.
- [2] D. DJEDOUANI, « Etude de l'élimination de l'oxytétracyclinehydrochloride par adsorption sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Alger, 2016.
- [3] B. DOCZEKALSKA, K. KUSMIEREK, A. SWIATKOWSKI, M. BARTKOWIAK, « Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbones derived from various lignocellulosic materials, Journal of Environmental Science and Health, Part B 53 (2018) 290-297.
- [4] KHALFAOUI AMEL, « 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 doctorat, 2012, P(2).
- [5] L. NAIDJA, « Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, P(23).
- [6] I. BOUNOUR, « Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain », mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, P(3).
- [7] E. Zawlotski Guivarch. « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée, 2004.
- [8] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter. « Les eaux résiduares industrielles », Masson 2ème édition, 1977, p14-15.
- [9] L. Graini, Contrôle de la pollution de l'eau par méthode acousto-optique, Mémoire de magister, Université ferhat abbas setif, 2011.
- [10] D. Gaujous, La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire (2^{ème} éd.) revue et augmentée Relié. Paris. 1999.
- [11] <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/le-traitement-des-eaux-usees-s1467>. 2021.
- [12] A. Khalfaoui, 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 De Constantine, 2012.

- [13] B. Benkaddour, Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie), Thèse de doctorat, Université De Mostaganem, 2018.
- [14] W. Lemlikchi. « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation ». Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi Ouzou, 2012.
- [15] A. K. Sarkar Phyllis, G. Tortora, and I. Johnson, "Photodegradation," Fairchild Books Dict. Text., 2022, doi: 10.5040/9781501365072.12105.
- [16] Yahiatene Djazia, « Mise au Point et Validation d'une Méthode de Dosage de la Méthylprédnisolone par Spectrophotométrie UV/Visible », Diplôme de Master, 2016, P (24).
- [17] GUESMIA SOUAD, « L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Juin 2015, P (30,35).
- [18] Benchikh Ibtihel, Ouamri Badreddine, « Adsorption d'un Colorant par un Nano Ferrite dans L'eau », Mèmoire de Master, Université Abdelhamid Iben Badis-Mostaganem, 2019, P (31).
- [19] BELAID SAMIA, « Fixation d'un colorant sur une colonne d'adsorption garni de charbon actif granulé », Mémoire de Master, Universite Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem, 2014, P (29).
- [20] I. Khan et al., "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water (Switzerland)*. 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [21] S. A. Ansari, F. Khan, and A. Ahmad, "Cauliflower Leave , an Agricultural Waste Biomass Adsorbent , and Its Application for the Removal of MB Dye from Aqueous Solution : Equilibrium , Kinetics , and Thermodynamic Studies," vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/8252354.
- [22] J. A. B. Tech, E. Am, A. E. Wm, and A. A. A. Oudah, "Analytical & Bioanalytical Techniques Methylene Blue Dye Removal from Aqueous Solution Using Several Solid Stationary Phases Prepared from Papyrus Plant," no. 13, 2015, doi: 10.4172/2155-9872.S13-003.
- [23] M. Zubair, N. D. Mu'azu, N. Jarrah, N. I. Blaisi, H. A. Aziz, and M. A. Al-Harhi, "Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 5, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04595-x.

- [24] N. H. M'sakni and T. Alsufyani, "Removal of cationic organic dye from aqueous solution by chemical and pyrolysis activated *ulva lactuca*," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.3390/w13091154.
- [25] Stephen J. Allen, Gordon McKay, K. Y. H. Khader, 1989, "Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite", *J. Chemical Technology and Biotechnol.*, 45 (4), 291-302.
- [26] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [27] M. R. Khan, S. I. Mozumder, A. Islam, D. M. R. Prasad, and M. M. Alam, "Methylene blue adsorption onto water hyacinth: Batch and column study," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 223, no. 6, pp. 2943–2953, 2012, doi: 10.1007/s11270-012-1078-8.
- [28] N. Bouziane. « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ». Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (Algérie), 2007, p 22.
- [29] 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.
- [30] E. Annan, G. K. Arkorful, D. S. Konadu, B. Asimeng, D. Dodoo-Arhin, and M. Egblewogbe, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite- (HAP-) Clay Composites and Adsorption Studies on Methylene Blue for Water Treatment," *J. Chem.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/3833737.

عنوان المذكرة: الإزالة عن طريق امتزاز الصبغة الكاتيونية (أزرق الميثيلين) بواسطة المخلفات الزراعية

المؤطر: تونسي عيسى

الإسم: جاسر

اللقب: هادف

الإسم: صلاح الدين

اللقب: عويفات

ملخص: تم التحري عن امكانية استعمال سنبيلات نخيل التمر على شكل مسحوق كمادة مازة منخفضة الكلفة لإزالة صبغة المثلين الأزرق من المحاليل المائية. أجريت تجارب الامتزاز في نظام غير مستمر ولمعرفة سلوك المادة المازة تحت ظروف تجريبية مختلفة تم دراسة تأثير عدة عوامل على سعة الامتزاز كتأثير الأس الهيدروجيني pH، وقت الاتصال، جرعة المادة المازة وتأثير التركيز الابتدائي للمادة المازة. تم نمذجة بيانات التوازن باستعمال نموذج لنجمير ونموذج فرنديتش، بلغت سعة الامتزاز الاعظمية 256.4 مغ/غ.

بيّنت النتائج توافق بيانات الدراسة الحركية لإمتزاز الصبغ مع نموذج شبه الرتبة الثانية بمعامل تصحيح ($R^2=0,9967$). مسحوق سنبيلات نخيل التمر المستخدم في هذه الدراسة كمادة مازة تعد فعالة في القضاء على الأصباغ الموجبة من المحاليل المائية.

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

Memory title: Elimination by adsorption of a cationic dye (methylene blue) by agricultural residues

Name: HADEF

First name: Jassir

Directed by: TOUNSI Aissa

Name: AOUIFFAT

First name: Salaheddine

Abstract: The possibility of using date palm spikelets in powder form as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue MB from aqueous solutions was studied. Adsorption experiments were carried out in a batch system. The behavior of the adsorbent was studied under different experimental conditions such as the effect of pH, contact time, dose of the adsorbent, and the effect of the initial concentration of the adsorbate (MB). Equilibrium data were modeled using Langmuir model and Freundlich model, the maximum adsorption capacity was 256.4 mg/g. The data of kinetic study agreed with the pseudo second order model with correlation coefficient value ($R^2 = 0.9967$). The date palm spikelets in powder form used in this study as an adsorbent is effective in eliminating cationic dyes from aqueous solutions.

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

Titre du mémoire: Elimination par adsorption d'un colorant cationique (Bleu de méthylène) par des résidus de l'agriculture

Nom : HADEF

Prénom : Jassir

Encadreur : TOUNSI Aissa

Nom : AOUIFFAT

Prénom : Salaheddine

Résumé : La possibilité d'utiliser les épillets de palmier dattier sous forme de poudre comme adsorbant à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène MB en solution aqueuse a été étudiée. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un système discontinu (Batch). Le comportement de l'adsorbant a été étudié sous différentes conditions expérimentales telles que l'effet du pH, temps de contact, de la dose d'adsorbant et l'effet de la concentration initiale de l'adsorbât (MB). Les données d'équilibre ont été modélisées à l'aide du modèle de Langmuir et de Freundlich, la capacité d'adsorption maximale était de 256.4 mg/g. Les données de l'étude cinétique concordaient avec le modèle du pseudo second ordre avec coefficient de correction ($R^2 = 0,9967$). Les épillets de palmier dattier sous forme de poudre utilisés dans cette étude comme adsorbant sont efficaces pour éliminer les colorants cationiques en solutions aqueuses.

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

Le résumé doit être rédigé en deux langues différentes au moins