

N° d'ordre : ...

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la Matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie de l'Environnement**

Mémoire de Master

Thème

**Adsorption du colorant bleu de cibacron en solution aqueuse par
un biomatériau à base de noyaux de dattes**

Présenté par : **Hamrani Lydia**

Soutenu publiquement, le 29 / 10 / 2022, devant le Jury composé de :

Mazari Tassadit	Professeur	UMMTO	Présidente
Kadouche Slimane	M.C.A	UMMTO	Encadrant
Lateb Yacine	M .A.A	UMMTO	Examineur
Grabi Hocine	Docteur	UMMTO	Co promoteur

Session 2022 / 2023

Remerciements

Ce modeste travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou dirigé par Mr. KADOUCHE S. maître de conférences de classe A.

Je tiens à remercier Mr. CHAOUCHI A. directeur de LCAGC, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tout le nécessaire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon promoteur Mr. KADOUCHE S. Maître de Conférences de classe A (MCA) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son aide, son sérieux, son accueil, sa gentillesse, et son effort à mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce mémoire.

Je remercie profondément mon Co-promoteur Dr. GRABI H. pour l'aide qu'il m'a offert et de m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Mme. MAZARI T. et Mr. LATEB Y d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mes remerciements les plus sincères à l'ingénieure de LCAGC qui m'a accueillie et a mis à ma disposition tous matériels nécessaires à l'aboutissement de mon projet.

J'adresse aussi, mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, en particulier à toute ma famille, qui m'ont soutenues et encouragées durant mes études. Je leurs suis profondément reconnaissante.

A background image of pink cherry blossoms with yellow stamens, partially obscured by a faint watermark of a diamond-shaped pattern.

Dédicace

A la mémoire de mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que cet humble geste lui sera considéré comme une preuve de reconnaissance de sa fille qui l'aime plus que tout et qui a toujours prié pour lui. Puisse Allah, le tout puissant, l'accueillir dans son vaste paradis.

A ma très chère maman qui n'a jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de m'encourager, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre tous mes objectifs dans la vie, et ce depuis mon enfance. Qu'Allah te donne santé, longue vie et bonheur afin que je puisse te combler à mon tour.

A ma chère sœur « Dalia », mes frères « Amrane et Wassim » pour m'avoir aidé moralement et pour leurs encouragements précieux tout au long de mon parcours. Ce travail est un témoignage de mes remerciements, amour et attachement.

A mon cher petit chien « Prince », pour faire parti de ma vie pendant ces longues 11 années.

A mon très cher mari, pour sa compréhension, sa confiance et sa patience, il a toujours su me reconforter et encouragé durant tout ce parcours. Puisse dieu te garder auprès de nous, je t'aime.

A mes précieux petits anges « Ilyane Et Elyne », en vous ayant près de moi j'ai pu avoir la force et le courage de faire de tous les obstacles des réussites, que dieu vous garde près de moi pour vous accompagner dans tout ce que vous entreprendriez dans votre vie mes très chers enfants.

A toute ma belle famille, mon beau-père « Smaïl » que dieu te garde pour nous, mes deux chères belles-sœurs « Sonia et Taous », merci pour vos encouragements et votre soutien tout au long du déroulement de ce projet.

A toute ma famille, mes amis (ies), mes camarades de la section M2 chimie environnement et a Sadia et Liza pour leurs aide et leurs soutiens morale et supports dans les moments difficiles.

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1	Introduction	3
I.2	Les colorants synthétiques.....	3
I.3	Les colorants textiles	3
I.4	Classification des colorants	3
I.4.1	Classification chimique	4
I.4.2	Classification tinctoriale	4
I.5	Application des Colorants	5
I.6	Toxicité.....	6
I.6.1	Toxicité sur la santé humaine	6
I.6.2	Toxicité des milieux aquatiques	6
I.7	Procédés de traitement.....	6

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

II	Adsorption	8
II.1	Définition	8
II.2	Types d'adsorption.....	8
II.2.1	L'adsorption chimique (chimisorption).....	8
II.2.2	L'adsorption physique (physisorption).....	8
II.3	Les paramètres influençant l'adsorption	8
II.4	Les classifications des isothermes d'adsorption	9
II.5	Modèles d'isothermes.....	10
II.5.1	Isotherme de Langmuir.....	10
II.5.2	Modèle de Freundlich.....	11
II.5.3	Cinétique d'adsorption	12
II.5.3.1	Cinétique du premier ordre	12
II.5.3.2	Cinétique du second ordre.....	13
II.5.4	Les principaux adsorbants	14
II.6	Noyaux des dattes	14

II.6.1 Généralités sur le palmier dattier	14
II.6.2 Répartition géographique du palmier dattier en Algérie	15
II.6.3 Description botanique.....	15

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 Introduction	16
III.2 Matériels et produits utilisés	16
III.3 Adsorbant	17
III.3.1Préparation des noyaux	17
III.3.2Préparation de la poudre de dattes.....	17
III.4 Colorant (Bleu de Cibacron)	17
III.4.1Préparation des solutions du colorant.....	18
III.4.2Détermination de λ_{max}	18
III.4.3Courbe d'étalonnage du colorant BC	19
III.4.4Techniques d'analyses et de caractérisations.	20
III.4.1Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible.....	20
III.5 Caractérisation de l'adsorbant (ND).....	20
III.5.1Détermination du point de zéro charge	20
III.5.2Protocole expérimental de l'adsorption du Bleu de Ciacron.....	21
III.5.2.1 Etude paramétrique.....	22

Chapitre IV : Résultats et discussions

1	Caractérisation de l'adsorbant (ND)	23
1.1	Point de zéro charge	23
2	Résultats de l'étude paramétrique	23
2.1	Effet du pH initial	23
2.2	Effet du rapport S/L	24
2.3	Effet de la concentration initiale.....	25
3	Modélisation de la cinétique d'adsorption du BC.....	26
3.1	Pseudo premier ordre.....	26
3.2	Pseudo second ordre	27
4	Isotherme d'adsorption	28
4.1	Modèles théoriques.....	28
4.1.1	Modèle linéaire de Langmuir	29
4.1.2	Modèle linéaire de Freundlich.....	30
	Conclusion générale.....	31

Références bibliographique

Résumé

Liste des figures

Figure II.1	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	P.10
Figure III.1	Spectre visible du colorant BC	P.19
Figure III.2	Courbe d'étalonnage du colorant BC	P.19
Figure IV.1	Point de charge nulle de la poudre de ND	P.23
Figure IV.2	Effet de pH sur l'adsorption du BC par poudre de ND brute	P.24
Figure IV.3	Effet du rapport S/L sur le rendement d'élimination du BC	P.25
Figure IV.4	Effet de la concentration initiale sur le rendement de la biosorption du BC par ND	P.26
Figure IV.5	Linéarisation du pseudo premier ordre	P.26
Figure IV.6	Linéarisation du pseudo second ordre	P.27
Figure IV.7	Isotherme de l'adsorption du BC sur ND	P.28
Figure IV.8	Linéarisation de l'isotherme du modèle de Langmuir de Type (I)	P.29
Figure IV.9	Linéarisation de l'isotherme du modèle de Langmuir de Type (II)	P.29
Figure IV.10	Linéarisation de l'isotherme du modèle de Freundlich	P.30

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	P.4
Tableau I.2	Les différentes catégories tinctoriales	P.4
Tableau I.3	Les différentes techniques de dépollution	P.7
Tableau II.1	Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires.	P.9
Tableau II.2	Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption	P.11
Tableau II.3	Les principaux adsorbants	P.14
Tableau III.1	Les matériaux et produits employés pour l'étude	P.16
Tableau III.2	Propriétés physiques et chimique du BC	P.18
Tableau IV.1	Paramètre de modélisation de la cinétique d'adsorption du BC sur les ND	P.27
Tableau IV.2	Les paramètres des isothermes de l'adsorption du BC sur ND	P.30

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus précieuses de notre planète, qui représente plus de deux tiers de la surface de la terre, c'est pourquoi sa pollution par les produits chimiques organiques et inorganiques est une préoccupation environnementale [1]. Ainsi, l'eau est dite polluée lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantités très importantes des substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou issues d'activités humaines [2].

Une des classes des polluants les plus répandus est celle des colorants, en effet, une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardues à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables [3,4], donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme les unités de décoloration [5].

Dans la même optique, et afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation [6].

Il est important de signaler que le processus d'adsorption est l'une des technologies les plus disponibles et les plus utilisées pour éliminer les contaminants organiques dans le traitement des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus classique [7], en raison de sa grande capacité d'adsorption, de sa cinétique rapide d'adsorption et de sa facilité relative de régénération [8]. Mais, l'application de cette méthode est très coûteuse ; pour cela les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles.

Dans ce contexte, un matériau agro ressource, a été utilisé comme support en l'occurrence les noyaux de dattes (ND) de palmier dattier. Ainsi nous avons étudié le phénomène d'adsorption, sur ce dit matériaux, d'un colorant très utilisé dans le domaine du textile qui est de type anionique désigné sous le nom commercial, BC. Le choix de ce colorant est basé sur son abondance et sa toxicité.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

Nous rappelons, tout d'abord, dans le premier chapitre les généralités sur les colorants textiles, leur classification et leur impact environnemental ainsi que les procédés mise en œuvre pour leur élimination.

Le chapitre II porte sur la présentation du phénomène d'adsorption, les différents types et le mécanisme d'adsorption ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Dans le chapitre III, nous présenterons les différents produits chimiques ainsi que le colorant étudié, et nous décrirons le dispositif expérimental, puis, les méthodes et techniques d'analyse utilisées dans ce travail.

Nous exposerons, ensuite dans le chapitre IV, les résultats d'adsorption. Nous présenterons en premier la caractérisation de l'adsorbant naturel déterminée par différentes méthodes d'analyses. Plusieurs paramètres ont été explorés tels que la cinétique de mise en équilibre, la masse d'adsorbant, la température, l'effet du pH et celui de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et thermodynamiques sont également présentées.

Les principaux résultats seront récapitulés dans la conclusion générale.

GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1 Introduction

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.

I.2 Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^e siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découvert par hasard par William Henry Perkin en 1856, a permis de teindre la soie en violet.

I.3 Les colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

I.4 Classification des colorants

Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine [9]; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [10].

I.4.1 Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O-)	Méthylamino (-NH(CH ₃) ₂)
Carbonyle (>C=O-)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.4.2 Classification tinctoriale

On distingue dans le tableau (I.2) différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Tableau I.2 : Les différentes catégories tinctoriales

Les colorants acides ou anioniques	Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.
Les colorants basiques ou cationiques	Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible.
Les colorants à mordants	Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de

	cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Les colorants réactifs	Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.
Les colorants dispersés	Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.
Les colorants au soufre	Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintures foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.
Colorant de cuve	Les colorants de cuve sont utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean [11].
Colorants directs	Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO ₃ Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.).

I.5 Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont 4:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;

- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.6 Toxicité

I.6.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthme et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [12].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purpura, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [13].

I.6.2 Toxicité des milieux aquatiques

Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [14].

I.7 Procédés de traitement

Le traitement des rejets textiles, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En premier lieu, il y aura élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.). Puis, il y aura les traitements physico-chimiques, assurant une séparation solide liquide. Les techniques de dépollution (tableau I.3) se divisent en : biologiques, chimiques et physico-chimiques [15].

Tableau I.3 : Les différentes techniques de dépollution

Traitements biologique	Traitement chimique	Traitement physico-chimique
<p>La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels : air, eau et sol [16]. Ce traitement se fait selon deux modes [17] : aérobie et anaérobies.</p>	<p>Les procédés d'oxydation avancée (POA), sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques [18].</p>	<p>❖ Coagulation-floculation : processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants-floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes) [19-21]</p> <p>❖ Adsorption sur charbon actif : Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (À cause de sa capacité d'adsorption élevée [22-23].</p> <p>❖ Filtration sur membrane : pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse [24-25].</p> <p>L'échange d'ions : c'est un procédé dans lequel un matériau solide attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe, dans certaines conditions [26].</p>

II Adsorption

II.1 Définition

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [27].

II.2 Types d'adsorption

II.2.1 L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [28]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [29].

II.2.2 L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [30]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [31]. La physisorption est rapide et réversible.

II.3 Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface,

porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [32].

Tableau II.1: Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires.

Facteurs liés à l'adsorbant	Facteurs liés à l'adsorbat	Facteurs liés aux conditions opératoires
-La nature des groupements fonctionnels. -La surface spécifique. -La distribution des diamètres des pores. -La masse de l'adsorbant.	-La solubilité de l'adsorbat. -La polarité. -La masse molaire. - La taille des particules.	-Le pH. -La température du milieu. -La vitesse d'agitation du milieu réactionnel. -La compétition entre les espèces présentes dans le milieu. -Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. -La force ionique [12].

II.4 Les classifications des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [33] nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

- **Les isothermes de type S (dit sigmoïde):** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir):** Sont les plus fréquentes. Ce type de courbe s'obtient lorsque l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H (haute affinité):** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté

dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

- **Les isothermes de type C:** Sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

La figure (II.1) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

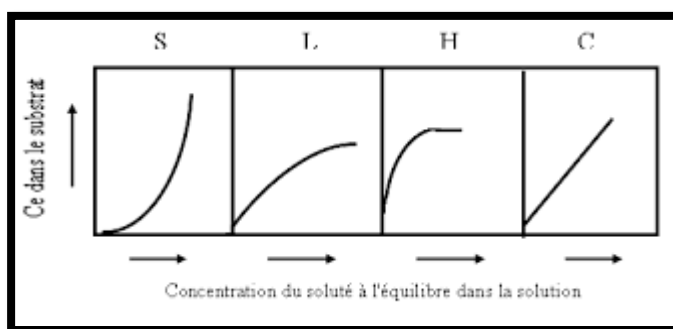


Figure II.1: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [34]

II.5 Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Les principales lois utilisées sont les suivantes.

II.5.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [35].

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \dots\dots (II.1)$$

Ou :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g ou mmole/g)

q_{max} : Capacité maximale (ultime) d'adsorption (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir

Ce: Concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide (mg/l ou mmole/l).

La linéarisation de l'équation (II.1) nous donnera une droite de pente (1/qmax.KL) et d'ordonnée à l'origine (1/qmax).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad \dots\dots\dots (II.2)$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (RL) et qui est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad \dots\dots\dots (II.3)$$

Où: Ci: la concentration initiale du colorant en mg/l. La valeur du facteur de séparation (RL) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le Tableau suivant.

Tableau II.2: Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [36,37]

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irreversible

II.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est la suivante.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (II.4)$$

KF et 1/n: constantes de Freundlich ; caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

qe: quantité adsorbée à l'équilibre;

Ce: la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad \dots\dots\dots \text{(II.5)}$$

En traçant Log (qe) en fonction de Log (Ce), on obtient une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine (Log KF).

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de (1/n) et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de (1/n), on distingue le type des isothermes. On distingue:

- 1/n = 1 : isotherme linéaire de type C.
- 1/n > 1 : isotherme linéaire de type S.
- 1/n < 1 : isotherme linéaire de type L.
- 1/n << 1 : isotherme linéaire de type H.

Plus (1/n) est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [38,39].

II.5.3 Cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas décrite de manière satisfaisante par les équations. Elle est gouvernée par certain nombre d'étapes qui sont: - Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) - Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant (diffusion intra-granulaire) - Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitée [40].

II.5.3.1 Cinétique du premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre dont la forme est [41] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_1}{q_e - q_t} \quad \dots\dots\dots \text{(II.6)}$$

qe, qt : sont respectivement les quantités de soluté adsorbé (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t.

k_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

La valeur de q_t à l'instant t (min) est obtenue par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad \dots\dots\dots (II.7)$$

Avec:

V: volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

C₀: concentration initiale (mg/L)

C_t: concentration résiduelle à l'instant t (mg/g)

q_t : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g).

II.5.3.2 Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [41] :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots(II.8)$$

k_2 : est la constante de vitesse de second ordre (g/mg/min). L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbant-adsorbé, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à:

$$1/[q_e - q_t] = [1/q_e] + k_2 \cdot t \quad \dots\dots\dots(II.9)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéaire ci-après.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots (II.10)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $1/[q_e - q_t]$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse k_2 ainsi qu'à q_e théorique [42].

II.5.4 Les principaux adsorbants

Tableau II.3: Les principaux adsorbants

Le charbon actif	Les argiles	Les zéolithes
<p>C'est l'adsorbant le plus classique [43], particulièrement et couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption, de la cinétique rapide [44]. Il est produit à partir de matières organiques (bois, tourbes.) carbonisées puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée [45].</p>	<p>L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [46]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [46, 47].</p>	<p>Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants [48].</p>

II.6 Noyaux des dattes

II.6.1 Généralités sur le palmier dattier

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* L. par Carl von Linné en 1734. Le mot *Phoenix* est le nom de dattier chez les Phéniciens, alors que *dactylifera* est dérivé du mot latin *dactylus* qui signifie doigt, en raison de la forme du fruit de palmes (Djerbi, 1994). C'est un arbre probablement originaire du golfe persique, cultivé dans les régions chaudes et humides (Kwaasi, 2003). C'est une espèce dioïque contenant donc des palmiers mâles appelés communément dokkars ou pollinisateurs et des palmiers femelles nakhla (Chaibi, 2002),

monocotylédone, arborescente, appartenant à la famille des Palmaceae qui compte environ 235 genres et 4000 espèces (Gilles, 2000; Mazoyer, 2002).

II.6.2 Répartition géographique du palmier dattier en Algérie

Le potentiel phoenicicol Algérien enregistre un accroissement important avec un effectif qui avoisine 15 millions de palmiers dattiers pour une superficie de plus de 350.000 ha (Ministères de l'Agriculture Algérie, 2008). Les principales régions phoenicicole en Algérie sont:

- A l'Est: les Zibans (Biskra), l'Oued Rhir (entre Ouargla et Touggourt), l'Oued Souf, Ouargla et le M'zab (Ghardaïa). Ces palmeraies sont constituées principalement de Deglet Nour, cultivar à très haute valeur commerciale (Hannachi, 1998).
- A l'Ouest : la Saoura (Taghit), le Touat (Adrar), le Gourara (Timimoun), le Tidikelt (Reggane). Ces palmeraies produisent des dattes, de qualité commerciale très faible (Hannachi, 1998). II.4.

II.6.3 Description botanique

La datte (Figure II.4), fruit du dattier, est une baie généralement de forme allongée ou arrondie. La datte est constituée de deux parties, une partie dure non comestible, la graine ou noyau et une partie comestible, la pulpe ou la chair (Espiard, 2002). La partie comestible, la pulpe, représente selon les variétés et la provenance une proportion de 80 % à 90 % du poids total de la datte fraîche (Noui, 2007). Elle est constituée de :

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau ;
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable ;
- Un endocarpe de teinte plus clair et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau (Espiard, 2002).

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 11cm de longueur et de 1 à 3 cm de diamètre, le poids d'une datte est de 2 à 20 grammes selon les variétés, leur couleur va du blanc jaunâtre au noir (Etienne, 2002).

III.1 Introduction

Ce chapitre décrit la partie expérimentale réalisée au sein du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LGAGC), de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Nous exposons les réactifs, matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytique du processus d'adsorption, le mode opératoire de préparation des bio-adsorbants à base de noyaux de dattes et l'adsorbat (solution du BC), ainsi que les caractérisations physico-chimiques et analyses spectrales.

III.2 Matériels et produits utilisés

Tableau III.1 : Les matériaux et produits employés pour l'étude

Solution et réactifs	Appareils
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Solution de bleu de cibacron (BC), (1g/l) ; ✓ Acide chlorhydrique Hcl, (36,5-38%) de sigma aldrich ; ✓ Hydroxyde de sodium NaOH (98%), (D : 2,13g/cm³), (M : 40g/mol) de Chem-Lab NV ; ✓ Chlorure de sodium NaCl (99%), (M :(58,44g/mol) de Sigma-Aldrich ; ✓ Solvant (eau distillée). 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Balance analytique PioneerTM de marque OHAUS de précision 0,0001g ; ✓ Agitateur magnétique multipostes de marque DAIHAN Scientific MSMP8 ; ✓ Centrifugeuse de marque Hettich Zentrifugen (D-78532 Tuttlingen) ; ✓ Spectrophotomètre UV-Visible de marque UV-1800-SHIMADZU ; ✓ pH mètre de marque HANNA instrument (type-Ph211) ; ✓ Moulin à café de marque SKANEX ; ✓ Moulin en pierre manuelle ; ✓ Etuve de laboratoire de marque Memmert 854 Schwabach.

III.3 Adsorbant

Dans le but de la valorisation des adsorbants abondants, moins coûteux et efficaces tel que les noyaux de dattes, sont utilisés dans cette étude. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption d'un colorant acide anionique : le (BC). Ceci a permis d'examiner la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux. Les ND utilisés dans ce travail sont obtenues après une récolte d'une consommation de dattes personnelles.

III.3.1 Préparation des noyaux

La préparation des noyaux comprend les étapes suivantes :

- **Séparation pulpe- noyau :** La séparation pulpe- noyau est facile, elle se fait à la main.
- **Lavage :** Nous avons procédé au lavage des noyaux dans environ 1L d'eau chaude pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers.
- **Séchage :** Après lavage, les noyaux sont placés à l'air libre au soleil pendant 3 jours afin de faciliter le broyage.
- **Broyage :** Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules afin d'avoir de petits fragments qui sont à leur tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.

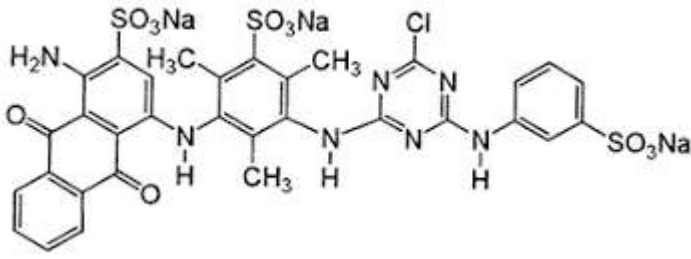
III.3.2 Préparation de la poudre de dattes

- **Lavage :** Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés et substances solubles qu'ils contiennent (polyphénols, pigments, matières grasses,...). Le lavage est réalisé d'abord (3 fois) avec l'eau de robinet 1L pour chaque lavage puis avec de l'eau distillée 1L toujours jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore.
- **Séchage** La poudre obtenue après lavage est séchée dans une étuve à la température de 30 °C pendant 24 heures puis stockée dans des pots en verre à une température ambiante et à l'abri de la lumière.

III.4 Colorant (Bleu de Cibacron)

Le colorant bleu de cibacron, d'indice CI direct Blue de formule chimique ($C_{32}H_{23}ClN_7Na_3O_{11}S_3$) et de masse molaire 878 g/mol, il est nommé **Reactive Blue 49** utilisé dans la teinture du coton, c'est un colorant réactif anionique car il contient des groupements sulfonates (SO_3^- , Na^+) donc il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs.

Tableau III.2 : Propriétés physiques et chimiques du BC.

Structure moléculaire	 The chemical structure of Reactive Blue 49 is shown. It consists of a central 1,3,5-triazine ring with a chlorine atom at the 4-position. This triazine ring is connected via nitrogen atoms to two 4-amino-2-sulfophenyl groups and one 4-sulfophenyl group. Additionally, the triazine ring is linked to a 1,3-dimethyl-4-(2-sulfophenyl)phenyl group, which is further connected to a 1,3-dimethyl-4-amino-2-sulfophenyl group. This latter group is part of a larger system that includes a 1,3-dimethyl-4-amino-2-sulfophenyl group and a 1,3-dimethyl-4-amino-2-sulfophenyl group, which are both connected to a 1,3-dimethyl-4-amino-2-sulfophenyl group. The structure is highly symmetrical and complex, with multiple methyl, amino, and sulfonate groups.
Nom	Reactive blue 49
Formule moléculaire	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₇ Na ₃ O ₁₁ S ₃
Poids Moléculaire (g/mol)	878
Solubilité dans l'eau	Soluble
Nom IUPAC	1-amino-4-[4-[[4-chloro-6-(2-sulfoanilino)-1, 3, 5-triazin-2- yl] amino]-3-sulfoanilino]-9, 10-dioxoanthracene-2-sulfonique.

III.4.1 Préparation des solutions du colorant

La solution mère du BC à 1g/l a été préparée par dissolution de son sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles vont servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées qui vont de 3 à 40 ppm pour l'étalonnage.

III.4.2 Détermination de λ_{\max}

La détermination de la longueur d'onde du colorant est une étape préliminaire. Dans ce but, un balayage des longueurs d'onde a été effectué. La longueur d'onde choisie pour la quantification du colorant bleu cibacron est 625 nm.

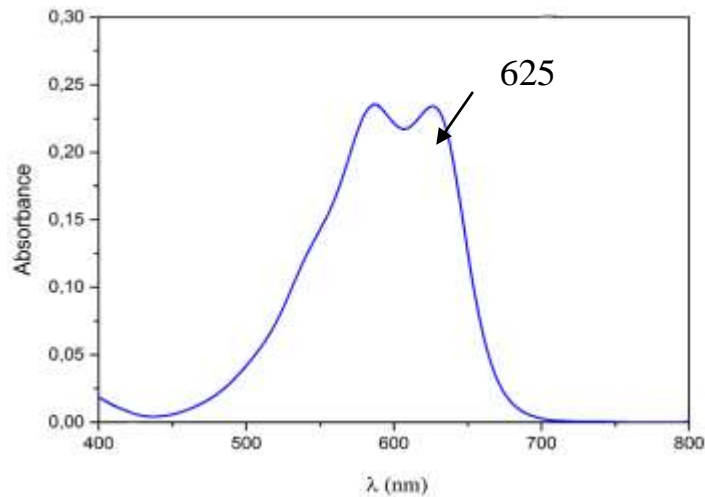


Figure III.1 : Spectre visible du colorant BC

III.4.3 Courbe d'étalonnage du colorant BC

La courbe d'étalonnage est nécessaire pour déterminer la concentration de l'élément analysé dans un échantillon inconnu. Une gamme de concentration est choisie entre 3 et 40 mg/l. Les mesures de l'absorbance à 625nm, nous permettent de tracer la variation de l'absorbance en fonction de la concentration (figure III.2). Ce tracé permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira pour la détermination de la concentration du colorant dans les différents échantillons. Les valeurs d'absorbance sont présentées dans le tableau ci-dessous.

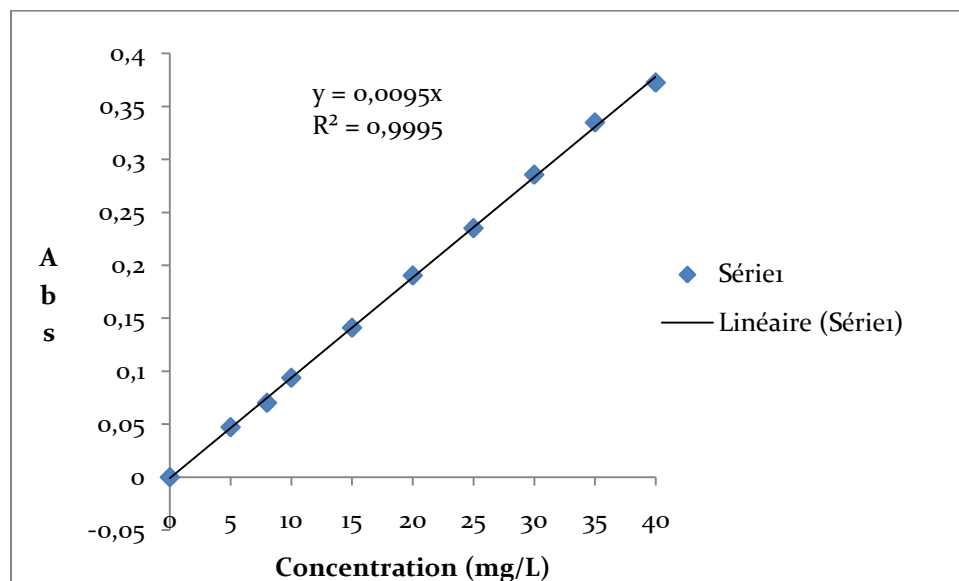


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BC.

III.4.4 Techniques d'analyses et de caractérisations

III.4.4.1 Analyse du colorant par spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

La technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{III.1})$$

Absorbance ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : Concentration molaire du composé dosé (mol/L).

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée.

I : Intensité de la lumière transmise.

Dans ce travail la détermination de la concentration du colorant bleu cibacron a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV modèle UV-1601 PC-SHIMADZU.

III.5 Caractérisation de l'adsorbant (ND)

III.5.1 Détermination du point de zéro charge

Le point de charge nulle correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La surface du matériau est chargée négativement à pH supérieur à pH_{zc} et positivement à pH inférieur à pH_{zc} . La méthode utilisée pour la détermination du point de charge nulle de la poudre de ND est celle décrite par Ferro- Garcia et al [98]. Elle consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, à température ambiante. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05 g d'échantillon de matériau à caractériser. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté. Nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté (valeurs comprises entre 2 et 12). Le point

d'intersection entre la courbe pH final et la courbe de pH initial, correspond au pH_{zc} de notre matériau.

III.5.2 Protocole expérimental de l'adsorption du Bleu de Cibacron

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mettant en contact une masse définie de la poudre de noyaux de dattes brute avec 25 ml de la solution de (BC) de concentration donnée. La dispersion des particules solides est assurée par une agitation mécanique. Après une agitation de 2 heures à une vitesse de 350 rpm, la suspension est filtrée et la concentration résiduelle de BC a été mesurée par spectrophotométrie à 625 nm.

Le pH des différentes solutions du colorant a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) et de la soude NaOH (0,1N). Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA Instruments.

Les quantités de BC adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) et au temps d'équilibre (t_e) sont calculées respectivement par les équations 2 et 3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \dots\dots\dots \text{III.2}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \dots\dots\dots \text{III.3}$$

q_e et q_t sont les quantités adsorbées du BC à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

C_0 : est la concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

C_t : est la concentration résiduelle de la solution de BC à l'instant t (mg/L).

m : est la masse de l'adsorbant (g).

V : Volume initial de solution de colorant (L).

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 4 et 5.

$$R_t(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots \text{III.4}$$

$$R_e(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots \text{III.5}$$

III.5.2.1 Etude paramétrique

✓ Effet de pH :

Pour notre étude d'effet du pH pour l'adsorption du colorant bleu de cibacron (BC) par la poudre de noyaux de dattes (ND), nous avons procédé à une série d'expériences pour les différentes valeurs de pH allant de pH=2 à pH=9. Ces variations de pH sont obtenues par ajout de HCl ou NaOH sous agitation.

Les expériences ont été réalisées sous les conditions opératoires suivantes :

- Masse de PD (poudre de datte) : 0,15g ;
- Concentration de l'adsorbat : 25mg/l ;
- Volume de la solution : 25 ml ;
- Vitesse d'agitation : 350 tr/min ;
- Temps d'agitation : 120 min ;
- Température : ambiante (T=25°C).

✓ Effet de masse :

- La masse de l'adsorbant est un paramètre important qui peut influencer la capacité d'adsorption. Afin de déterminer le rapport solide liquide optimal nous avons varié les masses de l'adsorbant de 0,01g à 0,20g, 12 essais au total.

Sous les conditions opératoires suivantes :

- pH des solutions : constant (pH = 2) ;
- Volume prélevé : 25 ml ;
- Concentration initial : 25ppm
- Vitesse d'agitation : 350 tr/min ;
- Temps d'agitation : 120 min ;
- Température : ambiante (T=25°C).

✓ Effet de la concentration initiale :

Afin de déterminer l'influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du bleu de cibacron, nous avons également réalisé une série d'expériences à différentes concentration, allant de 10 à 300 mg/l avec un pH et un rapport S/L déjà optimisés. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 2h.

IV.1 Caractérisation de l'adsorbant (ND)

IV.1.1 Point de zéro charge

Le point de charge nulle est une caractéristique importante à déterminer dans le cas de l'adsorption de composés chargés. En effet la connaissance de ce paramètre permet de choisir le domaine de pH à privilégier dans le cas de l'adsorption. La figure IV.1 représente le point de pH_{ZC} . Lorsque le pH est égal au pH_{ZC} , la charge à la surface du matériau est globalement neutre. En dessous de ce point, la surface du matériau est chargée positivement. Par contre, au-dessus de ce point, sa charge est négative. Le point de charge nulle de l'adsorbant utilisé dans cette étude est égal à 6,8

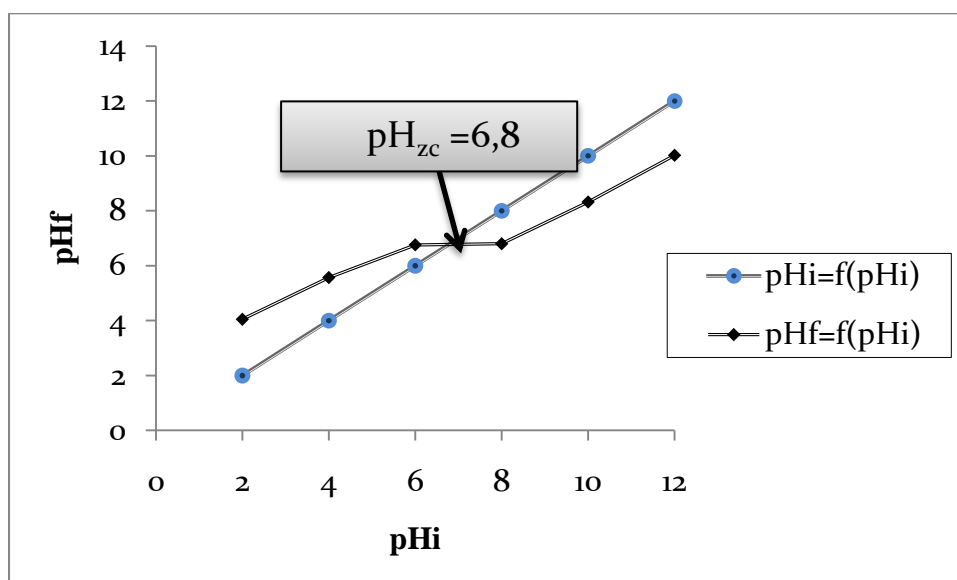


Figure IV.1 : Point de charge nulle de la poudre de ND

IV.2 Résultats de l'étude paramétrique

IV.2.1 Effet du pH initial

L'effet du pH de la solution a été étudié dans le domaine 2-9. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (IV.2)

Les résultats montrent que l'adsorption du BC est favorisée dans un milieu acide. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés positivement sur la surface de l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions basique de ce colorant. Le rendement maximal (94,7%) est observé pour une valeur de pH optimal égale à 2. Au-delà de pH=4 les

rendements avoisine les 40% ; ceci pourrait être expliqué par la charge de l'adsorbant ainsi que celle du colorant qui ont tendance à se repoussés.

Par contre, dans les conditions de pH basiques, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions de BC et la surface de ND.

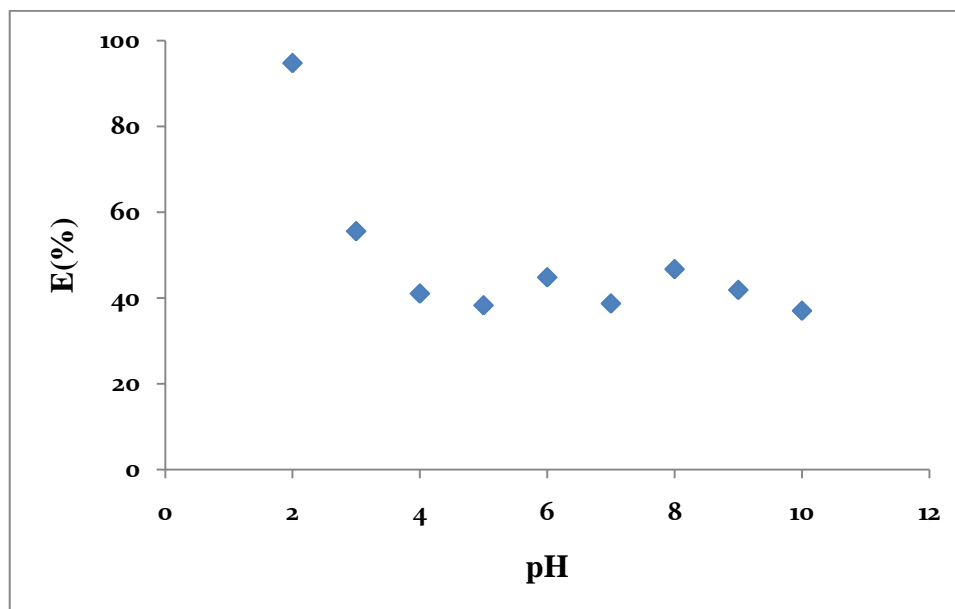


Figure IV.2: Effet du pH sur l'adsorption du BC par poudre de ND brute

($C_0=50$ ppm, $S/L=3$ g/l, 350 rpm, 2H)

IV.2.2 Effet du rapport S/L

Le rapport solide liquide du biosorbant est un paramètre très important dans le processus d'adsorption. Les essais d'adsorptions ont été réalisés dans les conditions suivantes : des masses de poudre de noyaux de dattes variant de 0,01 à 0,2 g ont été ajoutés à des volumes de 25 ml de solution de BC de concentration initiale égale à 25 ppm. L'ensemble a été agité à 350 rpm durant 2H à température ambiante.

Dans la figure (IV.3) est représentée l'évolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du rapport S/L utilisé.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la dose du biomatériau (ND) engendre une augmentation de la capacité d'élimination. Cela s'explique par le fait que tant que la masse augmente, la surface du biomatériau augmente elle aussi et également les sites actifs sont disponibles pour la fixation du colorant.

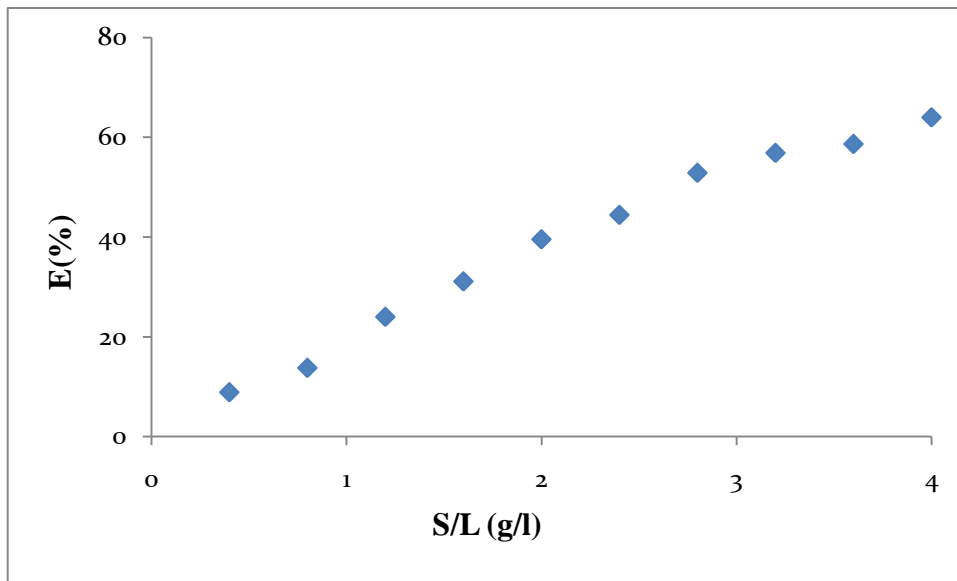


Figure IV.3 : Effet du rapport S/L sur le rendement d'élimination du BC

($C_0=25$ ppm, $pH_i = 2$, T ambiante 25°C)

IV.2.3 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du BC a été étudié dans la gamme (10-300 ppm). Les essais ont été effectués dans des bouteilles contenant 25ml de solution et 0,2g de ND. Le pH a été ajusté à 2. L'ensemble a été agité à 350 rpm durant 2H à température ambiante. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure IV.4. La figure présente un maximum d'adsorption (91,7%) correspondant à une concentration initiale de 20ppm. Au-delà de cette valeur les rendements d'adsorption diminuent pour atteindre 39% lorsque la concentration est de 300ppm. De manière générale l'adsorption est meilleure dans le cas des faibles concentrations. Cela pourrait être dû aux quantités insuffisantes des sites actifs disponibles à la surface du matériau (Arivoli et al., 2010).

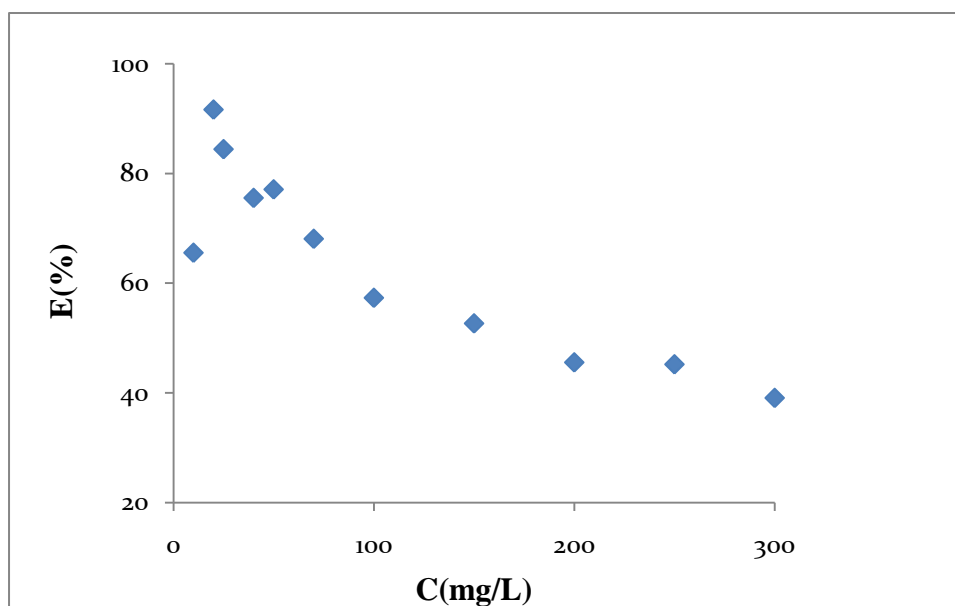


Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale sur le rendement de la biosorption du BC par ND (pH=2 ; S/L=8g/l, 350 rpm, t=2H et T=25 °C).

IV.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption du BC

La modélisation de la cinétique d'adsorption est étudiée pour mettre en avant le processus et le mécanisme d'élimination du BC par les ND. Pour déterminer les paramètres cinétiques, deux modèles sont appliqués ; pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

IV.3.1 Pseudo premier ordre

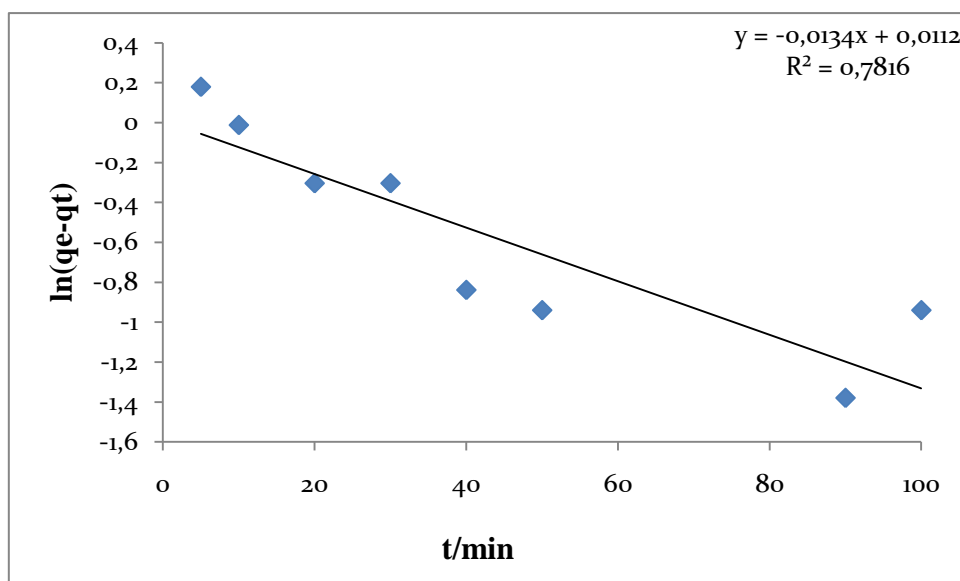


Figure IV.5 : Linéarisation du pseudo premier ordre

IV.3.2 Pseudo second ordre

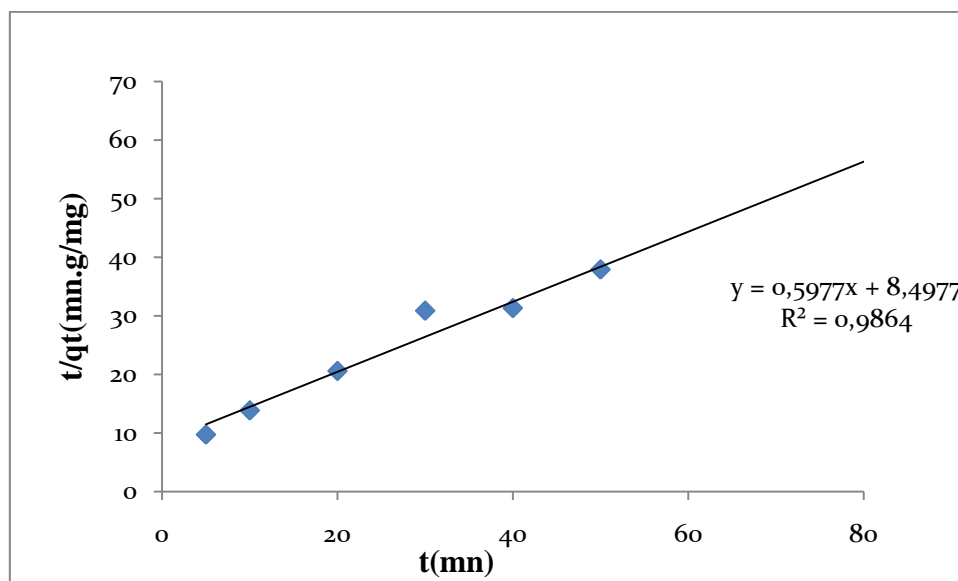


Figure IV.6 : Linéarisation du pseudo second ordre

Tableau IV.1 : Paramètre de modélisation de la cinétique d'adsorption du BC sur les ND

Modèles et paramètres	CND
Qe (exp) (mg/g)	1,5
Pseudo premier ordre	
Qe (cal) (mg/g)	1,21
K ₁ (mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,02
R ²	0,9531
Pseudo second ordre	
Qe (cal) (mg/g)	1,70
K ₂ (mg ⁻¹ min ⁻¹)	
R ²	0,04
	0,9816

D'après les résultats obtenus dans le tableau (IV.1), nous remarquons que le coefficient de corrélation (CND) obtenu par le modèle PSO ($R^2=0,9816$) est proche de l'unité, contrairement à celui obtenu par PPO. D'autre part la quantité adsorbée calculée par le PSO (1,70mg/g) est proche de la quantité adsorbée expérimentalement (1,5 mg/g). Ce qui fait que ce modèle ci est le plus adéquat et on peut ajouter dans ce cas que le processus d'adsorption est une chimisorption dans la plus part des cas.

IV.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution.

L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure IV.7. C'est une isotherme de type L selon la classification de Giles c'est-à-dire monocouche. Dans la plupart des cas l'isotherme de type L montre une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale du colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale.

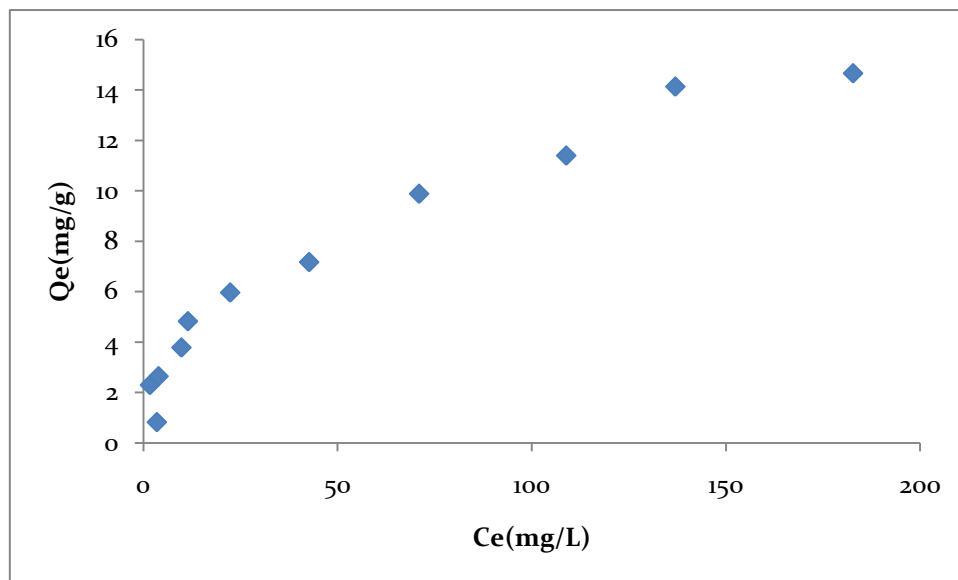


Figure IV.7 : Isotherme de l'adsorption du BC sur ND

IV.4.1 Modèles théoriques

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorptions. Cependant pour la suite de notre étude, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

IV.4.1.1 Modèle linéaire de Langmuir

❖ Langmuir I

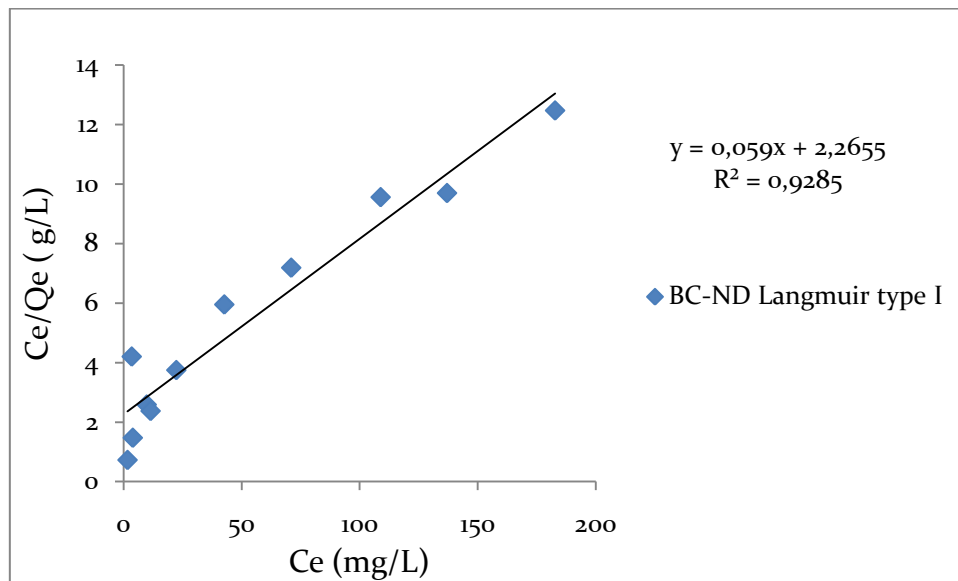


Figure IV.8 : Linéarisation de l'isotherme du modèle de Langmuir de Type (I)

❖ Langmuir II

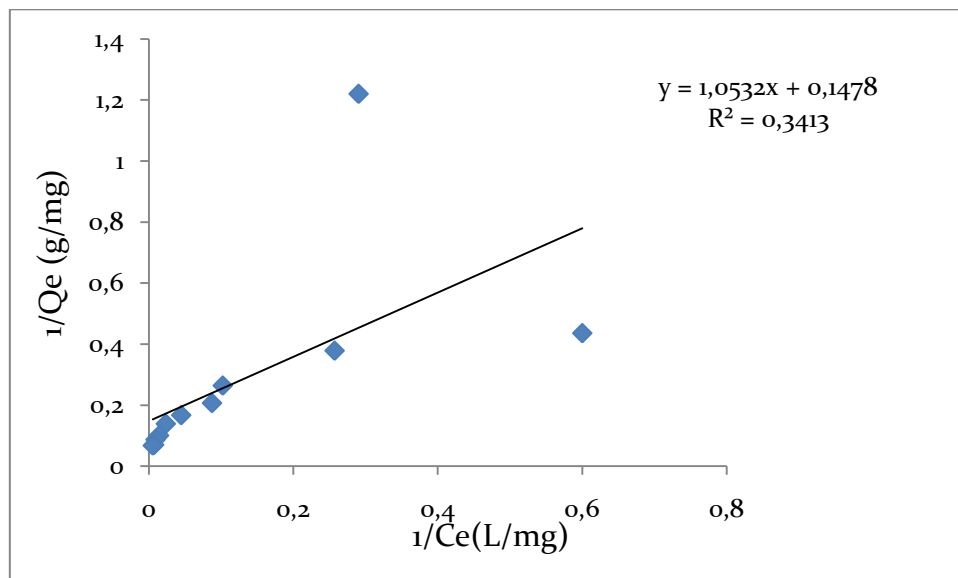


Figure IV.9 : Linéarisation de l'isotherme du modèle de Langmuir de Type (II)

IV.4.1.2 Modèle linéaire de Freundlich

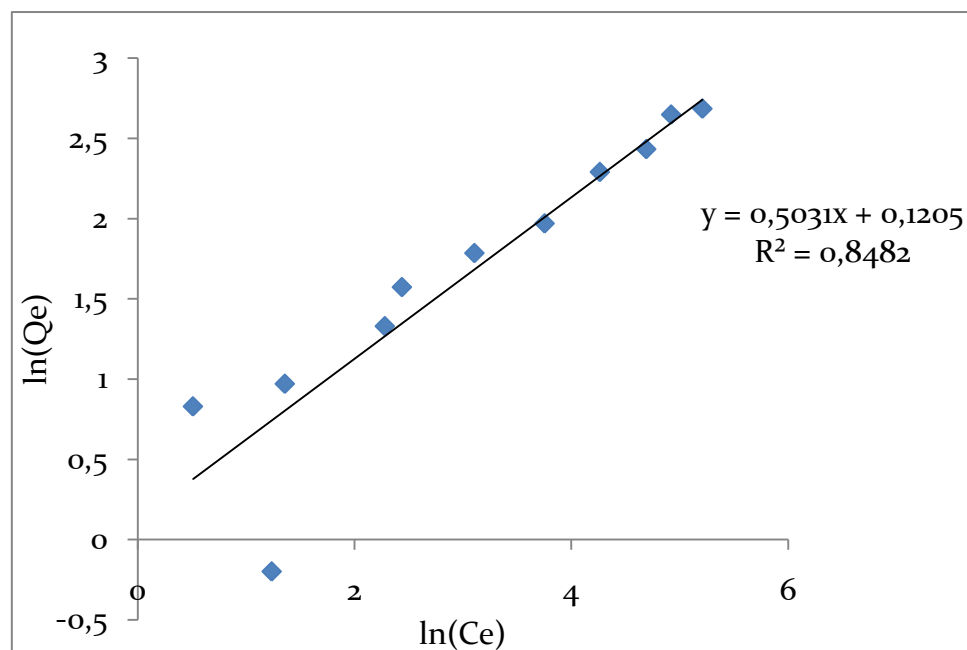


Figure IV.10: Linéarisation de l'isotherme du modèle de Freundlich

Tableau IV.2 : Les paramètres des isothermes de l'adsorption du BC sur ND

Modèles	Paramètres	ND
	Q_e	14,622 (mg/g)
Langmuir type I	Q_e (mg/g)	16,940
	K_L (L/g)	0,2605
	R^2	0,9285
Freundlich	K_f (L/g)	1,2342
	$1/n$	0,5031
	R^2	0,8482

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.2, l'isotherme de Langmuir type (I) est le modèle applicable avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,9285$) très proche de l'unité et aussi la quantité du BC adsorbée calculé théoriquement (16,94 mg/g) est presque proche à la valeur expérimentale (14,622 mg/g). Le facteur de séparation adimensionnel ($R_L=0,2605$) est inférieur à 1, ce qui fait qu'il ya une adsorption très favorable [99-100].

Pour le modèle de Freundlich, le coefficient de corrélation est proche de l'unité et donc ce modèle-ci décrit bien l'adsorption du BC.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a pour intérêt de répondre à l'exigence de la dépollution des eaux chargées en rejets textiles qui comportent divers colorants nocifs.

L'étude de l'adsorption du colorant BC sur la poudre de noyaux de dattes a fait l'objet de ce travail.

Pour atteindre notre objectif, plusieurs paramètres ont été étudiés tel que : le pH, le rapport solide liquide, la concentration initiale des solutions, ceci afin d'optimiser l'adsorption du colorant BC.

L'étude cinétique a montré que l'équilibre s'établit au bout de 80 minutes. Une quantité de 1,5 mg/g a été adsorbée et le modèle du pseudo second ordre est bien adapté pour décrire la fixation de la molécule du BC sur la poudre des noyaux de dattes.

L'étude de l'effet du pH a montré une efficacité de rétention maximale à pH=2 avec un taux d'élimination de 94,7%.

L'étude de l'effet de la masse a montré que l'augmentation de la dose du biomatériau (ND) engendre une augmentation de la capacité d'élimination.

L'étude de l'effet de la concentration initial a montré une efficacité d'élimination à plus de 90% dans le cas des solutions faiblement concentrées.

L'isotherme d'adsorption du BC est de type L selon la classification de Giles, ceci est en corrélation avec le modèle de Langmuir.

La poudre de ND brute c'est avéré être un support qui a une bonne affinité d'adsorption vis-à-vis du colorant BC. L'abondance de ce matériau, généré par la consommation de dattes apprécié de tous, peut être valoriser comme adsorbant à faible cout qui peut éventuellement contribuer au traitement des effluents textile en attendant de trouver de meilleurs adsorbant naturels, toujours dans un but écologique et rentable.

- [1] Aluyor, Emmanuel O., and Olalekan AM Badmus. "COD removal from industrial wastewater using activated carbon prepared from animal horns." *African Journal of Biotechnology* 7.21 (2008): 3887.
- [2] Rodier, Jean, Ch Geoffray, and L. Rodi. "L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie." (1984): 1343-1352.
- [3] Capon, Mady, Véronique Courilleau-Haverlant, and Cécile Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs*. Cultures et techniques, 1993.
- [4] Rangabhashiyam, S., N. Anu, and N. Selvaraju. "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1.4 (2013): 629-641. [5] Demirbas, Ayhan. "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review." *Journal of hazardous materials* 167.1-3 (2009): 1-9.
- [6] Djebbar, K. E., and Sihem Aliouche. "Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux." (2017).
- [7] Udeozor, S. O., and B. O. Evbuomwan. "The effectiveness of snail shell as adsorbent for the treatment of waste water from beverage industries using H₃PO₄ as activating agent." *J of Engineering* 4 (2014).
- [8] Udeozor, S. O., and B. O. Evbuomwan. "The effectiveness of snail shell as adsorbent for the treatment of waste water from beverage industries using H₃PO₄ as activating agent." *J of Engineering* 4 (2014).
- [9] Seyewetz, Alphonse, and Paul Sisley. *Chimie des matières colorantes artificielles*. Masson, 1896.
- [10] Mansour, Hedi Ben, et al. "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." *Revue des sciences de l'eau* 24.3 (2011): 209-238.
- [11] Barka, Noureddine. "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté." *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc* (2008).
- [12] Benhellal, Hassiba. *Etude Théorique Des Membranes Hybrides*. Diss. université ibn khaldoun-tiaret, 2020. [13] Noll, K. E., V. Gounaris, and W. S. Hou. "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control|| Lewis." *Chelsea, MI* (1992): 21-22.
- [14] Manceau, Alain, Matthew A. Marcus, and Nobumichi Tamura. "Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques." *Reviews in mineralogy and geochemistry* 49.1 (2002): 341-428.

- [15] Özcan, Ali, et al. "Degradation of picloram by the electro-Fenton process." *Journal of Hazardous Materials* 153.1-2 (2008): 718-727.
- [16] Chuah, Teong Guan, et al. "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview." *Desalination* 175.3 (2005): 305-316.
- [17] ARAREM, Faïza. *Synthèse et caractérisation de biopolymères: Application au piégeage de colorants*. Diss. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2011.
- [18] Lafleur, Colin, et al. "Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles." *Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc)* (2008): 80-84.
- [19] Enriquez, Rosario, and Pierre Pichat. "Interactions of humic acid, quinoline, and TiO₂ in water in relation to quinoline photocatalytic removal." *Langmuir* 17.20 (2001): 6132-6137.
- [20] Arslan, Idil, Isil Akmehmet Balcioglu, and Detlef W. Bahnemann. "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 26.3 (2000): 193-206.
- [21] Errais, Emna. *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Diss. Strasbourg, 2011.
- [22] Lambert, S. D., et al. "Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides." *Water science and technology* 36.2-3 (1997): 173-180.
- [23] Bouafia, Souad. "Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels." *pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Saâd Dahlab, Blida, Algérie* (2010).
- [24] Van der Bruggen, Bart, Liesbeth Lejon, and Carlo Vandecasteele. "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes." *Environmental science & technology* 37.17 (2003): 3733-3738.
- [25] Bouahcida, Khadidja, and Madiha Boubaaya. *Elimination de la pollution industrielle de textile par adsorption*. Diss. Univ M'sila, 2020.
- [26] Robinson, Tim, et al. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource technology* 77.3 (2001): 247-255.
- [27] Dinçer, Ali Rıza, Yalçın Güneş, and Nusret Karakaya. "Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials* 141.3 (2007): 529-535.

Références bibliographiques

- [28] Calvet, Raoul, and ARVIEU JC. "MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE. ADSORPTION DES PESTICIDES PAR LES SOLS ET LEURS CONSTITUANTS. IV: CONSEQUENCES DES PHENOMENES D'ADSORPTION." (1980).
- [29] Benamraoui, Faouzia. *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Diss. 2018.
- [30] Senesi, N. "Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron." (1989): 37-90.
- [31] Abouzaid, A. *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile*. Diss. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [32] Gilbert, P., D. Pemberton, and Diane E. Wilkinson. "Synergism within polyhexamethylene biguanide biocide formulations." *Journal of Applied Bacteriology* 69.4 (1990): 593-598.
- [33] BOUTADARA, FATIMA, Oum Elkheir MOUCHAHANA, and Abdelkader IDDOU. *Détermination des paramètres physico-chimiques gouvernant la bio-élimination d'un colorant en milieu aqueux*. Diss. université Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [34] Mechrafi, E. "Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux." *Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, Rabat, Maroc* (2002).
- [35] Kannan, Nagarethinam, and Mariappan Meenakshi Sundaram. "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study." *Dyes and pigments* 51.1 (2001): 25-40. [36] Lian, Lili, Liping Guo, and Chunjing Guo. "Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite." *Journal of hazardous materials* 161.1 (2009): 126-131.
- [37] Lengaye, Saint-Cyr, et al. "Etude expérimentale et comparative de filtre composite en argile, charbon actif et filtre moderne à partir des analyses des quatre échantillons des eaux de Dang de la région de l'Adamaoua." *Journal of the Cameroon Academy of Sciences* 15.2 (2019): 93-107.
- [38] BOULKRAH, Hafida. "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants." (2008). [39] Ho, Yu Sh, J. C. Y. Ng, and G. McKay. "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents." *Separation and purification methods* 29.2 (2000): 189-232.
- [40] Cochrane, E. L., et al. "A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media." *Journal of hazardous materials* 137.1 (2006): 198-206.
- [41] Batzias, F. A., and D. K. Sidoras. "Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems." *Bioresource Technology* 98.6 (2007): 1208-1217.

- [42] Batzias, F. A., and D. K. Sidoras. "Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems." *Bioresource Technology* 98.6 (2007): 1208-1217.
- [43] Meziti, C. "Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile." *mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de Bejaia* (2009).
- [44] Talidi, Abdellah. "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée." (2006).
- [45] Salam, I. I., and T. J. Bandoz. "Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon." *J. Colloid Interface Sci* 264 (2005): 37-312.
- [46] Bagane, Mohamed, and Sami Guiza. "Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption." *Annales de Chimie Science des Matériaux*. Vol. 25. No. 8. No longer published by Elsevier, 2000.
- [47] Meunier, F., and Liang-Ming Sun. "Adsorption aspects théoriques." *Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire: TIB318DUO (ref. article: j2730)* (2003).
- [48] Kruk, Michal, et al. "Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.19 (2005): 9216-9225.
- [49] Hall, Kenneth R., et al. "Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions." *Industrial & engineering chemistry fundamentals* 5.2 (1966): 212-223.
- [50] Laksaci, Hamza, et al. "Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides." *Journal of cleaner production* 147 (2017): 254-262.

Résumé

Dans la présente étude, nous avons étudié l'élimination par adsorption, en mode batch, du colorant anionique bleu de cibacron (BC) sur un biosorbant, à savoir la poudre de noyaux de dattes (ND) brute.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'équilibre est atteint au bout de 80 minutes avec une quantité adsorbée de 1,5 mg/g du BC.

Une étude paramétrique a été effectuée pour examiner l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption à savoir : le pH, rapport solide liquide, la concentration initiale, la description de la modélisation cinétique et l'isotherme d'adsorption. Les résultats ont montré qu'à pH=2 la quantité maximale adsorbée est de 1,5 mg/g. La modélisation de la cinétique PSO et d'isotherme d'adsorption ont montré que la sorption du BC se produit en monocouche, le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour la fixation du BC.

Mots clés : Adsorption, bleu de cibacron, noyaux de dattes

Abstract

In the present study, we investigated the removal by adsorption, in batch mode, of the anionic cibacron blue (BC) dye on a biosorbent, namely raw date kernel (ND) powder.

The experimental results showed that equilibrium is reached after 80 minutes with an adsorbed quantity of 1.5 mg/g of BC.

A parametric study was carried out to examine the influence of certain operating parameters on the adsorption capacity, namely: the pH, the carbon dose, the initial concentration, the description of the kinetic modeling and the adsorption isotherm. The results showed that at pH=2 the maximum quantity adsorbed is 1.5 mg/g. The modeling of the PSO kinetics and the adsorption isotherm showed that the sorption of BC occurs in a monolayer, the Langmuir model is best suited for the fixation of BC.

Keywords: Adsorption, cibacron blue, charcoal, kinetics