

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة موالى الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saïda



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

En Chimie

**Spécialité : Chimie inorganique**

Thème

N° d'Ordre

***L'étude de l'adsorption des polluants par un biomatériau issu des déchets de dattes***

Présenté par :

■ **M<sup>lle</sup> : BOUCIF FATMA**

Soutenu le : 10/06/2024

Devant le jury composé de :

**Président (e)**

**BOUTALEB NADIA**

**MCA Univ de Saïda**

**Examineur (trice)**

**OULD KADA ZAHRA**

**MCA Univ de Saïda**

**Rapporteur**

**ZAOUI FATIHA**

**Pr Univ de Saïda**

**Année universitaire 2023/2024**

## Dédicaces

*À celui qui a été ma source de soutien et de générosité : mon cher père,*

*que Dieu ait pitié de lui.*

*À celle qui m'a comblé d'affection et de douceur, et qui a rendu ma vie*

*heureuse et sécurisée ma chère mère.*

*À mes frères et sœurs et à leurs enfants.*

*À mes amis.*

*A toutes les personnes proches de mon cœur.*

## **Remerciements**

Avant tout nous tenons à remercier Dieu qui nous à donner la volonté, la force et le courage pour achever ce mémoire.

A travers ce modeste travail, je tiens à remercier vivement mon encadreur Mme **Zaoui Fatiha** professeur à l'université de Saida pour l'intéressante documentation qu'elle a mise à ma disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'elle m' a apportées durant mon étude et a la réalisation de ce travail.

Je remercie **Mme Boutaleb Nadia** maitre de conférences A à l'université de Saida pour l'honneur qu'elle ma fait pour présider ce jury.

Je remercie aussi **Mme OULD KADA Zahra** maitre de conférences A à l'université de Saida pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux enseignants du département de chimie de la faculté des sciences de l'Université de Saida, pour m'avoir fourni les outils indispensables tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, j'adresse toute ma gratitude à mes parents, frères, sœurs et amis, qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenus et encouragés tout au long de mes études.

## Abréviations

**NDB** : Noyaux des dattes bruts

**NDC** : Noyaux des dattes calcinés

**ND** : Noyaux des Dattes

**T** : Température

**m** : Masse

**C** : Concentration

**R(%)** : Rendement

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**t**: Temps de contact

**k<sub>1</sub>**: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre

**k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre

**q<sub>e</sub>**: Quantité adsorbée

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbat

**C<sub>e</sub>** : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

**m** : Masse de l'adsorbant en gramme

**V** : Volume prélevé de la solution

**q<sub>m</sub>**: Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide

**b**: Constante de Langmuir

**K<sub>F</sub>**: Constante d'équilibre de Freundlich

**ΔH°**: Enthalpie standard

**ΔS°**: Entropie standard

**ΔG°**: Energie libre standard

## Liste des tableaux

Tableau 1:Tableau1: Longueur d'onde des couleurs.....	6
Tableau 2:Caractéristiques de la fuchsine. ....	10
Tableau 3:Les caractéristiques physicochimiques du zinc .....	14
Tableau 4:Le phénomène d'adsorption. ....	23
Tableau 5:Composition biochimique des noyaux des dattes.....	32
Tableau 6:Nombre de palmiers dattiers en Algérie .....	33
Tableau 7: Les réactifs chimiques utilisés .....	38
Tableau 8:Composition chimique des noyaux des dattes .....	42
Tableau 9:Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND .....	43
Tableau 10:Tableau Récapitulative du model cinétique.....	55
Tableau 11:Constantes des deux isothermes d'adsorption du Zn(II) par les NDB et NDC .....	57
Tableau 12:Paramètres thermodynamique de Zn <sup>2+</sup> .....	59
Tableau 13:Constantes des deux isothermes d'adsorption de la Zn Fuchsine par les NDB et NDC.....	67
Tableau 14:Tableau Récapitulative du model cinétique.....	68
Tableau 15:Paramètres thermodynamique de la Fuchsine .....	69

## Liste des figures

Figure 1: Pollution de l'eau due aux jets de colorants.....	9
Figure 2: Structure du colorant de Fuchsine basique .....	10
Figure 3: Les formes de zinc .....	14
Figure 1: Le phénomène d'adsorption. ....	22
Figure 2: Le phénomène d'adsorption. ....	23
Figure 3: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain. ....	26
Figure 4: Classification des isothermes d'adsorption.....	29
Figure 5: Les principaux adsorbants.....	30
Figure 6: Noyaux des dattes .....	31
Figure 7: Coupe longitudinale d'un noyau de datte .....	31
Figure 1: Schéma représentative de procédé d'adsorption .....	39
Figure 2: Schéma représentative des étapes d'expérimentale.....	40
Figure 3: Lavage des noyaux broyés .....	45
Figure 4: Broyage après séchage .....	41
Figure 5: Broyage et tamisage .....	41
Figure 6: Spectre infrarouge des noyaux de dattes (ND) .....	43
Figure 7: Point de charge nulle de NDB .....	48
Figure 8: Point de charge nulle de NDC.....	44
Figure 9: Courbe d'étalonnage de Zn(II).....	46
Figure 10: Effet de temps sur l'adsorption des ions du zinc par les dates (NDC-NDB).....	47
Figure 11: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du zinc par les biomatériaux NDB-NDC .....	47
Figure 12: Effet de concentration sur l'adsorption des ions du zinc par les dates (NDC-NDB) .....	48
Figure 13: Influence de la masse sur l'adsorption du zinc sur les matériaux NDB et NDC ....	49
Figure 14 : Influence du pH sur l'adsorption du zinc par NDB .....	50
Figure 15: Influence du PH sur l'adsorption du zinc par NDB .....	50
Figure 16: Diagramme de pourbaix de Zn(II) .....	51
Figure 17: Influence de la température sur l'adsorption du zinc par NDB .....	51

Figure 18:Influence de la température sur l'adsorption du zinc par NDB .....	52
Figure 19 :Influence d'ion commun de Zn(II) NDB .....	57
Figure 20:Influence d'ion commun de Zn(II) NDC .....	53
Figure 21:Détermination des constantes des vitesses de pseudo 1er ordre de l'adsorption de zinc sue NDB et NDC .....	54
Figure 22:Détermination des constantes des vitesses de pseudo second ordre de l'adsorption de zinc sue NDB et NDC.....	55
Figure 23:L'isotherme d'adsorption de Zn(II) NDB .....	60
Figure 24:L'isotherme d'adsorption deZn(II) NDC.....	56
Figure 25:Linéarisation de Langmuir Zn(II) NDB.....	60
Figure 26:Linéarisation de Langmuir Zn(II) NDC.....	56
Figure 27:Linéarisation de Freundlich Zn(II) NDB .....	61
Figure 28:Linéarisation de Freundlich Zn(II) NDC .....	57
Figure 29:Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Zn(II) .....	59
Figure 30:La courbe d'étalonnage de la Fuchsine basique.....	60
Figure 31:Influence de temps sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC.....	61
Figure 32 :Influence de temps sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC.....	61
Figure 33:Influence de concentration sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC .....	62
Figure 34:Influence de la masse sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC.....	62
Figure 35:Influence de PH sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC .....	63
Figure 36:Influence de PH sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC .....	64
Figure 37:Influence de température sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC.	64
Figure 38:Influence de température sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC.	65
Figure 39:Isotherme d'adsorption de Fuchsine NDB .....	70
Figure 40: Isotherme d'adsorption de FuchsineNDC .....	65
Figure 41:Isotherme de Langmuir de Fuchsine NDB .....	70
Figure 42:Isotherme de Langmuir de Fuchsine NDC.....	66
Figure 43:Isotherme de Freundlich de Fuchsine NDB .....	71
Figure 44:Isotherme de Freundlich NDC .....	66
Figure 45:Cinétique de pseudo premier-ordre. De la Fuchsine .....	67
Figure 46:Cinétique de pseudo second-ordre .....	68
Figure 47:Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Fuchsine .....	68

## Table des matières

Introduction générale	01
Références :	01
Chapitre I : Revues Bibliographiques sur les polluants	05
Introduction	05
I.2 .Les types des polluants	05
I.2.1 Les polluants organique	05
I.2.1.1.1Définition d'un colorant	06
I.2.1.1.2.Origine de colorants	07
A. Colorants naturels	07
B.Colorants d'origine végétale	07
C. Colorants d'origine animale	08
D. Colorants d'origine minérale	08
E. Colorants synthétiques	08
I.2.1.1.3. Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement	08
I.2.1.1.4 Utilisation des colorants	09
I.2.1.1.5. Toxicité des colorants.	10
I.2.1.1.6. Colorants étudié (la fuchsine basique)	10
A. Définition	10
B. Source de la Fuchsine	11
C.Impact de la fuchsine sur le milieu aquatique	12
D. Utilisation de la fuchsine	12
I.2.2 Les polluants inorganique	12
I.2.2.1.Exemples d'un polluant inorganique (les métaux lourd)	13
I.2.2.1.1Définition des métaux lourds	13
I.2.2.1.2Origine des métaux lourds	13
I.2.2.1.3 Toxicités des métaux lourds	14
I.2.2.1.4 Domaines d'application des métaux lourds	14



I.2.2.1.5 Elément Zinc	15
A- Propriétés physico-chimiques	15
B.Source de zinc	16
B.2.Sources anthropiques	17
I.1.2.2.6. Effet de zinc sur la santé	17
I.1.2.2.7. Impact sur l'environnement	17
Références	19
Chapitre II : Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption	23
II.1.Introduction	23
II.2.Types d'adsorption	23
II.2.1.L'adsorption chimique (Chimisorption,)	23
II.2.2. L'adsorption physique (Physisorptions)	24
II.3. Facteur influençant l'adsorption	25
II.3.1. Influence du pH sur l'adsorption	25
II.3.2.Influence de la température	25
II.3.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption	25
I I.3.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption	25
II.3.5.La Surface spécifique	26
II.3.6. La Porosité	26
II.3.7. La Polarité	26
II.3.8. Influence de temps de contact	26
II.4. Mécanisme d'adsorption	26
II.5.Modélisation des cinétiques d'adsorption	27
II.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre	27
II.6. Les isothermes d'adsorption	29
II.6.1.Modèle de l'isotherme de Langmuir	29
II.6.2.Model de l'isotherme de Freundlich	29
II.6.3. Modèle de Temkin	30
II.7. Classification des isothermes d'adsorption	30
II.7. Matériaux adsorbants	31
II.8.Les noyaux des dattes	33
I.I8.Introduction	33
II.8.2 Définition	33
II.8.3 Composition biochimique	33
II.8.4.Effets des noyaux de dattes sur la sante	34

Conclusion	36
Références :	40
Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDBet NDC)	40
Introduction	40
III.1.Matériels et verreries utilisés	40
III.1.1. Verreries utilisés	40
III.1.2.Matériels utilisés	40
III.1.3.Réactifs chimiques utilisés	41
III.2. Protocole expérimentale d'adsorption :	43
III.3 .Préparation du bio matériau	43
III.3.1. Noyaux des dattes	44
III.3.2Caractérisation physico-chimique des biomatériaux	46
III.4 Le point de charge zéro du biomatériau :	47
III.5. L'étude de l'adsorption du Zn(II)	47
III. 5.1.La courbe d'étalonnage de Zn(II)	48
III.5.2 .Etude paramétriques	48
III.5.2.1. Etude cinétique	50
III.5.2.2.Effet de concentration	51
III.5.2.3. Effet de masse d'adsorbant	51
III.5.2.4Effet du pH de la phase aqueuse initiale	53
III.5.2.5.Effet de température	55
III.5.2.6. Effet d'ion commun (force ionique)	55
III.5.2.7 .Modélisation de la cinétique d'adsorption	56
A.Le modèle du pseudo premier ordre	56
B.Le modèle du pseudo second ordre	57
III.5.2.8. Isothermes d'adsorption	59
III.5.2.9. Etude thermodynamique d'adsorption de Zn(II) sur les matériaux NDB et NDC	61
III.6 .L'étude de l'adsorption de la Fuchsine basique	63
III.6.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage	64
III.6.2 L'étude paramétrique de l'adsorption de la Fuchsine basique	65
III6.2.1. Effet du temps de contact	66
III.6.2.2. Effet de concentration	66
III.6.2.3 .Effet de masse	67

III.6.2.4 Effet de pH	69
III.6.2.5. Effet de température	69
III.6.2.6 .Isothermes d'adsorption de la Fuchsine	69
III.6.2.7. Modèles cinétiques de l'adsorption de la Fuchsine basique	70
A. Modèle. cinétique de pseudo premier-ordre	70
B.Modèle cinétique de pseudo second-ordre	70
III.6.2.8. Etude thermodynamique d'adsorption de la fuchsine sur les matériaux NDB et NDC	71
Conclusion :	71
Références	72
Conclusion générale	74

**Résumé :**

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances de deux matériaux naturels, à savoir la poudre de noyaux de dattes à l'état brut et calciné, dans l'élimination d'un colorant la fuchsine et des ions Zinc (II) présents dans des solutions aqueuses. Nous avons testés l'efficacité de ces matériaux en fonction de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la température, le pH, la concentration initiale de la solution et le rapport solide-solution. La modélisation de la cinétique du colorant et les ions Zinc(II) a démontré sa correspondance avec le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux types de matériaux examinés. Sur le plan thermodynamique, nous avons observés que le processus de rétention du colorant est spontané et exothermique. L'étude de l'adsorption du colorant et du métal par les deux adsorbants a révélé une plus grande affinité du colorant et du métal pour la poudre de noyaux de dattes calcinés. En outre, les capacités d'adsorption du colorant et du métal sont plus élevées avec la poudre de noyaux de dattes calcinés par rapport à celle obtenue avec la poudre de noyaux de dattes à l'état brut. Ces résultats nous ont conduits à choisir la poudre de noyaux de dattes calcinés comme matériau présentant une capacité d'adsorption élevée.

**Mots-clés :** Biomatériaux, Adsorption, Fuchsine, Zn(II), Cinétique, Modélisation, Isotherme.

**Abstract :**

The objective of this study is to evaluate the performance of two natural materials, namely raw and calcined date pit powder, in the removal of the dye fuchsine and Zinc (II) ions present in aqueous solutions. We tested the effectiveness of these materials based on various parameters such as contact time, adsorbent mass, temperature, pH, initial solution concentration, and the solid-solution ratio. The modeling of the kinetics of the dye and Zinc (II) ions demonstrated a fit with the pseudo-second-order kinetic model for both types of materials examined. Thermodynamically, we observed that the dye retention process is spontaneous and exothermic. The study of the adsorption of the dye and the metal by the two adsorbents revealed a greater affinity of the dye and the metal for the calcined date pit powder. Additionally, the adsorption capacities of the dye and the metal are higher with the calcined date pit powder compared to the raw date pit powder. These results led us to choose the calcined date pit powder as the material with a high adsorption capacity.

**Keywords:** Biomaterials, Adsorption, Fuchsine, Zn(II), Kinetics, Modeling, Isotherm

## الملخص

نیشوفلا ءغبص ءلاز إ يف ،سلكلماو ماخلا رمتلا بون قوحسم امهو ،نيتيعيبط نيتدام ءادا ميقت وه تساردلا هذه فده كنزلا تانويأو (II) ،سملاتلا نمز لثم ربياعم ءدع بلعء انب داوملا هذه قيلاعف انربتخا دقل .قيئاملا ليلاحملا يف ءدوجوملا ءجمن ترهظأ دقو .لولحملا-بلصلا قيسنو لولحملل يئادتبلا زيكرتلا ،بنيجورديهلا سلا ،قرارحلا ءجرد ،زتملا ءلك كنزلا تانويأو ءغبصلا قيكرح (II) .سوردملا داوملا نم نيعونلا لاكل قبياكل قينائل ءجردلا نم قيكرحلا جئومن عم اهقفاوت ءغبصلا زازتما تسارد تفشك دقو .قرارحل ءراطو قينائلت ءغبصلا سايتحا قيلم نأ انظحلا ،تيكيمانيدومرثلا قيحانلا نم نإف ،كلذ بلا ءفاضلاب .سلكلما رمتلا بون قوحسمل ريكأ قبيذاج امهل نءعملو ءغبصلا نأ نيزتملا ءطساوب نءعملو مادختساب اهيلع لوصحلا مت يتلا كلتب ءتراقم سلكلما رمتلا بون قوحسم عم بلعأ نءعملو ءغبصلل زازتملا تاردق قيلاع زازتما ءردق تاذ ءدامك سلكلما رمتلا بون قوحسم رايتخا بلا جنائللا هذه انءدق .ماخلا رمتلا بون قوحسم.

تاملكلا :قيحاتفملا ،داوملا ،تيويحلا ،صااستملا ،نیشوفلا ،Zn(II) ،تيكرحلا ،ءجمنلا

# **Introduction générale**

### **Introduction générale**

La pollution de l'environnement reste toujours un problème d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des métaux lourds, et les colorants susceptibles de créer des nuisances importantes liées à la toxicité de ces éléments chimiques [1]. Les normes deviennent de plus en plus draconiennes en abaissant les valeurs limites de concentration en espèces métalliques admises dans les eaux de rejet, par exemple la concentration limite actuelle du zinc est fixée à  $2\text{mg.l}^{-1}$  selon l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux rejets des eaux résiduaires dans le milieu naturel [2]. Ces contraintes obligent les industries à dépolluer leurs effluents métallifères, afin de satisfaire aux normes de rejet édictées par la législation en vigueur. Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [3]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables [4].

Face à cette tendance, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée ; en fonction des caractéristiques spécifiques des effluents et du degré d'épuration souhaité, diverses techniques classiques de purification sont mises en œuvre, telles que la flottation, la neutralisation, la précipitation et l'échange d'ions [5]. Néanmoins, il s'est avéré que ces techniques sont coûteuses et ne satisfont pas pleinement les exigences d'ordre technique, économique et écologique.

Par conséquent, le besoin de systèmes plus spécifiques pour la récupération de ces polluants a mené à la substitution de ces techniques par d'autres technologies émergentes telles que la séparation par l'adsorption sélective ; par membrane, l'électrodialyse et l'oxydation avancée. Notant pour le cas de l'adsorption, un grand effort est destiné à la synthèse de nouvelles classes d'adsorbants capables d'améliorer l'efficacité et la sélectivité d'extraction d'une large gamme d'espèces de polluants [6].

De ce fait, un nouveau concept qui se base sur l'application des biomatériaux qui sont de nouveaux adsorbants développés dans la protection de l'environnement. Ils sont abondants, moins coûteux et permettent une très bonne élimination des polluants organiques et inorganiques [7].



Durant ces dernières années plusieurs travaux de recherches ont été consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme : charbon actif [8, 9,10].

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants compétitifs au charbon actif à base de noyaux des dattes disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse. Le présent travail a pour but de : Tester deux noyaux dattes NDB/NDC de la région sud Brezina El bayadh d'Algérie : en vue d'éliminer d'un polluants organique (colorant la fuchsine) et d'un polluant inorganique le Zn(II).

Ce mémoire s'articule autour de trois grands chapitres :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique sur les polluants organique et inorganique.

Le second chapitre reporte sur le phénomène d'adsorption et son intérêt dans l'élimination des polluants. Et une description générale sur les biomatériaux et leurs applications dans le domaine de l'adsorption.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'adsorption des polluants par les biomatériaux issus des déchets des dattes sont relatés dans le troisième chapitre.

Enfin, la conclusion générale permettant de faire le bilan sur l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail et des perspectives.

**Références :**

- [1] Houssem. Ch, Etude de la pollution marine par les hydrocarbures et caractérisation de leurs effets biochimiques et moléculaires sur la palourde de *Ruditapes* sp. Géochimie. Université de Bordeaux; Université de Monastir (Tunisie), (2015).
- [2] Ingrid. V, Impact des rejets de cuivre et zinc en milieu aquatique : circulation, spéciation, biodisponibilité, bioaccumulation, transfert et toxicité. Ecotoxicologie. Université Paul Verlaine - Metz, Français, (2004).
- [3] Mansour. H, B. Boughzala, O.Dridi, D. Barillier, D. Chekir-Ghedira, L, & Mosrati. R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(3), 209–238, (2011).
- [4] Boudershem.S, Lakhal.W valorisation des déchets naturels pour le traitement des eaux résiduaire textiles, Université de M' hamed Bougara de Boumerdes (2019/2020).
- [5] Cleophee. G, Adsorption de "métaux lourds" par des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau. *Chimie théorique et/ou physique*. Université de Strasbourg, Français(2022).
- [6] Moumin Aden. Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées. *Chimie inorganique*. Université Bourgogne Franche-Comté, Français. (2020).
- [7] Lahmar. A, Valorisation des bioadsorbants à faible coût pour l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux, Université Badji Mokhtar- Annaba, (2021).
- [8] Adrar .I, utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions  $Fe^{2+}$  en solution aqueuse, Université mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (19/03/2016).
- [9] Jemni et al, Coffee of roasted kernels of three dates's varieties: Deglet Nour. *European Journal of Chemistry, Environment and Engineering Sciences*, 2p. (2017)
- [10] Mrabet.A, Rodríguez-Gutiérrez.G, Guillén-Bejarano.R, Rodríguez-Arcosa.R, Sindicb.M et Jiménez-Araujoa.A, 2022. Optimization of date seed oil extraction using the assistance of hydrothermal and ultrasound technologies, *GRASAS Y ACEITES* 73 (2), p2(2022).

# Chapitre I

### **Chapitre I : Revues Bibliographiques sur les polluants**

#### **Introduction**

La pollution se réfère à la détérioration ou à la perturbation d'un écosystème ou de la biosphère, résultant de l'introduction, principalement par l'activité humaine, de substances (physiques, chimiques ou biologiques) ou de radiations qui perturbent le fonctionnement normal de cet écosystème. Ses conséquences sont significatives pour la santé et la biosphère, se manifestant par l'exposition aux polluants et le changement climatique qui altère le climat terrestre et son écosystème. Ceci entraîne l'émergence de maladies nouvelles dans certaines régions, la migration d'espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent pas s'adapter à leur nouvel environnement [1].

#### **I.1. Définition du polluant**

Un polluant est un agent physique, chimique, ou biologique qui occasionne une perturbation ou une nuisance dans un environnement liquide ou gazeux. Dans une acception plus large, il s'agit d'agents qui entraînent une altération des caractéristiques de l'environnement, même lorsqu'ils sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité.

#### **I.2. Types des polluants**

##### **I.2.1. Les polluants organique**

Les substances organiques représentent la majorité et la plus grande menace en termes de pollution. Certaines de ces substances sont même carcinogènes ou mutagènes, soulignant ainsi l'importance de leur élimination. Elles peuvent être classées en différentes catégories telles que les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides, formant ainsi la principale source de pollution des ressources en eau. Ces composés organiques proviennent principalement des déchets domestiques (comme les déjections animales et humaines, les graisses, etc.) ainsi que des rejets industriels. Leur présence entraîne une diminution du taux d'oxygène dans les milieux aquatiques, ce qui a des conséquences

Néfastes évidentes sur la faune. Ces polluants incluent également les déchets carbonés tels que la cellulose issue des papeteries, le sucre ou le lactosérum provenant des industries agroalimentaires. Contrairement aux matières en suspension, ces substances organiques constituent une source de nourriture idéale pour les microorganismes aquatiques, favorisant ainsi leur prolifération. Cependant, cette

dégradation des matières organiques conduit à une diminution de l'oxygène dans l'eau, ce qui est fatal pour la vie aquatique. Les microorganismes tentent alors de compenser ce manque d'oxygène en utilisant les sulfates dissous, les réduisant en sulfure qui se libère sous forme de sulfure d'hydrogène, dégageant ainsi une odeur désagréable d'œufs pourris [2].

### I.2.1.1. Cas des colorants

#### I.2.1.1.1. Définition d'un colorant

Le terme "colorant" désigne toute substance colorée utilisée pour modifier la couleur d'un matériau (textile, papier, aliment). Un colorant peut être une teinture s'il se dissout dans le milieu qu'il colore, ou un pigment s'il reste insoluble dans ce milieu. Les colorants possèdent deux propriétés distinctes : la couleur et la capacité à adhérer à un support comme une fibre. Cette dernière propriété résulte de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre, où une liaison sélective se forme entre la partie réactive de la molécule colorante et la molécule à teindre. Contrairement aux pigments, les colorants se dissolvent dans le bain de teinture aqueux, tandis que les pigments insolubles sont suspendus dans un liant organique. Ces deux types de substances font partie de la famille des matières colorantes [3].

**Tableau1:** Longueur d'onde des couleurs [4].

Longueur d'onde(nm)	Champchromatique	Couleur	Longueur d'onde(nm)	Champchromatique	Couleur
380—449	Violet	445	573—575	Jaune-vert	574
449—466	Violet-bleu	455	575—579	Jaune	577
466—478	Bleu-violet	470	579—584	Jaune-orangé	582
478—483	Bleu	480	584—588	Orangé-jaune	586
483—490	Bleu-vert	485	588—593	Orangé	590
490—510	Vert-bleu	500	593—605	Orangé-rouge	600
510—541	Vert	525	605—622	Rouge-orangé	615
541—573	Vert-jaune	555	622—780	Rouge	650

#### I.2.1.1.2. Origine de colorants

Il y a deux principales catégories de colorants : les naturels et ceux fabriqués par synthèse chimique.

### **A. Colorants naturels**

À partir de 1500 avant notre ère, les Égyptiens ont commencé à produire des teintures en utilisant le safran pour le jaune, le pastel pour le bleu, la garance pour le rouge, ainsi que l'indigo et la pourpre. Depuis lors, la plupart des colorants utilisés sont d'origine végétale, provenant d'extraits de plantes, d'arbres ou de lichens, ou bien d'origine animale, provenant d'insectes tels que le kermès et la cochenille, ou encore de mollusques comme la pourpre, voire même de micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels disponibles n'a jamais dépassé quelques dizaines. Ces colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples tels que le chauffage ou le broyage. Parmi eux, on distingue généralement deux catégories principales : les colorants à mordant et les colorants de cuve [5].

### **B. Colorants d'origine végétale**

La majorité des colorants naturels relèvent de cette classification. Ils proviennent de différentes parties des plantes telles que les fleurs, les fruits, les graines, les feuilles, les écorces, les troncs, les racines, et autres. En Inde, on recense près de 450 plantes utilisées comme colorants [6,7].

### **C. Colorants d'origine animale**

Malheureusement, les colorants d'origine animale ne proposent pas une gamme étendue de teintes. Les noirs sont les plus communs et peuvent être obtenus à partir de divers animaux. Ce processus implique la calcination, généralement des os, dans un environnement clos, tel qu'un récipient hermétique. Une fois calcinée, la matière devient friable et peut être broyée pour obtenir le colorant. En ce qui concerne la fabrication du colorant rouge, dérivé de

L'exsudation de corps desséchés d'insectes, notamment la cochenille, elle suit à peu près les mêmes étapes que celles des colorants végétaux [8].

### **D. Colorants d'origine minérale**

Les colorants naturels minéraux sont issus de roches primitives extraites dans des carrières, puis séchées, broyées et parfois calcinées pour obtenir différentes teintes. Leur résistance aux rayons UV et aux conditions météorologiques est remarquable, les rendant idéaux pour les enduits traditionnels, les badigeons, la coloration des chaux, des plâtres et

des ciments. Ces colorants minéraux tirent leur teinte de l'oxyde de fer, parfois associé à l'oxyde de manganèse [9].

### **E. Colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques sont créés à partir de composés dont les matières premières comprennent des molécules telles que le benzène, qui est obtenu par la distillation de la houille. À partir de ces matières premières, une série de procédés chimiques est employée, généralement impliquant le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la substance de départ par des éléments ou des radicaux spécifiques. C'est ainsi que sont produits les intermédiaires, qui sont ensuite utilisés dans la fabrication du colorant final [10].

#### **I.2.1.1.3. Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement**

Les colorants sont des composés qui se dégradent difficilement par les microorganismes, et ils présentent un danger pour la santé humaine, les animaux et l'environnement. Ils peuvent entraîner divers effets néfastes sur la santé humaine, certains étant carcinogènes, mutagènes et tératogènes, susceptibles de provoquer des affections telles que des nausées, des hémorroïdes, des ulcères cutanés et muqueux, ainsi que de graves irritations du système respiratoire [11,12].

Les eaux résiduaires issues des processus utilisant des colorants organiques présentent des niveaux élevés de demande biochimique en oxygène (DBO) et de demande chimique en oxygène (DCO), ainsi que des concentrations élevées de matières solides. Environ 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées, ce qui représente un risque de pollution pour les cours d'eau et les écosystèmes aquatiques, affectant notamment la faune et la flore [13]. De plus, les agents colorants peuvent perturber la transmission de la lumière dans l'eau, ce qui bloque la photosynthèse des plantes aquatiques.



**Figure 1:** Pollution de l'eau due aux jets de colorants.

### **I.2.1.1.4. Utilisation des colorants**

L'industrie des colorants représente un marché économique considérable en raison de la diversité des produits industriels pouvant être colorés, notamment :

- Les pigments, utilisés dans l'industrie des matières plastiques.
- Les encres et le papier, essentiels dans l'imprimerie.
- Les colorants alimentaires, largement utilisés dans l'industrie agro-alimentaire.
- Les pigments utilisés dans les peintures, les matériaux de construction et les céramiques, indispensables dans l'industrie du bâtiment.
- Les colorants capillaires, essentiels dans l'industrie des cosmétiques.
- Les colorants et conservateurs, utilisés dans l'industrie pharmaceutique.
- Les colorants pour carburants et huiles, notamment dans l'industrie automobile, etc. De plus, il existe une multitude d'autres applications, telles que les colorants textiles utilisés dans la mode, la décoration, les transports, la construction, ainsi que dans le domaine médical, entre autres [14].

### **I.2.1.1.5. Toxicité des colorants.**

La toxicité des colorants provient de la méconnaissance des chercheurs ou des utilisateurs concernant leurs structures chimiques, qui varient d'un type à l'autre, ainsi que de la manière dont ils sont utilisés. De nombreuses études ont révélé les effets toxiques et/ou carcinogènes des colorants azoïques, ce qui implique que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement naturel. Leur toxicité est principalement due à la présence de groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtaliques, cyanurés, les sels de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes, sous forme électrophile ou radicalaire, attaquent les bases

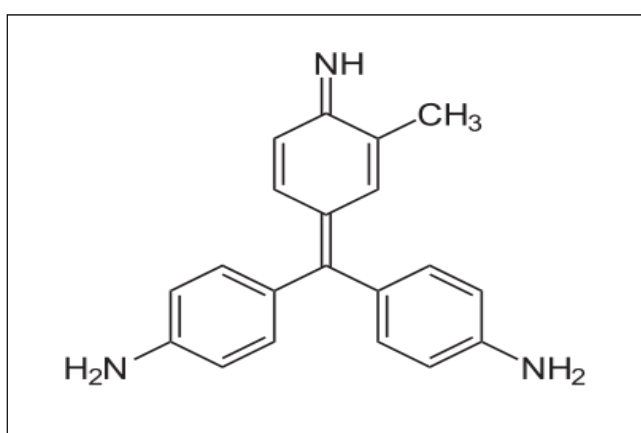


pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN, provoquant ainsi des altérations du code génétique, des mutations et un risque accru de cancer [15].

### I.2.1.1.6. Colorants étudié (la fuchsine basique)

#### A. Définition

La fuchsine, teinture rouge violacée, trouve principalement son utilité dans les domaines de la microbiologie et de l'histologie. Cet agent est essentiel dans le processus de coloration de Gram et également dans la composition des milieux de culture bactériens.



**Figure 2:** Structure du colorant de fuchsine basique.

**Tableau 1:** Caractéristiques de la Fuchsine.

<b>Formule</b>	$C_{20}H_{20}N_3.HCl$
<b>Masse molaire</b>	337,84 g / mol
<b>Point de fusion</b>	200°C
<b>N° CAS</b>	632-99-5
<b>N°CE</b>	211-189-6
<b>N°ECHA</b>	100-010-173

#### B. Source de la Fuchsine

La Fuchsine basique est un colorant synthétique utilisé dans diverses applications, notamment en microbiologie pour la coloration des cellules. Sa source principale est

l'aniline, qui est un composé organique dérivé du benzène. L'aniline est soumise à plusieurs réactions chimiques pour produire la fuchsine basique. Une voie de synthèse courante implique la réaction de l'aniline avec du chlorure de benzène et du chlorure de nitrosyle sous conditions spécifiques. Ce processus peut varier selon les méthodes de fabrication spécifiques utilisées par les fabricants de colorants [16].

### **C. Impact de la fuchsine sur le milieu aquatique**

Certains colorants sont toxiques pour les écosystèmes aquatiques, entraînant une destruction directe des communautés aquatiques. Par exemple, la fuchsine, à une concentration dépassant 1 mg/L, ralentit l'activité vitale des algues. De plus, les rejets industriels des usines textiles peuvent inhiber (jusqu'à 35%) ou stimuler (jusqu'à 65%) la croissance des algues, comme observé sur la côte Est des États-Unis.

Les déversements provenant des usines de teinturerie et de textile entraînent diverses formes de pollution, telles que l'augmentation de la demande biochimique en oxygène (DBO5) et de la demande chimique en oxygène (DCO), ce qui réduit la capacité de réaération des cours d'eau et retarde l'activité de photosynthèse [17].

### **D. Utilisation de la fuchsine**

Coloration biologique pour distinguer les colibactéries et les bactéries aérogènes. La fuchsine de base est utile pour la coloration de Ziehl-Neelsen afin de détecter les bacilles résistant aux acides. Elle est également utilisée pour colorer le bacille de la tuberculose et les flagelles bactériens. Elle joue un rôle important pour les coupes de tissus afin de visualiser les fibres élastiques, les tissus cardiaques et musculaires squelettiques. Elle agit également comme colorant bactérien et histologique. De plus, elle est employée pour colorer les éléments cellulaires, certains tissus, bactéries et agit également comme anti-infectieux local [18].

#### **I.2.2. Les polluants inorganiques**

Les constituants présents sous forme de résidus solides dans les sols sont déplacés par l'érosion, laquelle les dissout ou les suspend. Ce processus est alimenté par diverses sources, incluant le ruissellement sur des surfaces imperméables comme les sols et les chaussées, ainsi que les activités humaines qui ajoutent aux sources naturelles d'érosion. Les métaux lourds, tels que le mercure, le plomb, le cuivre, l'arsenic, le nickel, le zinc, le cobalt et le manganèse, sont généralement présents dans l'environnement sous forme de résidus minimes. Parmi eux, le plomb, le cadmium et le mercure sont les plus nocifs.

Diverses industries, comme l'électronique, les traitements de surface et l'industrie chimique, utilisent ces métaux, ce qui entraîne un risque de rejets dans l'environnement [19].

De manière générale, les installations industrielles sont souvent implantées à proximité des cours d'eau pour faciliter le transport des matières premières, l'approvisionnement en eau pour le refroidissement et la possibilité de déverser les effluents industriels. Historiquement, l'eau a été largement utilisée comme moyen de décharge pour ces déchets, sans se conformer aux normes environnementales [20].

### **I.2.2.1. Exemples d'un polluant inorganique (les métaux lourds)**

#### **I.2.2.1.1. Définition des métaux lourds**

Les métaux lourds sont caractérisés par leurs propriétés métalliques telles que la ductilité, la conductivité, la densité, la stabilité des cations et la spécificité des ligands, ainsi que par un numéro atomique supérieur à 20. Ils sont définis comme des éléments chimiques toxiques ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. Cette catégorie englobe des éléments métalliques tels que le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb, le cadmium, le mercure, l'aluminium, ainsi que des métalloïdes comme l'arsenic et le sélénium, souvent présents dans l'environnement sous forme de traces. Parmi eux, les plus toxiques sont le cadmium, l'arsenic, le plomb et le mercure.

Ces éléments se trouvent naturellement dans la croûte terrestre et dans les organismes vivants, à des concentrations variables selon les environnements et les organismes. La pollution par les métaux toxiques (METOX) regroupe sept métaux et un métalloïde, à savoir le chrome, le zinc, le cuivre, le nickel, le plomb, l'arsenic, le cadmium et le mercure [21].

#### **I.2.2.1.2. Origine des métaux lourds**

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre, se retrouvant ainsi dans le sol, les eaux souterraines et de surface. Leur concentration habituelle dans le sol varie généralement entre 1 et 100 mg/kg, bien que des valeurs plus basses ou plus élevées soient possibles pour certains métaux. Cependant, [22]. Leur accumulation pose un réel problème environnemental en raison de leur persistance et de la non-dégradation naturelle de ces polluants [23].

#### **I.2.2.1.3. Toxicités des métaux lourds**

Les sédiments agissent comme des pièges pour réduire la concentration des polluants dans l'eau de surface, ce qui en fait des indicateurs précieux de la pollution passée et présente de cette eau. Ils sont particulièrement propices à l'accumulation de divers polluants tels que les polluants organiques non polaires, les métaux, les radionucléides et la matière organique. Les métaux et les polluants organiques non polaires ont tendance à se lier fortement aux particules sédimentaires, avec peu de ces contaminants présents sous forme dissoute dans l'eau. De plus, ces métaux et nombreux polluants organiques persistent dans l'écosystème, les métaux ne se dégradant pas et de nombreux polluants organiques étant peu dégradables [24].

### **I.2.2.1.4. Domaines d'application des métaux lourds**

Les métaux lourds sont largement utilisés dans divers processus et applications techniques et industriels, et peuvent se retrouver involontairement dans l'environnement ou même dans certains produits [25,26]. Par exemple :

-Le plomb est utilisé dans la fabrication des batteries de voiture, ainsi que dans les peintures pour offrir des couleurs vives et durables, et pour protéger le bois, les boiseries et les structures en acier.

-Le cadmium est présent dans les piles, les écrans de télévision, les barres de contrôle des réacteurs nucléaires, les colorants tels que l'émail et la glaçure, et est également utilisé comme protecteur contre la corrosion, notamment dans les environnements salins.

-Le mercure est utilisé dans divers instruments de mesure et dans les tubes fluorescents.

-Le zinc est utilisé dans le processus de galvanisation des aciers, qui sont ensuite utilisés dans l'automobile, la construction, l'électroménager et les équipements industriels, ainsi qu'en agriculture comme apport d'oligo-éléments, principalement dans les zones où les sols sont fortement calcaires.

-Le cuivre est utilisé dans les canalisations d'eau.

L'étain, le zinc, le fer ou le plomb sont utilisés dans les emballages, tels que les conserves alimentaires qui entrent en contact direct avec le métal de la boîte.

### **I.2.2.1.5. Élément Zinc**

Le zinc, avec un numéro atomique  $Z=30$ , est un métal dur de couleur blanc bleuâtre, présentant une réactivité modérée. Il forme des liaisons avec l'oxygène et

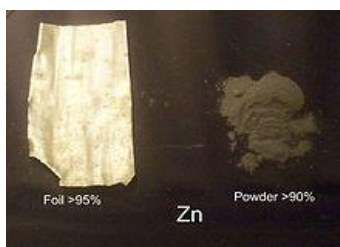
d'autres non-métaux, et réagit avec des acides dilués en produisant de l'hydrogène. Ce métal est largement utilisé dans divers alliages, la fabrication de pigments pour teintures, de vernis, ainsi que dans des applications telles que les raticides et les produits phytosanitaires. Il possède une bonne conductivité électrique [27], ce qui le rend précieux pour de nombreux alliages (comme le laiton et le maillechort), dans la galvanoplastie pour protéger l'acier, et comme composant essentiel des batteries électriques. Le sulfure de zinc est également employé dans la fabrication de scintillateurs et d'écrans fluorescents.

### A. Propriétés physico-chimiques

Le zinc est un solide blanc qui devient cassant à basse température mais reste malléable et ductile entre 100°C et 150°C. Il agit comme un métal réducteur amphotère. De nature assez électropositive, il réagit facilement avec les acides non oxydants, produisant de l'hydrogène. En solution saline, il a la capacité de déplacer des métaux moins électropositifs tels que le cuivre, le plomb et l'argent. Lorsqu'il est exposé à l'air humide, il forme une couche protectrice d'hydrocarbonate



Gros cristaux de zinc



Feuille et poudre de zinc



Plaque de zinc

**Figure 3:** Les formes de zinc

**Tableau 2:** Les caractéristiques physicochimiques du zinc [28].

<b>Symbole chimique</b>	Zn
<b>Numéro atomique</b>	30
<b>Masse atomique</b>	65.39
<b>Point d'ébullition</b>	788°F (420°C)
<b>Point de fusion</b>	1665 °F (907°C)
<b>Densité</b>	7.133g/cm <sup>3</sup>

<b>Isotopes</b>	Cinq isotopes naturels et soixante Artificiels
-----------------	---

### **B. Source de zinc**

#### **B.1. Source naturel**

Le zinc se trouve principalement sous forme de sulfure (sphalérite) et est réparti assez uniformément dans les roches magmatiques, avec une concentration variant de 40 à 120 mg/kg. Sa présence est légèrement plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg) et les schistes, tandis qu'elle est moindre dans les roches mères sableuses. Il pénètre naturellement dans l'atmosphère par le transport par le vent de particules du sol, les éruptions volcaniques, les incendies de forêt et les émissions d'aérosols marins [29].

#### **B.2. Sources anthropiques**

Les émissions humaines de zinc dans l'environnement proviennent des activités minières et industrielles telles que le traitement du minerai (raffinage, galvanisation du fer), le transport routier (consommation de carburants et d'huile moteur, usure des pneus et des freins, abrasion des routes), la fabrication de gouttières (batteries électriques, pigments, matériaux plastiques, caoutchouc) et les pratiques d'épandage agricole [30].

##### **I.1.2.2.6. Effet de zinc sur la santé**

Le zinc, une substance naturellement présente en grande quantité, se retrouve dans de nombreux aliments ainsi que dans l'eau potable, notamment lorsqu'elle est stockée dans des réservoirs métalliques. Cependant, les rejets industriels et les sites de déchets toxiques peuvent augmenter les niveaux de zinc dans l'eau à des niveaux préjudiciables pour la santé.

Bien que le zinc soit essentiel pour la santé humaine, une carence peut entraîner une perte d'appétit, une altération du goût et de l'odorat, un processus de cicatrisation lent et des problèmes de reproduction. En revanche, une surconsommation de zinc peut provoquer divers problèmes de santé tels que des crampes abdominales, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et même de l'anémie. Des niveaux excessifs de zinc peuvent endommager le pancréas, perturber le métabolisme des protéines et entraîner des maladies cardiovasculaires. De plus, une exposition prolongée au chlorure de zinc peut entraîner des troubles respiratoires.

Sur le lieu de travail, une contamination au zinc peut entraîner une maladie similaire à la grippe, connue sous le nom de fièvre du fondeur, qui disparaît généralement après deux jours.

Le zinc peut également représenter un danger pour les fœtus et les nouveau-nés. En cas d'absorption importante de zinc par la mère, les enfants peuvent être exposés à cette substance par le sang ou par la consommation de lait maternel [31].

### **I.1.2.2.7. Impact sur l'environnement**

Le zinc est naturellement présent dans l'air, l'eau et le sol, mais les concentrations non naturelles de zinc sont le résultat des rejets liés aux activités humaines. La majeure partie du zinc provient des activités industrielles telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon et des déchets, ainsi que l'industrie de l'acier. Avec la production mondiale croissante de zinc, davantage de cette substance se retrouve inévitablement dans l'environnement.

Les eaux sont contaminées par le zinc en raison des grandes quantités présentes dans les eaux usées des installations industrielles, souvent insuffisamment traitées. En conséquence, les cours d'eau déposent des sédiments contaminés par le zinc sur leurs rives, ce qui peut également augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler du zinc dans leur organisme en vivant dans des eaux contaminées.

Des quantités importantes de zinc peuvent également être présentes dans le sol. Lorsque les terres agricoles sont polluées par le zinc, les animaux peuvent absorber des concentrations préjudiciables à leur santé. De plus, le zinc soluble présent dans le sol peut contaminer les eaux souterraines. Non seulement le zinc constitue une menace pour le bétail, mais il affecte également la croissance des plantes en perturbant leur capacité à gérer les quantités absorbées. Dans les zones où le sol est riche en zinc, seules quelques espèces végétales ont une chance de survie, ce qui réduit la diversité végétale à proximité des installations manipulant le zinc.

Malgré les effets néfastes sur les plantes, les engrais contenant du zinc continuent d'être utilisés. De plus, le zinc peut perturber l'activité du sol en ayant un impact négatif sur les micro-organismes et les vers de terre, ce qui ralentit significativement la décomposition de la matière organique [32].

**Conclusion :**

Dans cette section, nous avons présenté des informations générales sur les polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques, en détaillant leurs classes, leurs propriétés. À titre d'exemples concrets, nous avons examiné la fuchsine basique et le zinc pour illustrer le processus d'adsorption avec les noyaux de dattes.

### Références

- [1] Zaher. Al, Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs méthode mixte de classification et détermination d'un indice de pollution ... Autre Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France(2012).
- [2] Krou. N. J, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).
- [3] Boucherit. N, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage Fentonenzyme CHIMIE, Thèse de Doctorat en Sciences Spécialité : Chimie, université mouloud Mammeri Tizi ousou(2016).
- [4] Berkane.N, développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, université mouloud Mammeri tizi-ouzou(2019).
- [5] Dahou.A, Hala.N, modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode dePulvérisation séchage. Université Ahmed Draia Adrar(2021).
- [6] Bhattacharyya.N, Natural Dyes for Textiles and Their EcfriendlyApplication.Website IAFL Publications.New Delhi (2010)
- [7] A.K. Samanta, A. Konar, Dyeing of textiles with natural dyes, in Natural Dyes, ed. By E.P.A. Kumbasar InTech Open Access Publisher, Rijeka Croatia, p. 29–52(2011).



[8] Pigments d'origine animale. Le lien de site : <https://www.encreimprimante.fr/pigment-origineanimale>

[9]<https://www.colorey.com/fr/colorantspigmentindustriels/pigments/pigmentsmineraux.html>

[10] Chetioui SOUHEYLA, Structures et propriétés physico - chimiques de substances colorants de synthèse, Mémoire Présenté de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).

[11] Mansour, H., 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/Journal of Water Science, 24(3): p. 209-238(2011).

[12] Ong.S.A. et al, Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge. J Science Asia, 36(3): p. 204-209(2010).

[13] Bouaziz. K .I, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Université de Toulouse. Université Toulouse III-Paul Sabatier(2014).

[14] Salmi. Dj, Slimani. K, Application de l'électroflottationélectrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrène RS, Université A.Mira-BejaiAFaculté deTechnologieDépartement d'Hydraulique(2014).

[15] Abdallah Medekhel, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire de master Université Echahid Hamma Lakhdar -el oued. (2018).

[16] Dong, haonan and Shang, Ge and Zhang, Yi and He, Hongxing and Li, Weili and Deng, Xiujun and Nie, Zhifeng and Zhao, Sibiao, Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Dots Based on Basic Fuchsin for Sensitive and Selective Detection of Isorhamnetin. Available at SSRN (2023).

[17] Mabrouki.H, élimination d'un polluant organique (basic fuchsine) par procédé fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ ) Université Mohamed Khider-Biskra(2017).

[18] Randrianantoandro.T, Rakotobe.R, Razafimandimb.Hy, Rakotondrazaka.H, L.Raharimalala.L, Rakotonirina.T, Etude Des Répercussions De La Pollution Industrielle Sur La Riziculture Dans La Plaine De Laniera A Antananarivo, Madagascar, Afrique Science 10(4) (2014) 45 - 60, Consulté Le 21/06/2021.

[19,20] Guerrouf. N, Etude comparative entre deux procédés du traitement : la phyto-épuration et la coagulation-floculation dans l'élimination des composés inorganiques présents dans les eaux usées de la ville de Biskra. Doctoral thesis, *Universite Mohamed Khider Biskra* (2023).

[21] Steketee.J, Métaux lourds. Cahiers SKB, Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol. Holland. pp: 9(2010).

[22] Elouear.Z, al.Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials*(2008).

[23] Abderrahmen.M.R, Salhi.A, Mebarki .F, toxicité des métaux et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement, *Université de Larbi Tébessi, Tébessa*(2021).

[24] Borsali. S, Evaluation de la contamination métallique dans trois organes (foie, gonades et muscle) du Rouget de roche *Mullus surmuletus* (L.1758) par quatre métaux lourds (Zn, Cu, Cd, Pb) pêché dans la baie d'Oran 17-33. Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen(2015).

[25,26] Borsali. S, Evaluation de la contamination métallique dans trois organes (foie, gonades et muscle) du Rouget de roche *Mullus surmuletus* (L.1758) par quatre métaux lourds (Zn, Cu, Cd, Pb) pêché dans la baie d'Oran 17-33. Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen(2015).

[27] Ma.L, Li.Q.Ying, Y.Ma, F. Chen.S, Li. Y., Zhi, Toward practical high-area-capacity aqueous zinc-metal batteries: quantifying hydrogen evolution and a solid-ion conductor for stable zinc anodes. *Advanced Materials*, 33(12), 2007406(2021).

[28, 29] Cheikh. T. D, Détermination de la teneur des polluants organiques et des métaux lourds dans les poissons provenant des baies de la côte de Dakar (Soubédioune et Hann). *Chimie analytique. Université de Strasbourg; Université Cheikh Anta Diop (Dakar), Français*, (2022).

[30] M. G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, *Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France*, (2001).

[31] Keck&Vernus, Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine, *European Commission DG ENV E3*, (2002).

[32] Dhaou-Eldjabine.K, Evaluation et comportement des métaux lourds dans les sols a vocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique, *Thèse de*

## **Chapitre I: Revues bibliographiques sur les polluants**

---

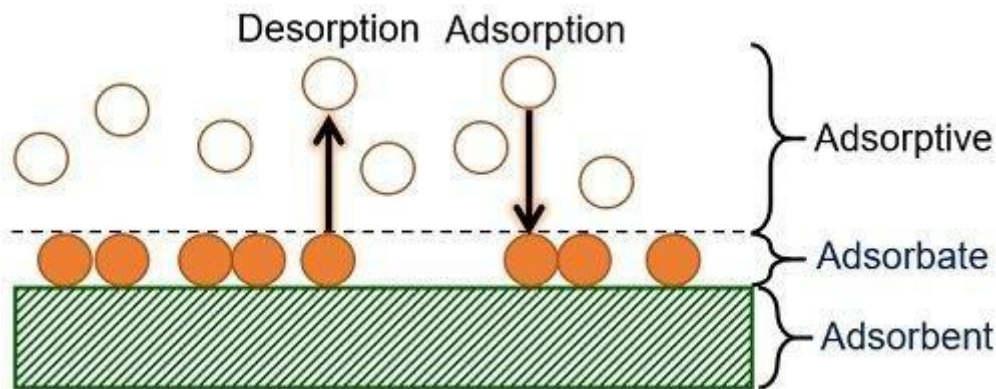
Doctorat, Université Mentouri de Constantine-Algérie, (2005).

# Chapitre II

### Chapitre II : Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption

#### II.1.Introduction

L'adsorption est un processus d'interface résultant des interactions entre les particules de fluide et la surface de l'adsorbant solide. Le concept de surface doit être étendu à l'ensemble de la surface solide, comprenant à la fois la surface externe et interne créée par les pores et les fissures [1]. Le processus inverse, où les molécules se détachent de la surface des matériaux, est appelé la désorption



**Figure 4:**Le phénomène d'adsorption.

#### II.2. Types d'adsorption

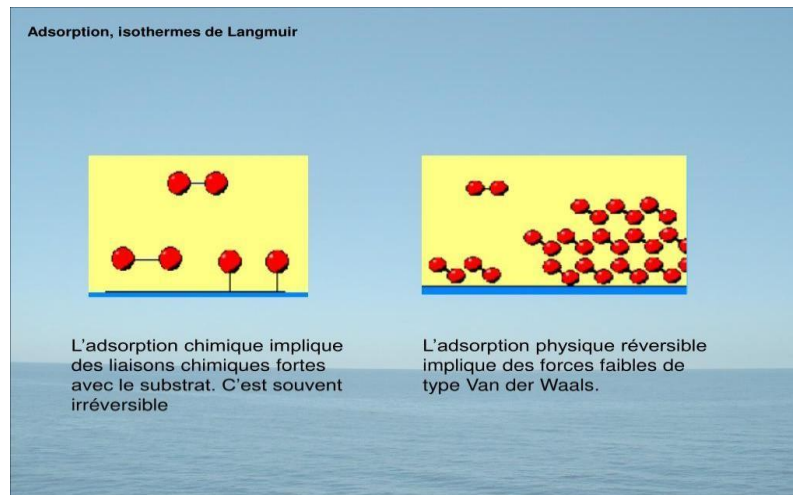
En fonction des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces à l'origine de l'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, ce qui donne lieu à deux types d'adsorption : la physisorption, résultant de forces physiques, et la chimisorption, résultant de réactions chimiques (Figure N°2).

##### II.2.1. L'adsorption chimique (Chimisorption,)

Elle implique la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption, en général, est irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Celles-ci ne peuvent pas s'accumuler au-delà d'une monocouche (une couche d'épaisseur moléculaire). La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours évidente car les énergies impliquées dans les physisorptions fortes se rapprochent de celles des chimisorptions faibles. Pour la chimisorption, les énergies d'interaction sont très élevées, variant généralement entre 40 et 400 KJ/mole [2].

### II.2.2. L'adsorption physique (Physisorptions)

La physisorption résulte de forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction intermoléculaires de Van Der Waals et les forces électrostatiques, également connues sous le nom de forces coulombiennes. La force des liaisons formées peut être évaluée par l'énergie d'adsorption, qui ne dépasse généralement pas 40 KJ/mol, ce qui est considéré comme relativement faible. Ce type d'adsorption physique se produit à des températures basses, est rapide et réversible, et la désorption peut être complète.



**Figure 5:**Le phénomène d'adsorption [3].

**Tableau 3:**Le phénomène d'adsorption [4, 5].

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der waals	Ionique ou covalente
Énergie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly –moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

### II.3. Facteur influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs dont les plus importants sont présentés comme suite :

### **II.3.1. Influence du pH sur l'adsorption**

Le pH peut avoir un impact significatif sur les propriétés de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les résultats optimaux sont obtenus à des pH relativement bas, en particulier lors de l'adsorption de substances acides [6]. Le pH joue un rôle dans la détermination du degré d'ionisation des métaux dans l'eau, ce qui affecte leur mobilité et, par conséquent, leur adsorption. De plus, les propriétés électrocinétiques d'un matériau sont également influencées par le pH. Ainsi, à des pH acides, le matériau acquiert une charge positive, ce qui facilite l'adsorption de substances anioniques.

### **II.3.2. Influence de la température**

L'adsorption physique se produit à des températures basses et libère de la chaleur, tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées et absorbe de la chaleur. Ainsi, la température est un facteur crucial à considérer dans l'analyse cinétique de l'adsorption [7].

### **II.3.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption**

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories :

Les adsorbants apolaires, qui présentent une plus grande affinité pour les substances non polaires. Parmi ces derniers, on trouve des exemples tels que le charbon, le graphite, le talc, etc.

Les adsorbants polaires, qui ont la capacité d'adsorber des électrolytes. Dans ce cas, l'adsorption est sélective. En fonction de la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront retenus. Parmi ces adsorbants polaires, on peut citer le silica gel et divers types d'argiles [8].

### **II.3.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption**

La structure chimique des solutés influe également sur l'adsorption. Par exemple, les composés aromatiques présentent une meilleure capacité d'adsorption par rapport aux composés aliphatiques contenant le même nombre de carbones. De plus, l'introduction du groupe hydroxyde dans les composés tend à réduire l'ampleur de l'adsorption [9].

### **II.3.5. La Surface spécifique**

La surface spécifique représente une mesure cruciale de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, définissant la surface accessible par unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus étendue si l'adsorbant est poreux [10].

### **II.3.6. La Porosité**

L'adsorption d'une substance augmente lorsque la taille des particules et des pores de l'adsorbant diminue. Cependant, si le diamètre des pores est plus petit que celui des molécules, l'adsorption de ce composé peut être négative, même si la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour le composé. La répartition des tailles des pores joue un rôle crucial dans la cinétique globale du processus d'adsorption [11].

### **II.3.7. La Polarité**

Les solides polaires ont tendance à adsorber sélectivement les corps polaires, tandis que les solides apolaires ont tendance à adsorber les corps apolaires. L'intensité de l'adsorption est plus élevée pour les corps ayant une affinité relativement plus grande pour le soluté que pour le solvant [12].

### **II.3.8. Influence de temps de contact**

L'analyse cinétique des processus d'adsorption offre des indications sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption reflète l'évolution temporelle du processus d'adsorption. C'est un paramètre crucial à considérer lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [13].

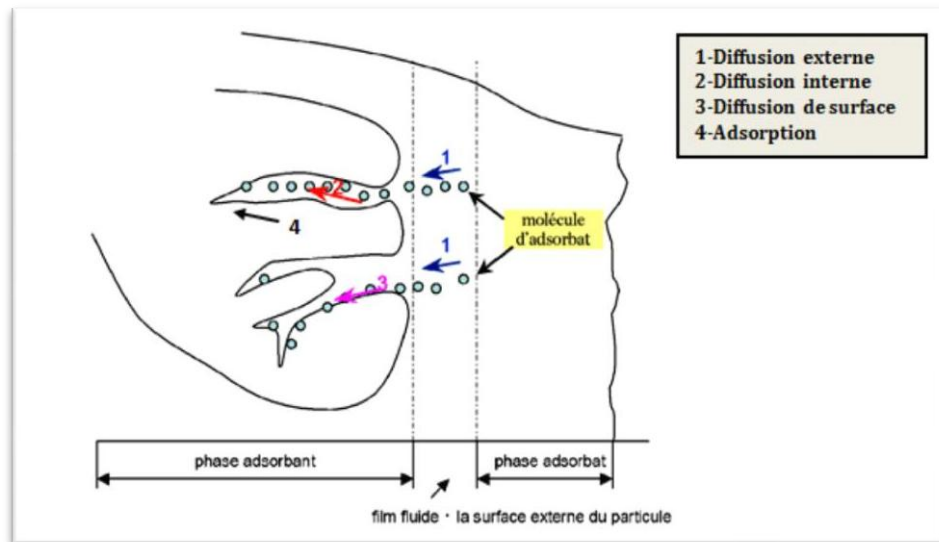
## **II.4. Mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se déroule principalement en trois étapes, chacune contribuant à la vitesse totale du processus comme est mentionné dans la Figure 6.

1. Diffusion extra-granulaire de la matière : il s'agit du transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant).
2. Diffusion intra-granulaire de la matière : cela implique le transfert de la matière à l'intérieur de la structure poreuse, depuis la surface externe des grains vers les sites actifs.



3. Réaction d'adsorption au niveau des sites actifs : une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [14].



**Figure 6:** Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [15].

### II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

#### II.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre

C'est le modèle cinétique le plus ancien, formulé par Lagergren en 1898. Selon ce modèle, l'adsorption est vue comme étant restreinte par la formation de liaisons entre le soluté et les sites actifs. L'équation de Lagergren, qui régit la cinétique d'adsorption du premier ordre, est la suivante : [16].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'équilibre

$t$  : temps de contact en mn.

$q_t$  : quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'instant  $t$ .

$K_1$  : la constante de vitesse ( $\text{mn}^{-1}$ ),

dont la valeur est déterminée en traçant :  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre décrit la relation entre la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et celle à un temps antérieur à l'équilibre, ainsi que le temps d'agitation de l'extractant. En d'autres termes, la vitesse de sorption est plus élevée lorsque le système est loin de l'équilibre. Cette relation est représentée par la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps d'agitation

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

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3)$$

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

$C_0$  : concentration initiale de la solution (mg/l).

$V$  : volume de la solution (l)

$m$  : quantité d'adsorbant en solution (g).

### II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse d'adsorption pseudo-seconde, établie par Blanchard, est fonction de la quantité adsorbée à l'équilibre [17].

L'équation du cinétique pseudo-second ordre est exprimée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Lorsqu'on intègre cette équation sur les plages de valeurs de  $t$  allant de 0 à  $t$  et de  $q_t$  allant de 0 à  $q_t$ , on obtient :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

$K_2$  : la constante de vitesse d'adsorption ( $g / (mg \cdot mn)$ ), dont la valeur est déterminée en traçant la courbe :

$$\frac{t}{q_t} = (t) \quad (6)$$

### II.6. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques et empiriques ont été développés pour comprendre le phénomène d'adsorption, chacun étant basé sur des hypothèses et des approximations spécifiques. Parmi les modèles largement utilisés, on peut mentionner :

### II.6.1. Modèle de l'isotherme de Langmuir

La théorie élaborée par Langmuir a facilité l'analyse de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Cependant, l'utilisation de l'isotherme de Langmuir se révèle complexe dans le cas de systèmes naturels, où l'adsorption en couche simple sur un unique type de site est peu fréquente. L'équation représentant cette isotherme est la suivante [18].

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b} + C_{eq} \quad (7)$$

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

$K$  : constante correspond à l'énergie d'adsorption.

$b$  : capacité maximale d'adsorption.

### II.6.2. Model de l'isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a avancé un nouveau modèle afin d'expliquer l'adsorption dans les milieux gazeux ou liquides. Ce modèle se présente sous la forme d'une équation comportant deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et postule une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support, ce qui se traduit par une adsorption en sites localisés [19]. Cette formulation est la suivante :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (8)$$

Sachant que :

$q_e$  : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_{eq}$  : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$K_f$  : la constante de Freundlich (L/mg).

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich.

Quand  $n$  prend des valeurs entre 1 et 10, cela suggère une adsorption favorable, mais si  $n$  est inférieur à 1, cela indique une faible adsorption. Les paramètres de Freundlich,  $K_f$  et  $n$ , peuvent être évalués expérimentalement en prenant le logarithme de l'expression, ce qui donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + - \ln C_{eq} \quad (9)$$

### II.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en considération la diminution linéaire de la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de recouvrement à mesure que le recouvrement progresse, en raison de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, l'adsorption est définie par une répartition uniforme des énergies de liaison à la surface. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par : [20].

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_{eq} \quad (10)$$

### II.7. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes impliquant un adsorbant et un adsorbât présentent des comportements variés qui ne se ressemblent pas tous. Expérimentalement, on identifie quatre catégories principales, à savoir :

- ✓ **S** (Sigmoïde).
- ✓ **L** (Langmuir).
- ✓ **H** (Haute affinité).
- ✓ **C** (Partition constante).

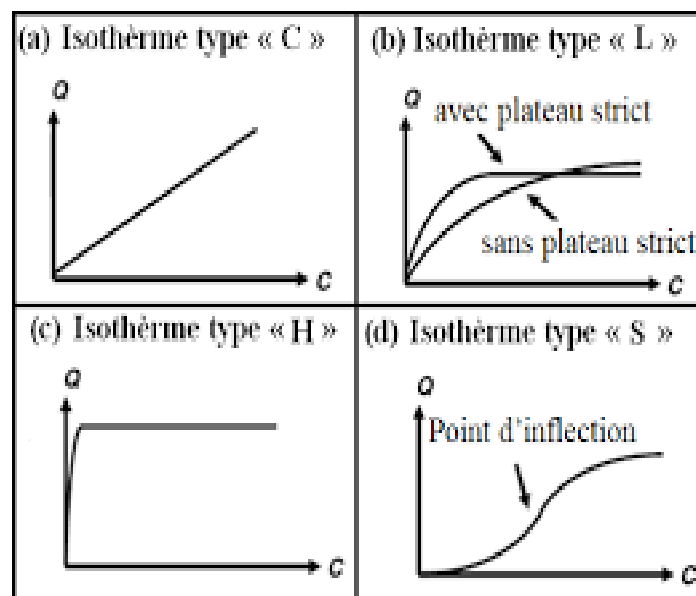


Figure 7: Classification des isothermes d'adsorption [21].

### II.7. Matériaux adsorbants

Les solides qui agissent comme adsorbants se distinguent par leur structure microporeuse, ce qui leur donne une surface active de masse considérable. Ces adsorbants sont généralement d'origine organique (végétale ou animale) ou minérale, et sont utilisés directement ou après un traitement d'activation visant à accroître leur porosité.

Voici les adsorbants les plus couramment employés dans les applications de traitement des eaux : figure5

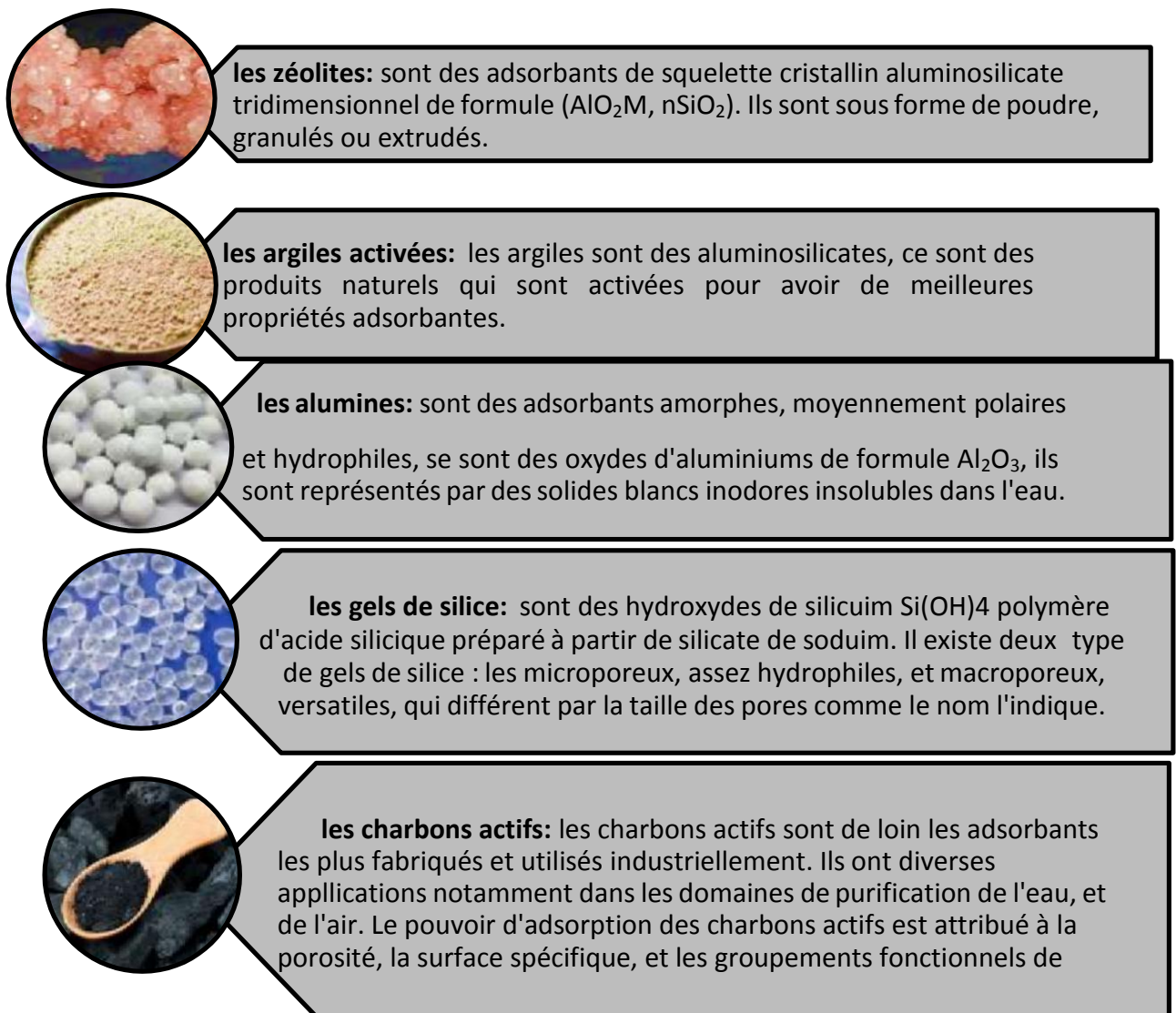


Figure8 : Les principaux adsorbants

### II.8. Les noyaux des dattes

#### I.I8. Introduction

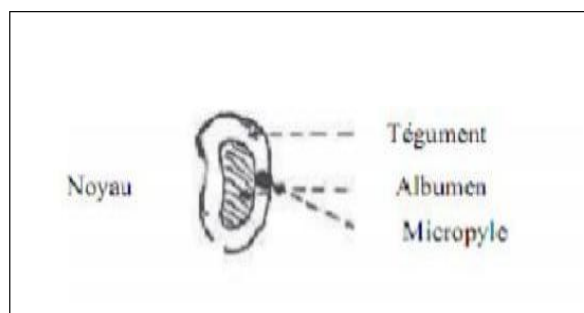
La datte, fruit du palmier dattier (*Phoenix dactylifera*, L), souvent confondu avec un arbre en raison de sa popularité, se présente sous forme d'un fruit charnu et oblong mesurant entre 4 et 6 cm de long. Elle renferme un noyau allongé marqué par une ligne longitudinale. Très énergétique, la datte est un aliment apprécié pour ses qualités nutritives [23].

#### II.8.2. Définition

Les noyaux de dattes, également désignés sous les termes de pierres, graines ou fosses de dattes, sont une composante intégrante du fruit de la datte. Ils sont caractérisés par leur texture dure et sont composés d'un endosperme ou d'un albumen blanc, rigide et corné, enveloppé dans une couche cellulosique protectrice [24].



**Figure 8:**Noyaux des dattes



**Figure 9:**Coupe longitudinale d'un noyau de datte.

#### II.8.3. Composition biochimique

Le noyau représente entre 7 et 30 % du poids total de la datte. Il se compose d'un albumen blanc, rigide et corné, enveloppé dans une couche cellulosique protectrice. Les informations relatives à la composition biochimique des noyaux de dattes sont présentées dans le tableau ci-dessous [25].

**Tableau 4:**Composition biochimique des noyaux des dattes.

Constituants	Eau	Glucides	Protides	Lipides	Cellulose	Cendres
Teneur en%	6.64	62.51	5.22	8.49	16.20	1.12

### II.8.4. Effets des noyaux de dattes sur la sante

La poudre extraite des noyaux de dattes est abondante en composés chimiques et polysaccharides tels que les hémicelluloses et la cellulose, tout en contenant peu de pectines en raison de la faible présence d'acides uroniques [26].

De nombreuses recherches se sont penchées sur les propriétés pharmacologiques de la poudre extraite des noyaux de dattes en raison de sa concentration élevée en divers composés phytochimiques tels que les fibres, les phénols, les huiles, les protéines, les antioxydants, les tannins, les flavonoïdes et les acides cinnamiques. Ces composés agissent en synergie comme agents de biocontrôle. Selon certaines croyances, notamment dans la pharmacopée traditionnelle tunisienne, l'utilisation de la poudre de noyaux de dattes, bouillie dans l'eau, est réputée pour améliorer la fonction des voies urinaires, aider à la dissolution des calculs rénaux et prévenir les récurrences de lithiase [27].

### II.8.5. Répartition géographique du palmier dattier

La culture du palmier dattier est concentrée dans seulement 17 wilayas, couvrant une superficie totale de 120 830 hectares. Toutefois, quatre wilayas principales dominent, représentant ensemble 83,6% du patrimoine palmier national : Biskra avec 23%, Adrar avec 22%, El-Oued avec 21% et Ouargla avec 15% [28].

## Chapitre II : Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption

**Tableau 5:** Nombre de palmiers dattiers en Algérie.

Wilayas	Deglet-Nour (Dattes fines)	Ghars et analogues (Dattes molles)	Degla-Beïda et analogues (Dattes sèches)	Total palmier dattier	Nombre de palmier en rapport
Adrar	0	0	2 150 904	2 904 150	2 860 071
Laghouat	8 470	7 650	11 580	27 700	12 580
Batna	700	3 900	21 270	25 870	25 330
Biskra	1 964 460	436 530	748 200	3 149 190	5 802 012
Bechar	5 650	0	0	770 030	360 150
Tamanrasset	2 940	0	0	417 140	167 760
Tebessa	49 550	49 550	10 650	68 970	25 200
Djelfa	2 610	860	210	3 680	1 610
M'sila	0	0	18 000	18 000	14 000
Ourgla	1 092 330	783 850	193 130	2 310 069	1 130 667
El-Bayadh	0	45 900	0	193 130	22 500
Illizi	2250	16 340	73 030	91 620	49 930
Tindouf	350	24 250	0	24 600	3200
El-Oued	1 884 030	703 330	296 300	2 660 883	2 580 238
Khenchela	21 290	44 800	7370	73 460	51 040
Naama	0	19 600	2600	22 200	15 250
Ghardaia	377 100	154 400	378 900	910 400	631 600
<b>Total</b>	<b>3 559 930</b>	<b>1 660 761</b>	<b>4 048 710</b>	<b>13 505 880</b>	<b>9 300 370</b>

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une généralité sur le processus d'adsorption, en mettant en introduisant les facteurs qui influent sur ce processus, notamment la cinétique et la modélisation. De plus, nous avons examinés les différents types d'adsorbants, en particulier les noyaux des dattes qui constituent le biomatériau choisi dans notre travail.



## Chapitre II : Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption

---

### Références :

- [1] Ghaddab. Ch E, G. Z, Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire de master Université de Biskra(2020).
- [2] Messemèche. F, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif (Doctoral dissertation) (2013).
- [3] [https://www.google.com/search?sca\\_esv](https://www.google.com/search?sca_esv) consulté le 27/04/2024
- [4] Halimi. H, E., Ayad, M., & Rida, K. E, Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse (Doctoral dissertation, Université de Jijel) (2018).
- [5] Bouchelta, C, Etude de l'adsorption des métaux  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  sur charbon actif en grain. Modélisation(2003).
- [6] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants Anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis, (2011).
- [7] Boutira .F, Préparation de nouveaux matériaux - Application à l'adsorption des polluants organiques Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou(2014).
- [8] Medjda. B, Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. Mémoire de master Université de Biskra(2020).
- [9] sadouki.f, touil.b, élimination du bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem (2021/2022).
- [10] Saifi.F, Naimi.H, Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des Zéolites Na-Y, Université Kasdi Merbah Ouargla (2018/2019).
- [11] Djakmo .N, Bettayeb .K, Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à base de Marc de raisin par la méthode linéaire et non-linéaire Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem (2020/2021).
- [12] Zahaf. F, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des Polluants. Thèse de doctorat en sciences, université Mustapha Stambouli de Mascara ,243 P(2017).

## Chapitre II : Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption

---

[13] Foulani. O, Boulghiti. A Valorisation d'une diatomite de Sig en la fonctionnalisant et son application dans l'adsorption de polluants : Arsenic et chromeVI, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem (2022/2023).

[14.15] Gouasmia.Kh, Soltani R, Etude de la conversion de la biomasse Zizphus jujuba en charbon actif par activation chimique, Université Larbi Tébessi – Tébessa (22/06/2022).

[16] Belaid.D, Kacha.S, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 24(2), 131–144(2011).

[17] Fayoud.N, Alami.S, Younssi.S, A.Tahiri, Albizane.A cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes), Revised 05 Nov 2015, Accepted (12 Nov 2015).

[18,19] Caroline Soares Pereira. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur. Chimie inorganique. Université Paris-Est, Français(2016).

[20] Dada.A.O, Olalekan.A.P, Olatunya.A.M, Dada.O, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry, Vol.3, pp.38-45, (2012).

[21] Hammou.S, Gaboussa.S, élimination des polluants organiques par adsorption sur bentonite de Touggourt, Université Echahid Hamma Lakhdar Eloued (2015/2016).

[22] gharbi. h. k, 2. guentrah.K, isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, Abdel Hamid Ibn Badis Université, Mostaganem (2020/2021).

[23] Khali.M, Boussena.Z, L Boutekrab.L, Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre, Département de Biologie, Faculté des Sciences Agrovétérinaires et Biologiques, Université Saad DAHLAB, B.P. 270 - 09000, Algérie,(06/06/2014).

## Chapitre II : Revues bibliographique sur le procédé d'adsorption

---

- [24] Espirard .E, Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Evaluation of Coffee-Like Beverage from Date Seeds (Phoenix dactylifera, L.). Journal of Food Processing&Technology. 6 (12) : 360(2002).
- [25] Braik A, Kermouzi .F, Effet du traitement thermique et chimique des noyaux des dattes sur leur capacité de rétention des ions métalliques. Université Ibn Khaldoun –Tiaret (2016/2017).
- [26] DaddiOubekka L, Djelali N, Chambat G, RinaudoM, Extraction depolysaccharides pariétaux des noyaux de dattes, variétéghars. UniversitéM'hamedBougaraBoumerdes, Algérie(2017).
- [27] Zouahi.A, connaissance sur la maladie des feuilles cassantes du palmier dattier (phonix dactylifera L) Université de Blida (2013/2014).
- [28] Noui. Y, Caractérisation physico-chimique comparative des deux principaux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla, Universite M'hamed Bougara-Boumerdes (2006/2007).

# Chapitre III

## Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

---

### Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

#### Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'art expérimental à savoir la préparation des biomatériaux et leur application environnementale. Dans ce travail, nous avons opté pour l'adsorption. Notre objectif est d'évaluer l'efficacité de matériaux naturels tels que les noyaux de dattes, (calcinés-brutes) dans l'élimination du zinc en solution aqueuse et d'un colorant nommé la Fuchsine basique.

#### III.1. Matériels et verreries utilisés

##### III.1.1. verreries utilisés

Verreries ordinaires (Bêcher, erlenmeyer, burette, cristalliseur, entonnoir ...)

Verreries de mesure (Fiole jaugée, pipette, éprouvette,.....)

##### III.1.2. Matériels utilisés

Balance analytique

Plaque chauffante et agitatrice

pH mètre

Spectrophotomètre UV-Visible

Thermomètre

##### III.1.3. Réactifs chimiques utilisés

**Tableau 6:** les réactifs chimiques utilisés

Le réactif	Formule	La masse molaire
Zinc nitrate hexahydraté	$(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	297.49 g/mol
Fuchsine basique	$(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3)$	337.84 g/mol
Nitrate de sodium	$(\text{NaNO}_3)$	84.99 g/mol
éthylènediaminetétraacétique	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA)	372.24g/mol

## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

### III.2. Protocole expérimentale d'adsorption :

Le protocole expérimentale adopté pour l'adsorption des polluants Zn (II), colorant la Fuchsine est représenté dans la figure N°10. La détermination de la concentration des ions Zn (II) et du colorant dans la phase aqueuse après adsorption a été réalisée par la spectroscopie UV. Dans cette étude, nous avons testé l'influence de quelques paramètres physico-chimiques (temps, concentrations initiales, masse d'adsorbant, pH, ions communs, et température) sur l'efficacité et la capacité d'adsorption des polluants par les bio matériaux (noyaux des dattes brut et calcinés). Les valeurs expérimentales obtenues sont modélisées par les modèles de Langmuir, Freundlich et les cinétiques par pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

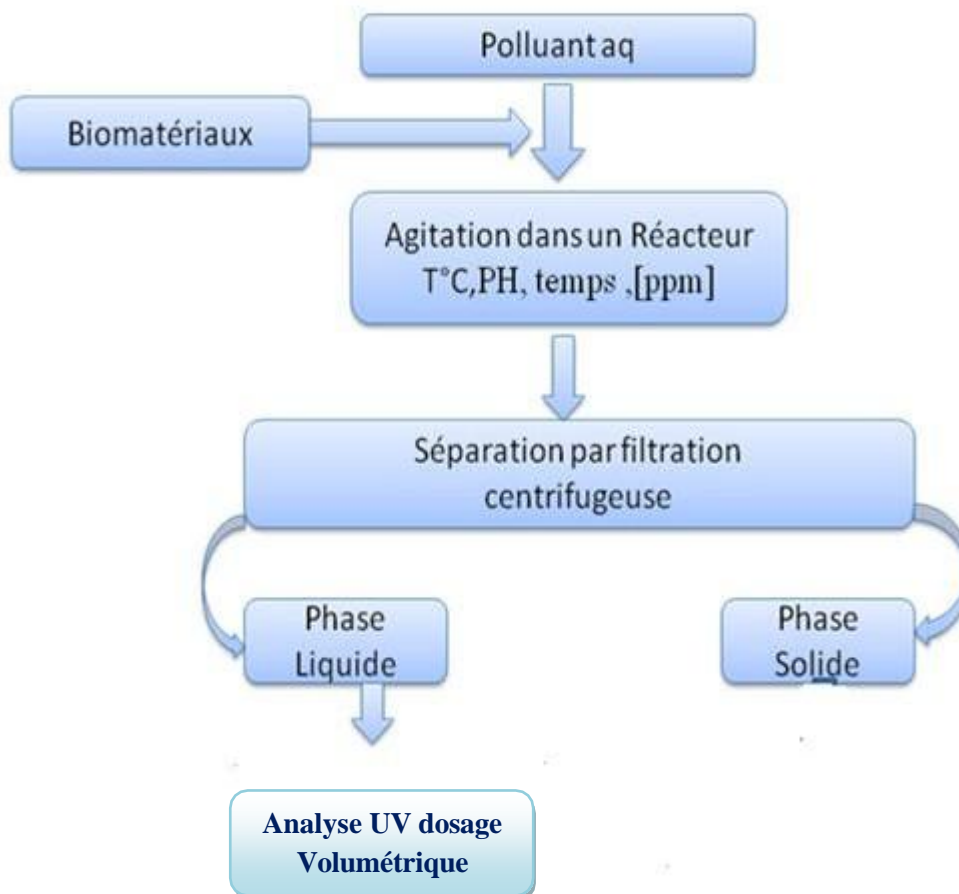
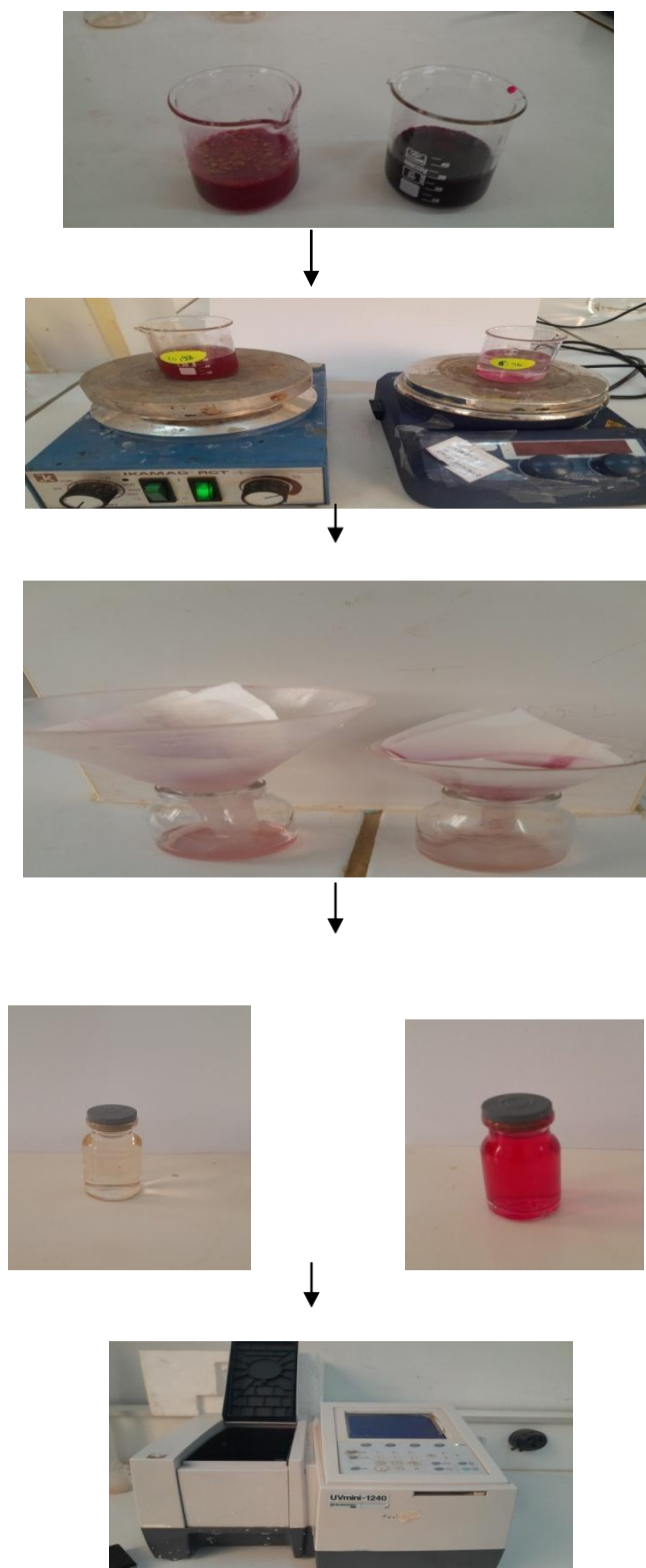


Figure 10: Schéma représentatif de procédé d'adsorption

### Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

---



**Figure 11:** Schéma représentative des étapes d'experimentale

## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

---

### III.3. Préparation du bio matériau

#### III.3.1. Noyaux des dattes

Les noyaux utilisés dans cette étude ont été prélevés à partir de dattes dénoyautées de la région (Berizina El bayadh) manuellement. Après avoir été lavés avec de l'eau du robinet pour éliminer toute impureté, ils ont été séchés à l'air libre. Une partie de ces noyaux de dattes a ensuite été soumise à une calcination à une température de 300°C. Les deux types de matériaux, à savoir les noyaux de dattes bruts et calcinés, ont été broyés et tamisés pour obtenir des particules de taille uniforme inférieure à 90µm.



**Figure 12:**Lavage des noyaux broyés



**Figure 13:**Broyage après séchage



**Figure 14:**Broyage et tamisage



## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

### III.3.2. Caractérisation physico-chimique des biomatériaux

La caractérisation physico-chimique et biochimique des noyaux est faite par Loufti qui a travaillé sur différentes sortes de noyaux de dattes [1]. Elle est résumée dans le tableau.

**Tableau 7:**Composition chimique des noyaux des dattes [2].

Variété/Paramètre	Feggous
Taux d'extraction (%)	78
Humidité (%)	9.8
Matière sèche (%)	90.61
Cendres(% <i>MS</i> )	1.74
Matière organique (% <i>MS</i> )	99
Protéines brutes (% <i>MS</i> )	7.25
Cellulose brute (% <i>MS</i> )	15.54
Sucres (% <i>MS</i> )	75
Matière grasse(% <i>MS</i> )	10.21
Fibre	7.2
PH	5.9
Acidité grasse(%)	0.03

L'Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des ND Le spectre infrarouge des noyaux de dattes est représenté à la figure 15. Ce spectre montre un nombre de bandes suggérant les propriétés complexes de ce biosorbant. Les principales caractéristiques sont illustrées sur le tableau N° 8 [3].

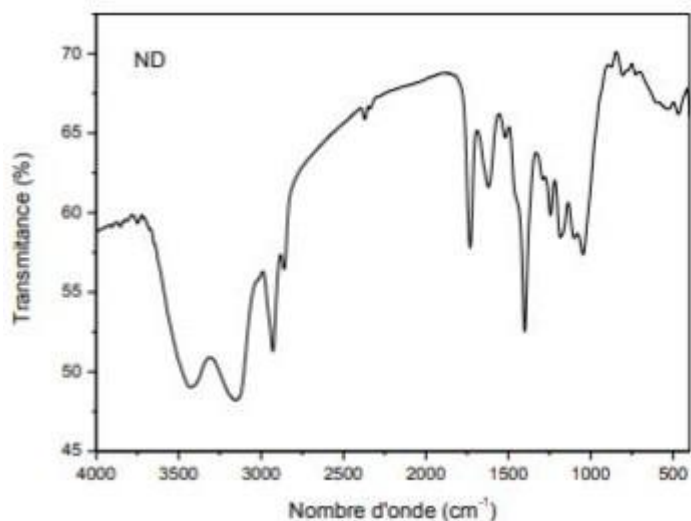


Figure 15: Spectre infrarouge des noyaux de dattes (ND)

Tableau 8: Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND [3].

Bande Caractéristique	Groupement	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )
Large bande	-OH	3437
Large bande	-NH	3141
Elongation	C-H	2929 2864
Bande moyenne	C=C	1625
Vibration et élongation	N-H	1394
Bande	C-O	1182
Bande	C-O-H	1246
Vibration	C-N	1098
Bande	Composé Cyclique	812
Bande	C=O	1717

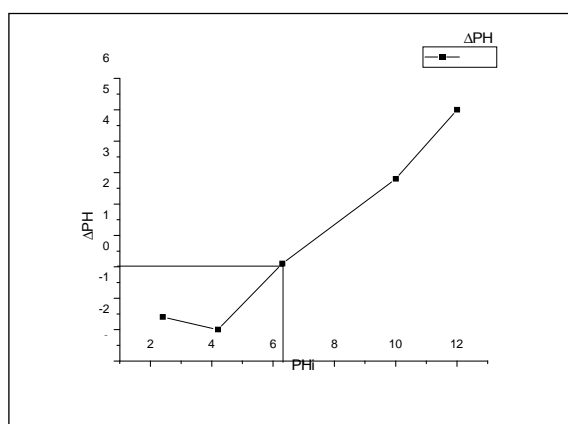
Dans ce travail nous utilisons les noyaux des dattes issues de Brezina El-Bayad dans tous les essais d'adsorption d'un colorant la Fuchsine et d'un ion métallique le Zn (II).

## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

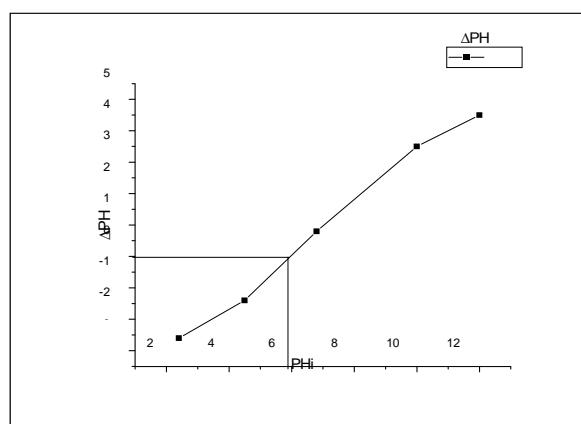
### III.4. Le point de charge zéro du biomatériau :

Le pHPZC ou pH du point de **charge zéro** ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Il existe un certain pH pour lequel les dattes sont électriquement neutres en solution, ce qui signifie que la somme des charges à leur surface est nulle. Ce pH est appelé le point de charge nulle (pHPCN). Pour déterminer ce pH, la méthode de la première bissectrice a été employée. Cette méthode implique la préparation de solutions de chlorure de sodium (Na Cl) à 0,01 M à différents pH (de 2 à 12). Les valeurs de pH ont été ajustées à l'aide d'un pH-mètre en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium à 0,1 M et d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Ensuite, 0,05 g de dattes (NDB-NDC) ont été mises en contact avec 50 ml de chaque solution par échantillon. Le mélange a été agité magnétiquement pendant 6 heures. La suspension a ensuite été filtrée et le pH du filtrat mesuré à l'aide d'un pH-mètre. En traçant la courbe  $f(\text{PHi}) = \Delta\text{pH}$ , le point d'intersection entre cette courbe et la première bissectrice fournit le pHPCN des dattes



**Figure 16:**Point de charge nulle de NDB



**Figure 17:**Point de charge nulle de NDC

D'après les figure 16 et 17 le pHPZC des biomatériaux NDB et NDC est comme suite :

Point de charge nulle de NDB est pH= 6.2

Point de charge nulle de NDC est pH= 6

La charge globale ou nette de la surface du biomatériau est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pHPZC.

## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

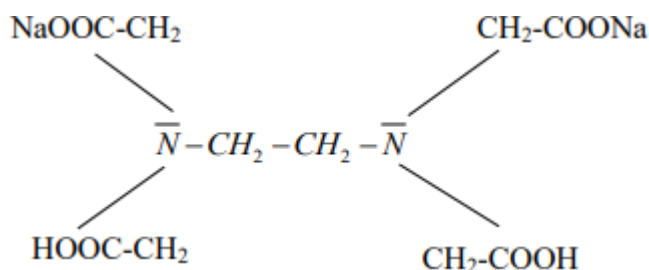
---

### III.5. L'étude de l'adsorption du Zn(II)

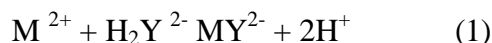
#### III. 5.1. La courbe d'étalonnage de Zn(II)

La détermination de la concentration du Zn(II) dans la phase aqueuse a été réalisée par dosage compléxométrique dont le principe est :

La méthode compléxométrique par (E.D. T.A) est appliquée pour le dosage du zinc dans la phase aqueuse. L'agent complexant utilisé est l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A), de formule suivante :



L'E.D.T.A, complexe quantitativement de nombreux métaux, en particulier  $\text{Zn}^{2+}$  selon la réaction de complexation suivante :



$\text{M} = \text{Zn}$

Complexe ( $\text{M}^{2+}$  - E.D.T.A)

La libération des protons  $\text{H}^+$  montre que la position de cet équilibre est en fonction du pH. Celui-ci doit être fixé par addition d'une solution tampon pH=10, C'est le pH idéal pour obtenir un complexe stable.

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui sera utilisée pour calculer la concentration de zinc (II) dans la phase aqueuse après le processus d'adsorption. La courbe d'étalonnage est représentée dans la figure N°18. Elle est linéaire sur l'intervalle de concentration choisie ; la droite obtenue passe par l'origine :

$$\mathbf{V=K.C \quad (2)}$$

$$\mathbf{K=244.44}$$

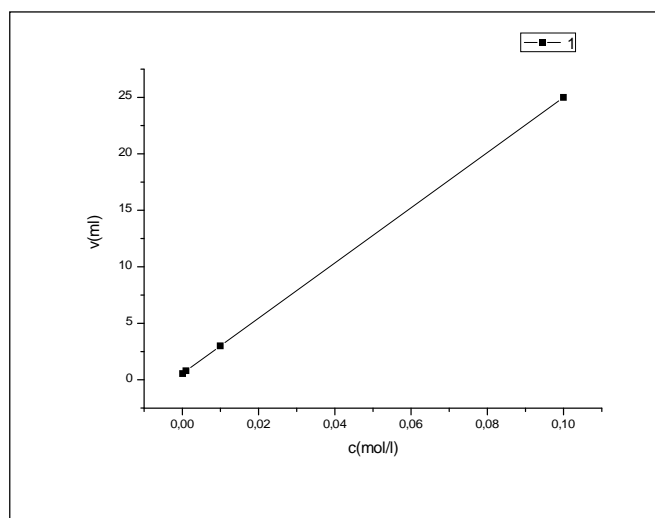


Figure 18: Courbe d'étalonnage de Zn(II)

### III.5.2. Etude paramétriques

L'étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de biomatériau et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue, Afin de déterminer les paramètres optimums (temps de contact, concentration initial, pH, masse d'adsorbant, ect)

#### III.5.2.1. Etude cinétique

Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, les courbes N°19et20 suivantes représentent les rendements d'élimination de Zn(II) par les biomatériaux (NDBet NDC) en fonction du temps. L'influence du temps de contact a été étudiée en agitant 25mL de solution de Zn(II) avec une masse de 0,1g du biomatériau, sous une agitation constante durant un temps allant de 5 minutes à 60min, à température ambiante et pH initial de la solution 5.2. Les échantillons prélevés à différents intervalles de temps sont ensuite filtrés puis dosés avec l'EDTA.

Les résultats sont illustrés sur la courbe  $R = f(t)$  et sur la courbe  $Q_t = f(t)$  (La quantité d'ions Zn(II) adsorbée est exprimée en milligrammes par gramme de matériau en fonction du temps.) : sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad (3)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (4)$$

### Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

---

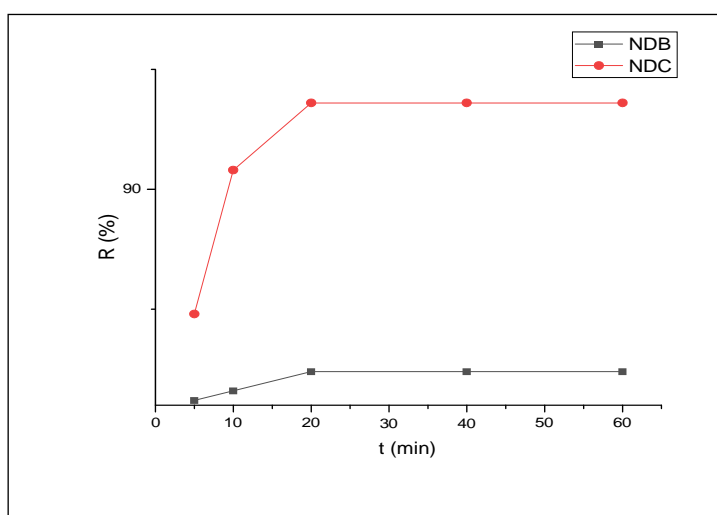
D'où

$C_0$  : concentration initial (colorant/métal) (mg/l)

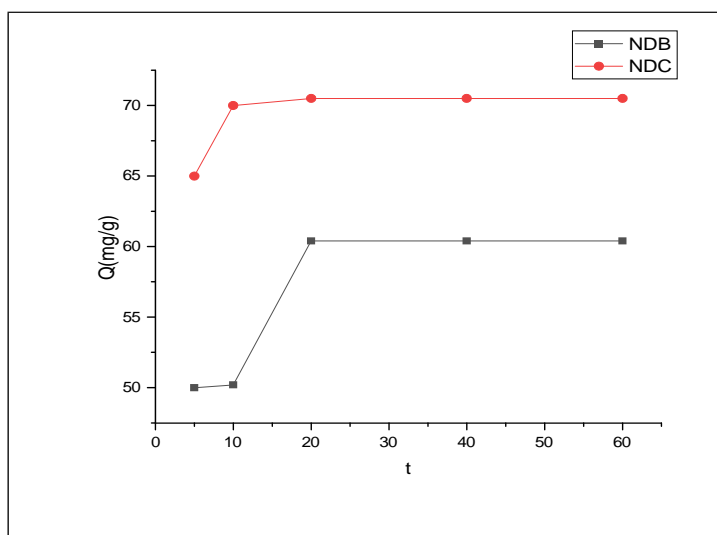
$C_t$  : concentration à l'instant t (mg/l)

V : volume de solution (l)

m : masse d'adsorbant(g)



**Figure 19:** Effet de temps sur l'adsorption des ions du zinc par les dates (NDC-NDB)



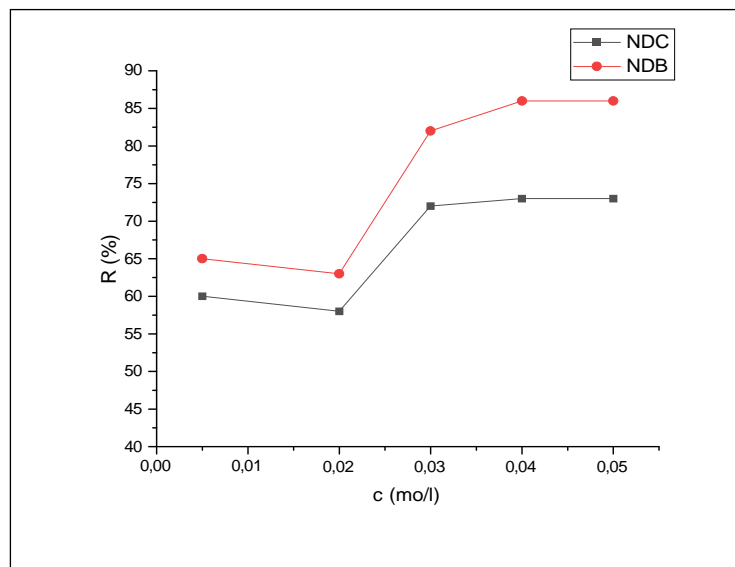
**Figure 20:** Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du zinc par les biomatériaux NDB-NDC

### Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

D'après les figures N°19et20 les résultats obtenus montrent que le biomatériau NDC a un pouvoir adsorbants très intéressant par rapport au NDB. Pour la concentration initiale l'équilibre est atteint à 20 minutes avec un rendement de 99% et  $q_t = 70$  mg/g. La Stabilité du rendement d'élimination et l'équilibre du système sont dû probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponibles ; on observe un plateau qui correspond à l'état d'équilibre. Cela peut être expliqué par le fait qu'à partir d'équilibre la surface spécifique est saturée (même si on laisse plus de temps la quantité adsorbé restera en équilibre elle ne va pas augment.

#### III.5.2.2. Effet de concentration

Cette étude a été réalisée en maintenant des masses constantes de NDB et NDC à 0,1 g et 0.3 g respectivement, pendant une durée de contact préalablement fixée  $t=20$ min. la concentration initiale du zinc a été varié de  $5.10^{-2}$  à  $5.10^{-3}$ . Les résultats sont présentés dans la figure N° 21.



**Figure 21:**Effet de concentration sur l'adsorption des ions du zinc par les dates (NDC-NDB)

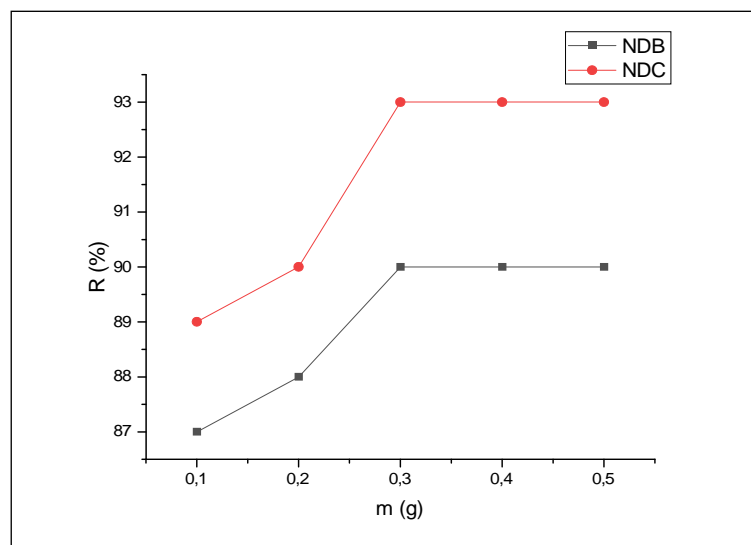
PH=5.2 t= 20min m=0.1/0.3g T=18°C (ambiante)

## Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

Les résultats obtenus selon les figures N °21 montrent que la meilleure concentration initiale en Zn(II) est de l'ordre de 0,04 mol/l.(2616.36 mg/l) pour les deux biomatériaux (NDBetNDC) qui permet d'atteindre une adsorption maximal (90%).

### III.5.2.3. Effet de masse d'adsorbant

L'effet de la masse des adsorbants NDB et NDC a été examiné dans une fourchette de 0,1 à 0.5 g, pour une concentration initiale de Zn(II) 0.04M, avec une agitation constante pendant 20 minutes, un pH=5.2 et a température ambiante.



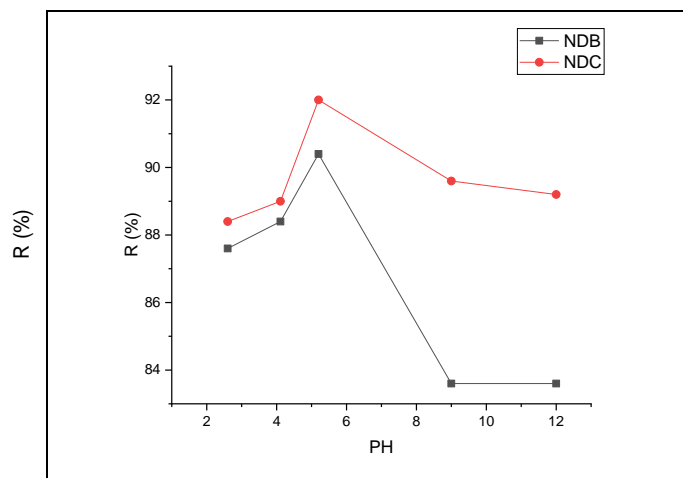
**Figure 22:**Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du zinc sur les matériaux NDB et NDC PH=5.2 t= 20min c 0.04mol/l T=18°C (ambiante)

Selon les résultats mentionnés dans la figure N° 22 ; on constate que l'efficacité d'adsorption du Zn(II) par les deux biomatériaux NDB/NDC augmente considérablement avec la quantité d'adsorbant et se stabilise pour une masse de 0.3 g. En revanche, en utilisant les NDC, le rendement maximal d'élimination atteint 93 %.

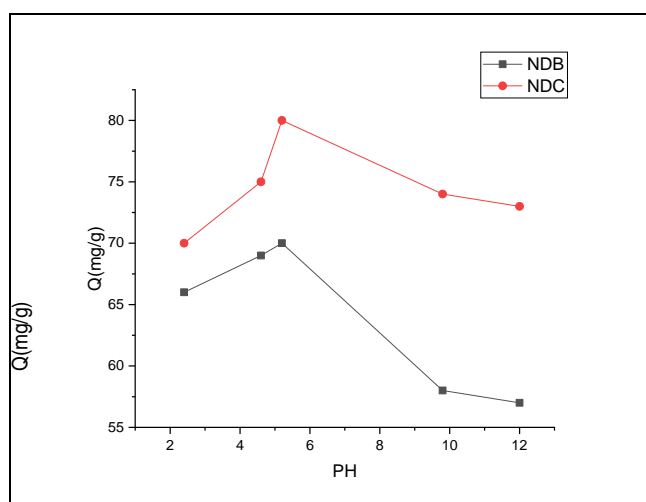
### III.5.2.4 Effet du pH de la phase aqueuse initiale

Pour examiner comment le pH affecte l'adsorption du zinc par les matériaux NDB et NDC, plusieurs expériences ont été réalisées à des valeurs de pH variées, allant de 2 à 12. Ces expériences ont impliqué l'ajout de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N. Les résultats sont présentés dans les figures N°23et24.





**Figure 23:**Influence du pH sur l'adsorption du zinc par NDB et NDC



**Figure 24:**Influence du pH sur l'adsorption du zinc par NDB et NDC

$m=0.3g$      $t= 20min$     $c= 0.04mol/l$     $T=20^{\circ}C$  (ambiante)

D'après les Figure 23 et 24 on remarque que la quantité de Zn (II) adsorbé par les deux biomatériaux est meilleure pour un PH acide, où elle atteint un rendement maximal de 93%. Puis diminue considérablement lorsque le pH devient basique. Ceci est probablement due à la formation des  $Zn(OH)_2$  selon la figure N°25.

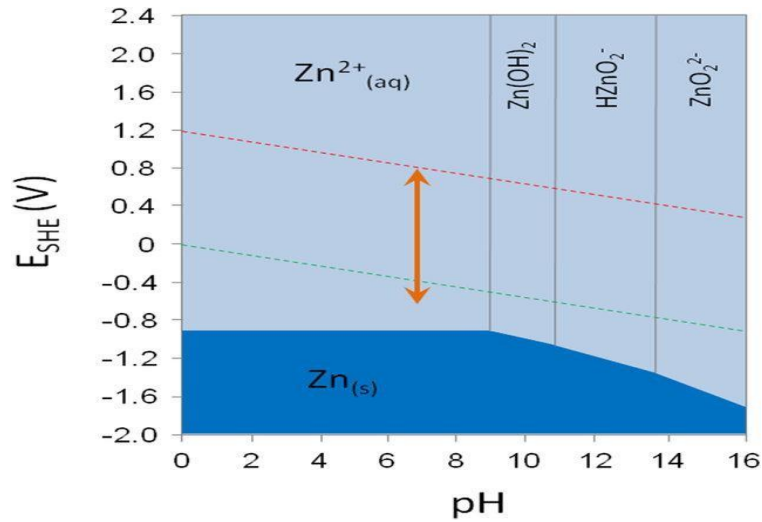


Figure 25: Diagramme de pourbaix de Zn(II) [4].

### III.5.2.5. Effet de température

L'effet de la température sur l'adsorption de Zn(II) par les deux biomatériaux a été étudié dans un intervalle de température allant de 20 à 50 °C. Pour cette étude l'agitation du mélange phase aqueuse-solide est assurée par agitation magnétique sur un bain marie pour pouvoir contrôler la température. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes:

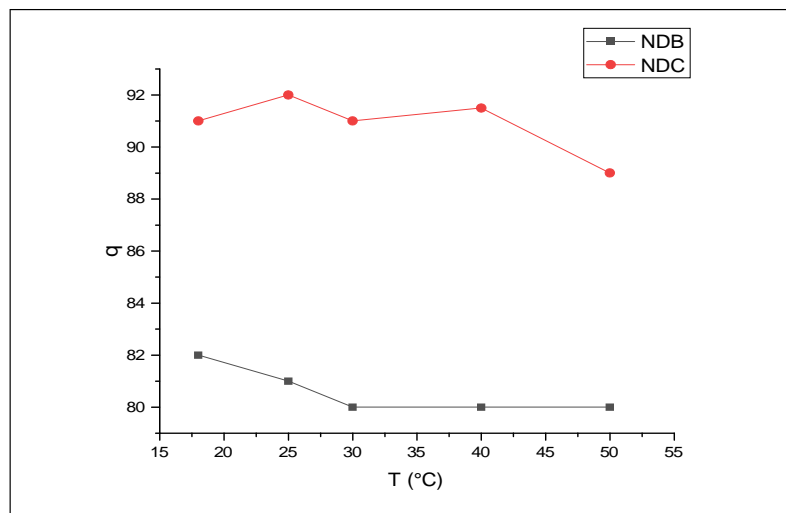
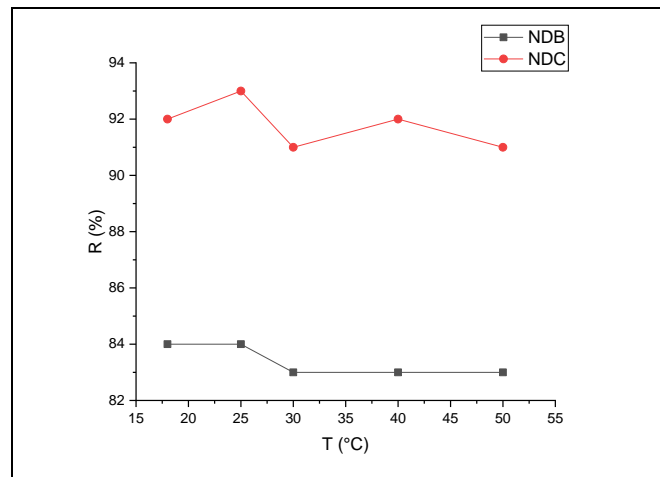


Figure 26: Influence de la température sur l'adsorption du zinc par NDB



**Figure 27:**Influence de la température sur l'adsorption du zinc par NDB et NDC

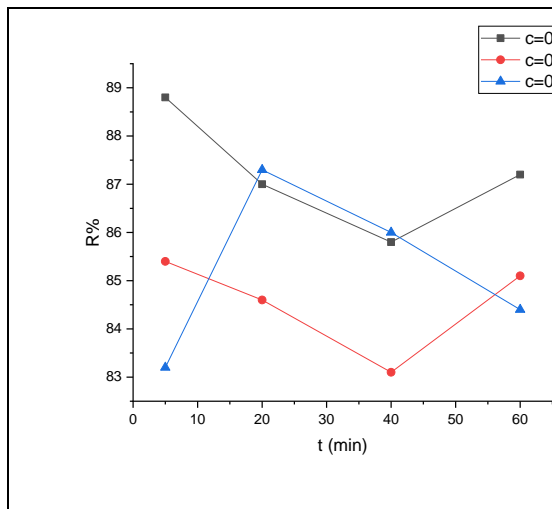
PH=5.2 t= 20min C= 0.04mol/l m=0.3g

Les courbes des figures N°26-27 montrent que l'augmentation de la température du Mélange phase aqueuse-solide de 20 à 50 °C fait diminuer le rendement d'adsorption et la Capacité de sorption du zinc par les deux biomatériaux. Ces résultats peuvent être attribués à : Une mobilité plus grande des ions Zn(II) ce qui les empêchera de mieux s'adsorber sur la Surface du biomatériau.

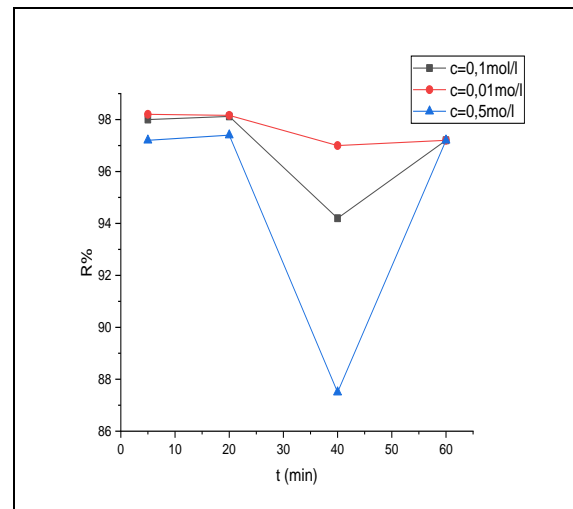
### III.5.2.6. Effet d'ion commun (force ionique)

La force ionique de la solution dans le processus d'adsorption des ions métalliques est très importante. Dans cette étude, nous utilisons du nitrate de sodium avec trois concentrations différentes (0.1-0.01-0.5M).

Les résultats présentés dans les figures N°28,29 montrent que plus la concentration du nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  augmente, plus le rendement d'adsorption du Zn (II) ne diminue ; ce ci est due à la compétition du cation Sodium avec le cation zinc.



**Figure 28 :** Influence d'ion commun sur l'adsorption de Zn(II) par NDB



**Figure 29:** Influence d'ion commun sur l'adsorption de Zn(II) par NDC

### III.5.2.7 .Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'analyser la cinétique d'adsorption nous avons utilisé deux modèles celui du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Le modèle le plus adéquat est sélectionné en se basant sur le coefficient de corrélation  $R^2$ , qui représente le mieux les données.

#### A. Le modèle du pseudo premier ordre

Selon la méthode proposée par Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  ont été calculés après avoir tracé le graphique de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps (en minutes) conformément à l'équation :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

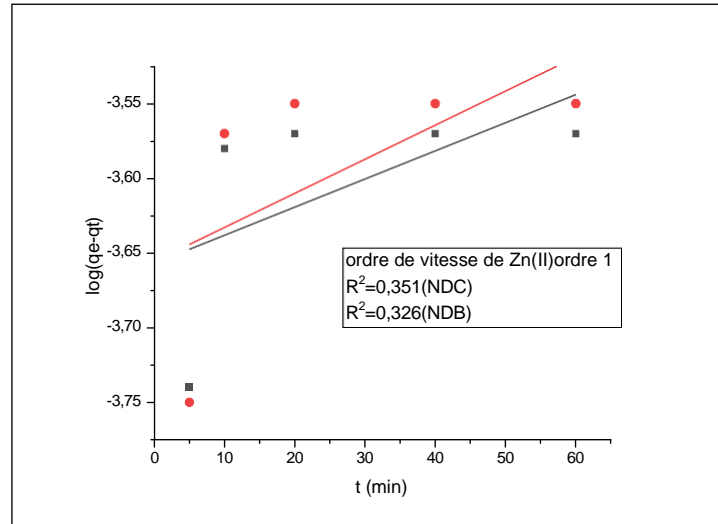
Avec :

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : quantité d'adsorbat au temps t (mg/g)

t : temps de contact (min)

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )



**Figure 30:** Détermination des constantes des vitesses de pseudo 1er ordre de l'adsorption de zinc sur NDB et NDC

### B. Le modèle du pseudo second ordre

La figure ci-dessous illustre la cinétique du modèle de pseudo-second ordre, représentée par la relation ( $t/Q_t = f(t)$ ) selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Avec :

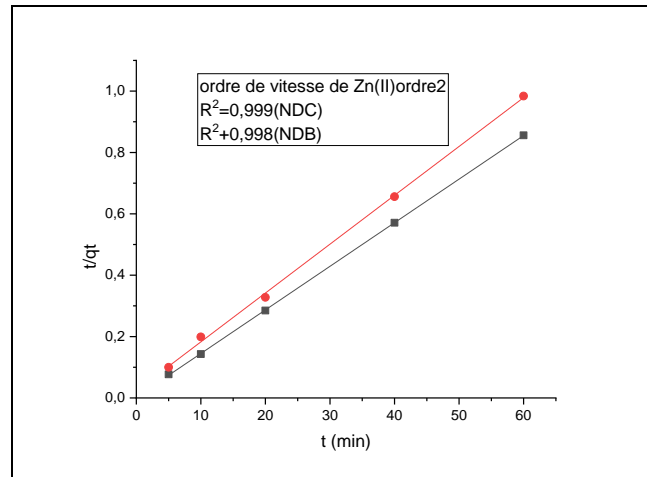
$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : quantité d'adsorbat au temps  $t$  (mg/g)

$t$  : temps de contact (min)

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre

## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)



**Figure 31:** Détermination des constantes des vitesses de pseudo second ordre de l'adsorption de zinc sur NDB et NDC

Selon les figures 30 et 31, l'adsorption du Zn(II) par les deux biomatériaux est mieux décrite par le modèle cinétique de second ordre suite à la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  qui est égal 0.999 (NDC) et 0.998 (NDB), comme est montré dans le tableau ci-dessous :

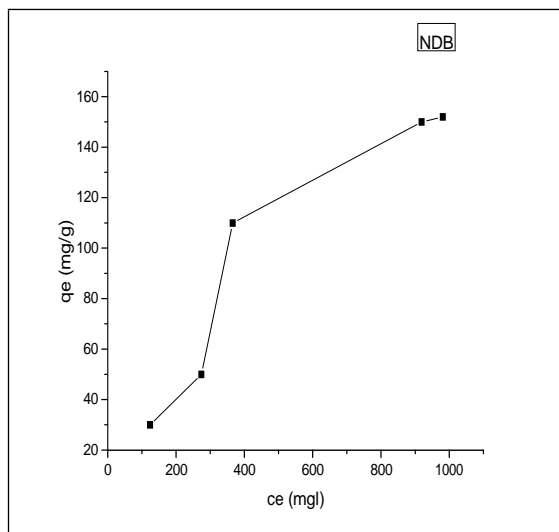
**Tableau 9:** Tableau Récapitulative du modèle cinétique

Adsorbant	Adsorbants	$K_1$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$ )	$R^2$
Zn (II)	NDC	0.0022	0.351	0.0142	0.999
	NDB	0.0018	0.326	0.0159	0.998

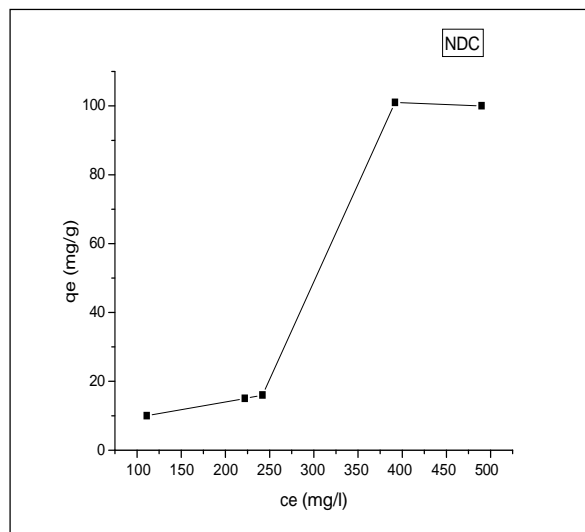
### III.5.2.8. Isothermes d'adsorption

Nous avons appliqué les deux modèles d'adsorption, Freundlich et Langmuir, pour les deux biomatériaux NDB et NDC. Les résultats obtenus sont présentés dans les graphes ci-dessous :

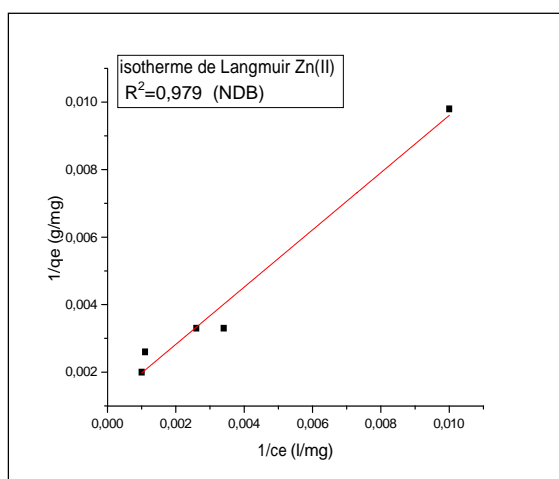
## Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)



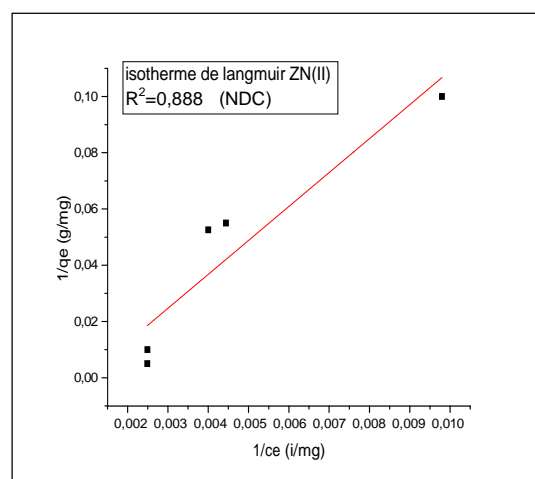
**Figure 32:** Isotherme d'adsorption de Zn(II) (NDB)



**Figure 33:** Isotherme d'adsorption de Zn(II) (NDC)

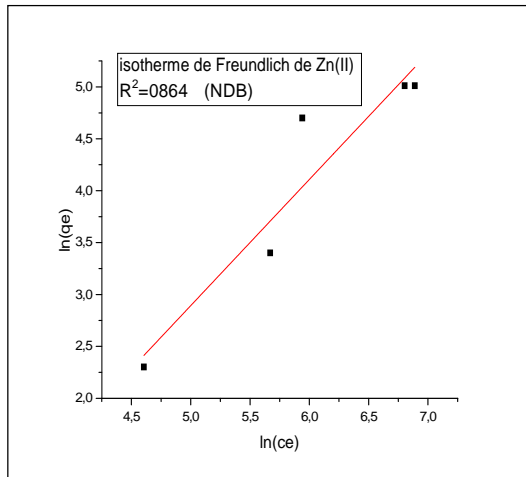


**Figure 34:** Linéarisation de Langmuir de Zn(II) par (NDB)

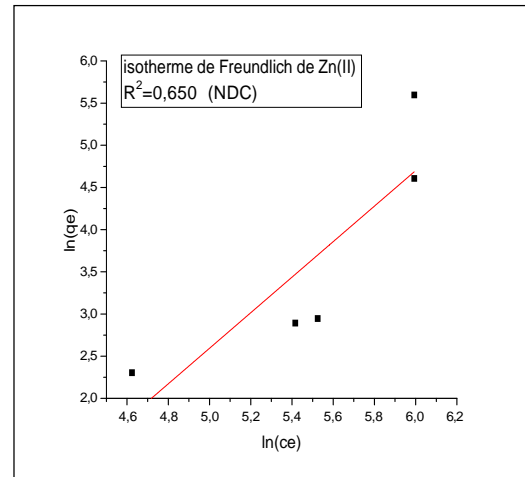


**Figure 35:** Linéarisation de Langmuir de Zn(II) par (NDC)

## Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)



**Figure 36:** Linéarisation de l'isotherme de Freundlich de Zn(II) (NDB)



**Figure 37:** Linéarisation de l'isotherme de Freundlich de n(II) (NDC)

D'après les résultats présentés dans les graphes 34/35 on constate que l'adsorption du Zn(II) par le biomatériau NDC est confirmée par les modèles Langmuir, et que l'adsorption se fait en monocouche.

**Tableau 10:** Constantes des deux isothermes d'adsorption du Zn(II) par les NDB et NDC

Matériaux/modèle d'isothermes	Freundlich :			Langmuir :		
	$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$			$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{bQ_m} * \frac{1}{C_e}$		
Constantes	N	K ( $\frac{1}{g}$ )	R <sup>2</sup>	q(mg/g)	b(1/g)	R <sup>2</sup>
NDB	0.826	0.0457	0.855	67.11	0.00148	0.954
NDC	0.476	0.0324	0.873	164.47	0.0072	0.988

### III.5.2.9. Etude thermodynamique d'adsorption de Zn(II) sur les matériaux NDB et NDC

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention en calculant l'énergie libre  $\Delta G$  donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$\Delta G$  : L'enthalpie libre (joule/mole)

$\Delta H$  : L'enthalpie (joule/mole)

$\Delta S$  : L'entropie (joule/mole,K)

T : Température absolue (K)



### Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

---

En général, lorsqu'un phénomène d'adsorption se produit, il est toujours associé à un processus thermique qui peut être soit exothermique (avec  $\Delta H^\circ < 0$ ) soit endothermique (avec  $\Delta H^\circ > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption, notée  $\Delta H^\circ$ , constitue le critère principal permettant de distinguer la chimisorption de la physisorption.

Notant qu'à partir de la constante d'équilibre  $k_c$ , qui peut être calculé par la relation suivante :

$$k_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G = -R T \cdot \ln k_c \quad (9)$$

Avec :

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta G$  : L'enthalpie libre (joule/mole)

T : Température absolue (K)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

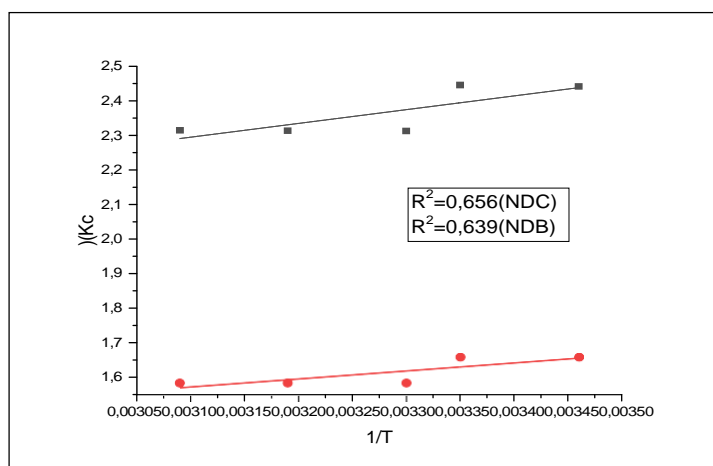
$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

En traçant graphiquement  $\ln k_c$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), on obtient une droite dont la pente est égale à  $-\Delta H^\circ / R$  et dont l'ordonnée à l'origine est  $\Delta S^\circ / R$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (10)$$

## Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)



**Figure 38:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Zn(II)

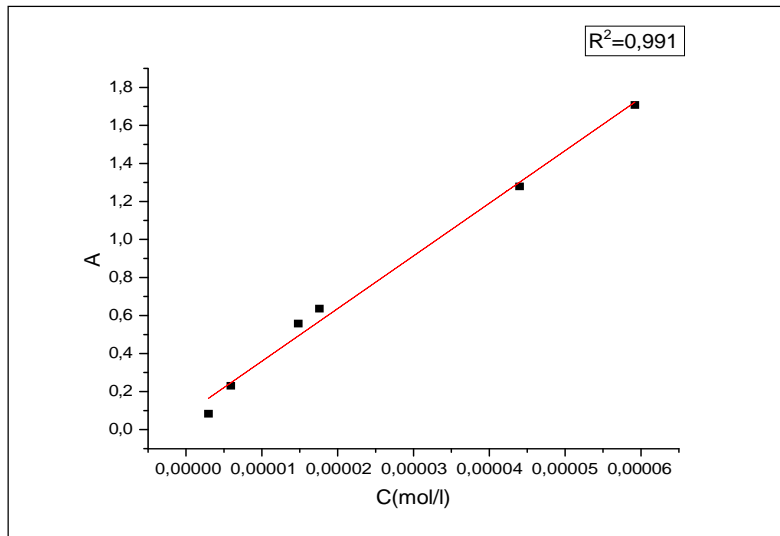
**Tableau 11:** Paramètres thermodynamique de Zn<sup>2+</sup>

	$\Delta H^0$ (J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J. mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
NDB	-1875	13.4	-5756.8
NDC	-1095	9.61	-3837.9

### III.6. L'étude de l'adsorption de la Fuchsine basique

#### III.6.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin de confirmer la validité de la loi de Beer-Lambert, une courbe d'étalonnage a été établie en traçant les valeurs d'absorbance du colorant examiné (Fuchsine basique) en fonction de différentes concentrations (voir figure 39). L'obtention d'une droite avec une équation de type ( $A = b C$ ), passant par l'origine (0,0), confirme que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les concentrations de ces colorants étudiés :



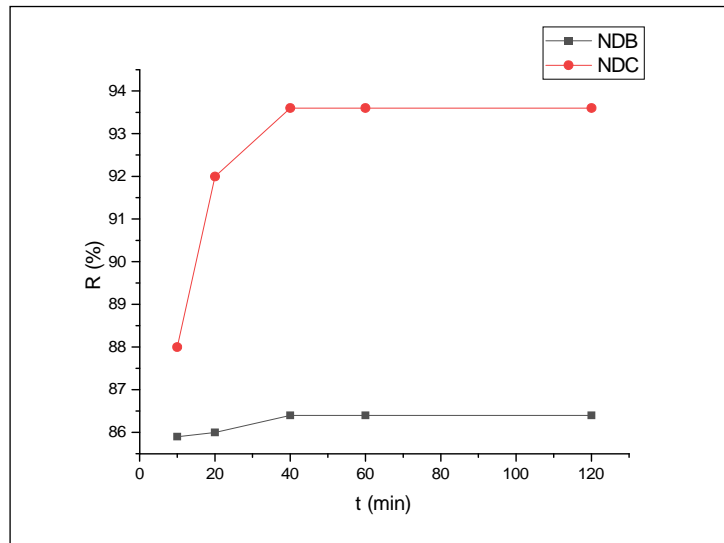
**Figure 39:** La courbe d'étalonnage de la Fuchsine basique

### III.6.2 L'étude paramétrique de l'adsorption de la Fuchsine basique

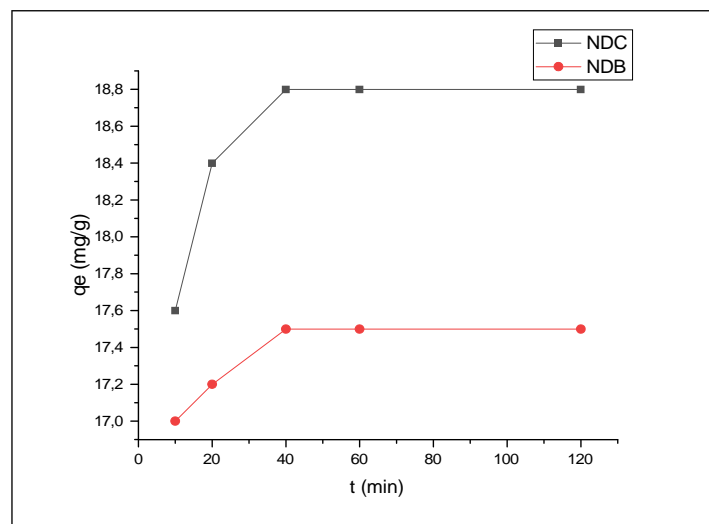
#### III.6.2.1. Effet du temps de contact

Pour déterminer le temps de contact nécessaire entre le colorant et le matériau pour atteindre l'équilibre, Des échantillons sont prélevés à des intervalles temporels spécifiques pour cette analyse.

Dans un erlenmeyer de 50 ml, un volume de 25 ml de solution contenant le colorant à une concentration spécifique est mis en contact avec 0.1 g d'adsorbant en suspension à pH naturel du colorant. Le mélange est ensuite agité de manière constante. Après cela, l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse, puis le liquide au-dessus de la solution est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Laboratoire de Génie des procédés) à une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}=545\text{nm}$ ).



**Figure 40:**Influence de temps sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

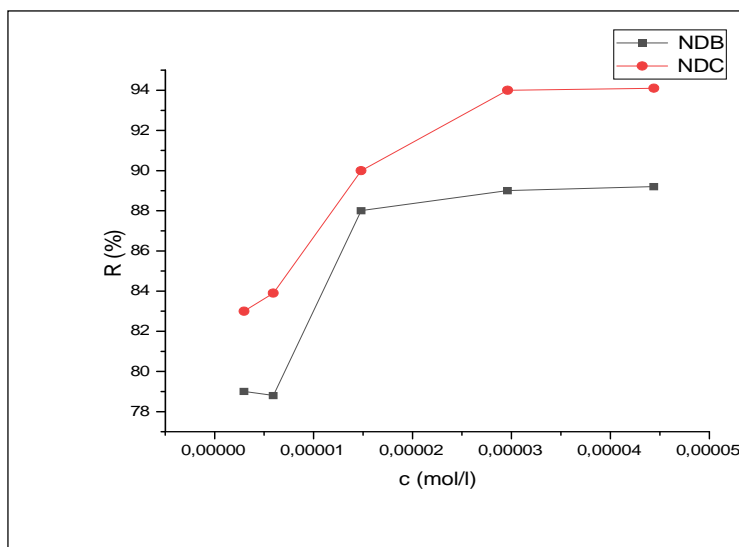


**Figure 41:**Influence de temps sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

Selon les résultats présentés par les figures 40/41, le temps de contact pour atteindre l'équilibre est de 40 minutes dans le cas de l'adsorption de la Fuchsine par le biomatériau NDB, et de 40 minutes pour le cas d'adsorption par NDC.

### III.6.2.2. Effet de concentration

Nous avons examiné l'influence de la concentration initiale de la Fuchsine basique sur une plage allant de  $2.96 \cdot 10^{-6}$  à  $5.92 \cdot 10^{-5}$  mol/l cela a été réalisé en maintenant des masses constantes de NDB et NDC à 0,1 g, pendant une durée de contact préalablement fixée.

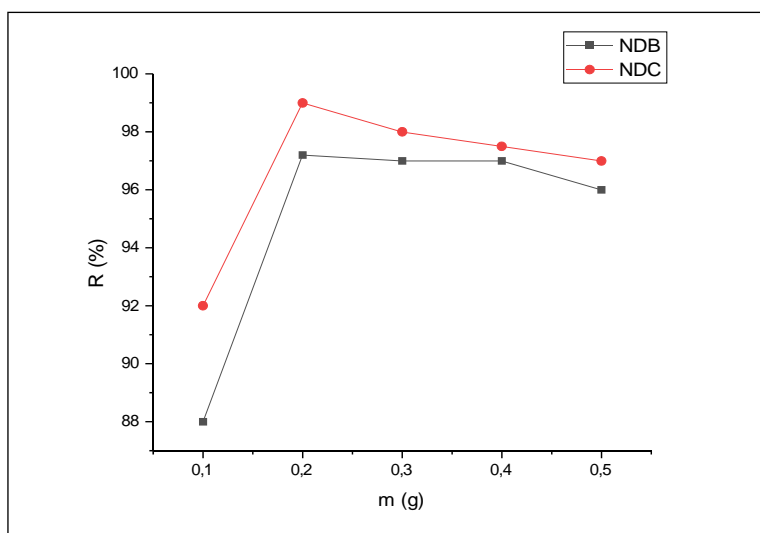


**Figure 42:**Influence de concentration sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

T=25°C (ambiante) m=0.1g      pH=8.59      t=25 min

### III.6.2.3. Effet de masse

L'effet de la masse des adsorbants NDB et NDC a été examiné dans une fourchette de 0,1 à 0.5 g, pour des concentrations de solution de fuchsine basique  $5.92 \cdot 10^{-5}$ , avec une agitation constante pendant 25 minutes, à un pH=8.59 naturel de la solution. T=20°C (Ambiante).



**Figure 43:**Influence de la masse sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

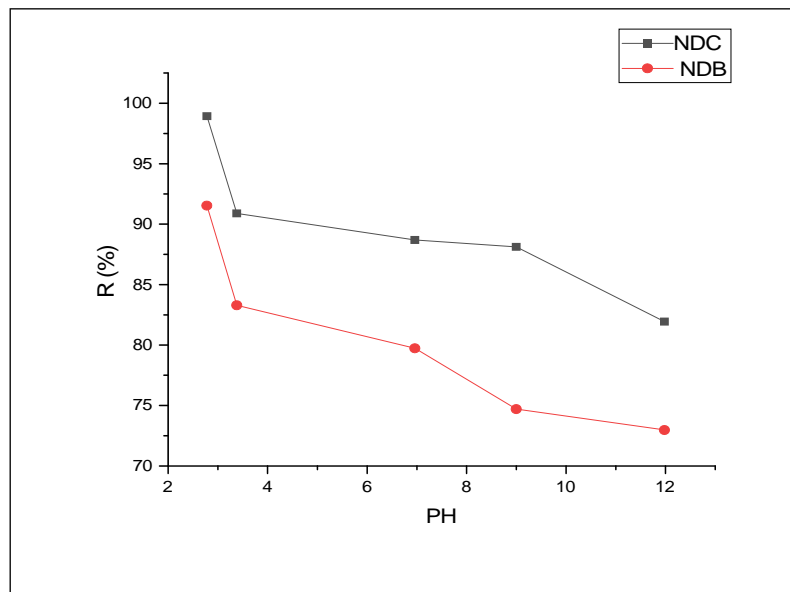
## Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

PH=8.59 T=22° (ambiante) t=25min c=5.92.10<sup>-5</sup> mol/l

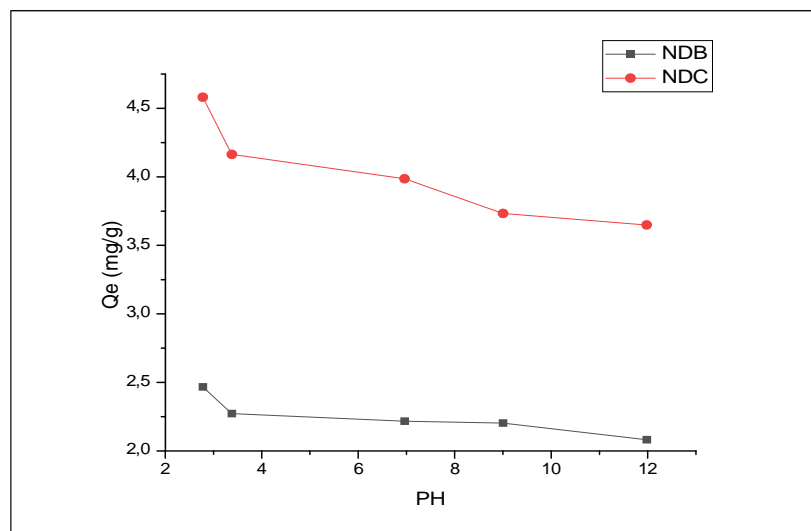
Selon les résultats, le rendement d'adsorption de la fuchsine basique par les NDB augmente avec l'augmentation de la masse puis se stabilise légèrement à partir de masse 0.3 g. Une élimination de 97 % a été obtenue avec une masse de 0,2g. En revanche, en utilisant les NDC, le rendement maximal d'élimination atteint 99 % avec une masse de 0.2 g de matériau NDC

### III.6.2.4. Effet de pH

Pour examiner comment le pH affecte l'adsorption de la Fuchsine basique par les matériaux NDB et NDC, plusieurs expériences ont été réalisées à des valeurs de pH variées, allant de 2.78 à 12. Ces expériences ont impliqué l'ajout de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N. Cette recherche vise à identifier le pH optimal pour l'efficacité des adsorbants, en présentant les résultats sous forme de la quantité de colorant fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction du pH.



**Figure 44:**Influence de PH sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC



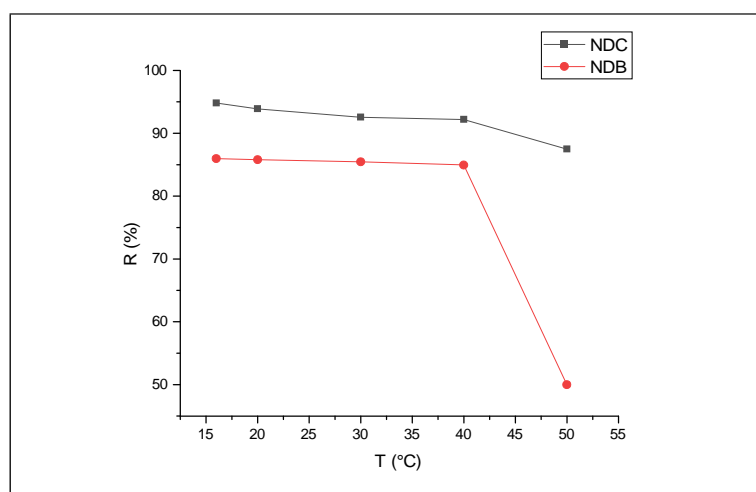
**Figure 45:**Influence de PH sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

$t=40\text{min}$   $m=0.2\text{g}$   $C=5.92 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$   $T=18^{\circ}\text{C}$  (ambiante)

On observe que l'efficacité d'adsorption de la Fuchsine basique est plus élevée en milieu acide qu'en milieu basique dans les deux cas, donc l'adsorption est favorisée en milieu acide.

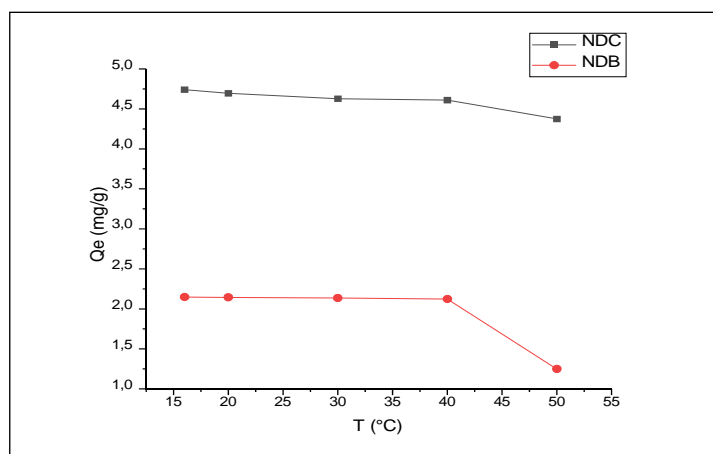
#### III.6.2.5. Effet de température

L'effet de la température sur l'adsorption de la fuchsine basique sur les matériaux NDB et NDC a été étudié dans une plage de température allant de  $16^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 46:**Influence de température sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

### Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

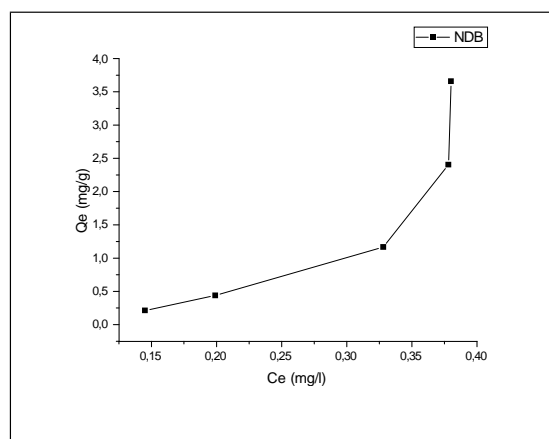


**Figure 47:**Influence de température sur l'adsorption de Fuchsine basique par NDB et NDC

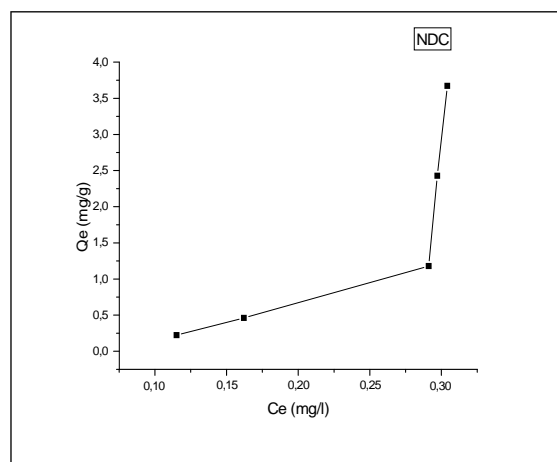
PH=2.6 t= 40min m=0.2g C=5.92\*10<sup>-5</sup> mol/l

Selon les résultats présentés dans les figures46, 47 On constate que le taux d'adsorption de la fuchsine basique par les deux biomatériaux est favorise a base température.

#### III.6.2.6. Isothermes d'adsorption de la Fuchsine



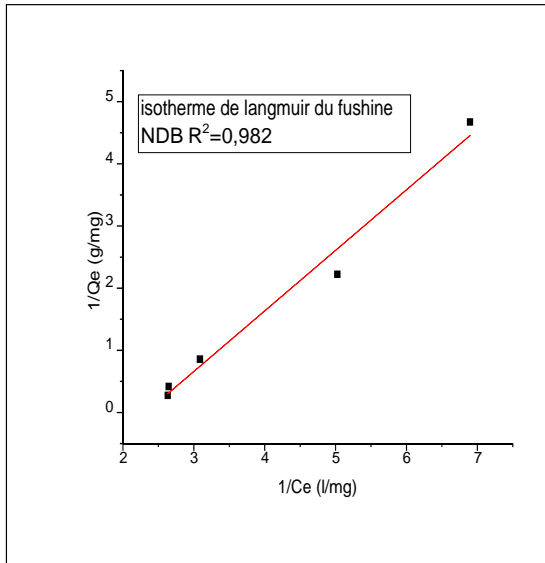
**Figure 48:**Isotherme d'adsorption de la Fuchsine par les NDB



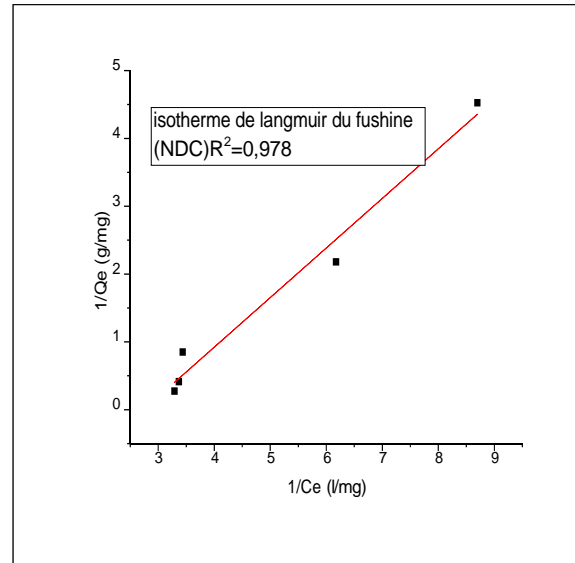
**Figure 49:** Isotherme d'adsorption de la Fuchsine par NDC



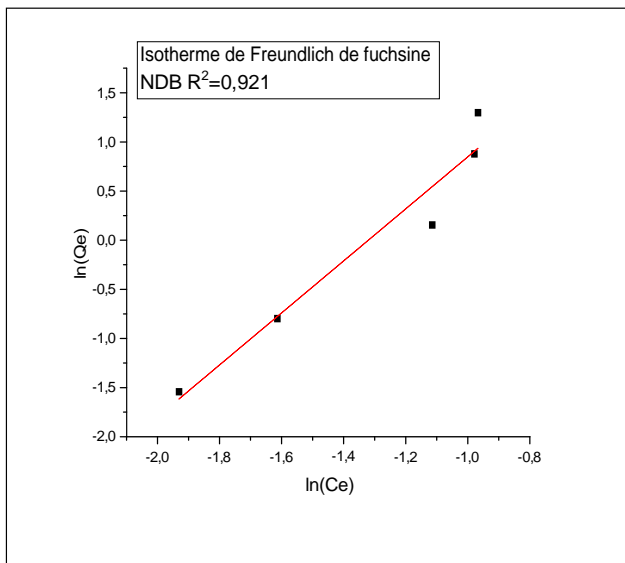
### Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)



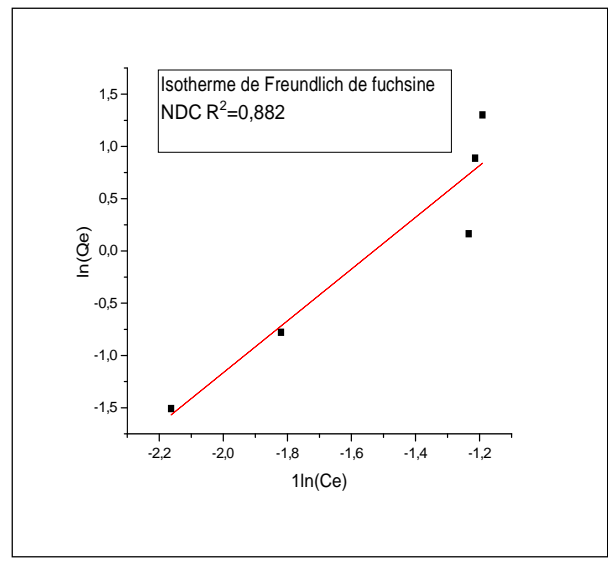
**Figure 50:** Isotherme de Langmuir de Fuchsine par NDB



**Figure 51:** Isotherme de Langmuir de Fuchsine par NDC



**Figure 52:** Isotherme de Freundlich de Fuchsine par NDB



**Figure 53:** Isotherme de Freundlich de Fuchsine par NDC

D'après les résultats présentés dans les graphes 50/51 on constate que l'adsorption de la fuchsine par les biomatériaux NDC et NDB est confirmée par les modèles Langmuir, et que l'adsorption se fait en monocouche.

### Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

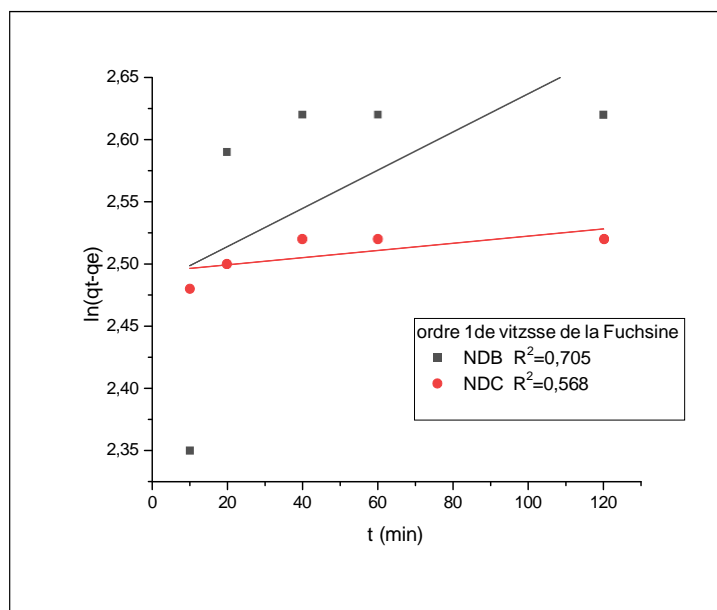
**Tableau 12:** Constantes des deux isothermes d'adsorption de la Zn Fuchsine par les NDB et NDC

Matériaux/modèle d'isothermes	Freundlich :			Langmuir :		
	$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$			$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{bQ_m} * \frac{1}{C_e}$		
Constantes	N	K ( $\frac{1}{g}$ )	R <sup>2</sup>	q(mg/g)	b(1/g)	R <sup>2</sup>
NDB	0.377	32.78	0.921	0.44	2.29	0.991
NDC	0.403	43.81	0.82	0.49	2.08	0.978

#### III.6.2.7. Modèles cinétiques de l'adsorption de la Fuchsine basique

##### A. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En traçant le graphique de l'équation de Lagergren ( $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ ), on visualise le modèle cinétique de pseudo premier.

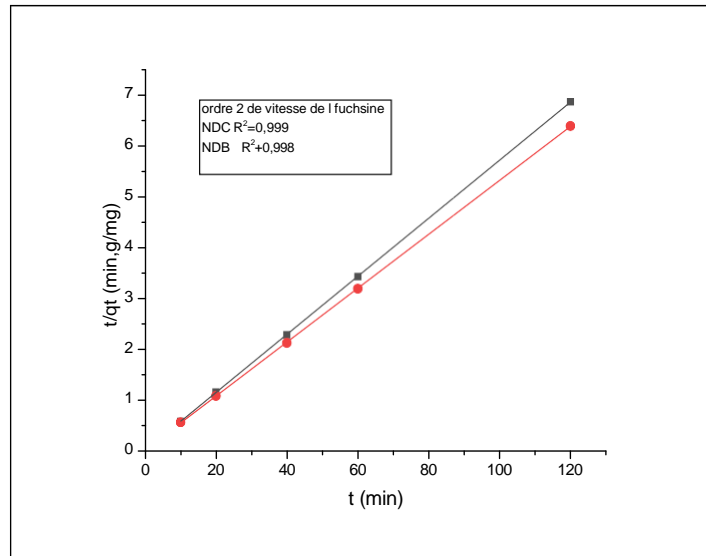


**Figure 54:** Cinétique de pseudo premier-ordre. De la Fuchsine

##### B. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La figure suivante illustre la cinétique du modèle de pseudo second ordre exprimée par la relation ( $t/Q_t = f(t)$ ).

### Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)



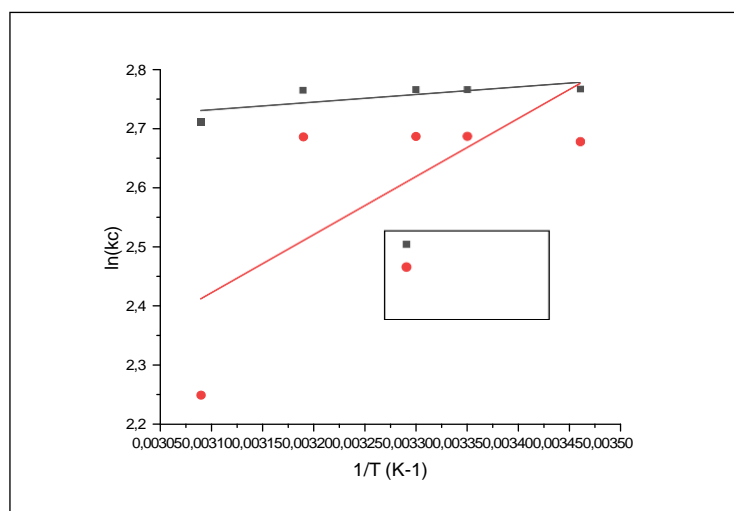
**Figure 55:** Cinétique de pseudo second-ordre.

Selon les figures 54/55, l'adsorption de la Fuchsine par les deux biomatériaux est mieux décrite par le model cinétique de second ordre suite a la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  qui est égal 0.999 (NDC) et 0.998(NDB) , comme est montre dans le tableau ci dessous :

**Tableau 13:**Tableau Récapitulative du model cinétique

Adsorbat	Adsorbants	$K_1(\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg})$	$R^2$	$K_2(\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg})$	$R^2$
La Fuchsine	NDC	0.0015	0.322	0.056	0.999
	NDB	2.89	0.497	0.053	0.998

#### III.6.2.8. Etude thermodynamique d'adsorption de la fuchsine sur les matériaux NDB et NDC



**Figure 56:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Fuchsine

### Chapitre III : Etude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

Tableau 14: Paramètres thermodynamique de la Fuchsine

	$\Delta H^0$ (J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J. mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (J.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
NDB	-3776.5	9.16	-6426.03
NDC	-531	21.12	-6635.56

D'après les résultats enregistrés sur le tableau N°14 on constate que des valeurs négatives de  $\Delta H$ , ce qui confirme que l'adsorption de la Fuchsine sur les biomatériaux est un processus exothermique. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption du colorant sur ces biomatériaux est accompagnée par un désordre du milieu.

D'autre part, les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G$  montrent que le processus d'adsorption est un processus spontané.

#### Conclusion :

En comparant nos résultats avec d'autres travaux comme cités dans la références Atik Randa (2021), Abid A., Guirida B, (2011)et Braik A, Kermouzi .F,(2016/2017) on conclue que les noyaux des dattes calcinées présente une bonne affinité vis a vis les polluants.

### Chapitre III : Étude de l'adsorption du Zn(II) et de la Fuchsine par les biomatériaux (NDB et NDC)

---

#### Références

- [1] Laouar. A, Caractérisation physicochimique et microbiologique de deux variétés de dattes " Hmira, Feggous" et production de bioéthanol à partir de rebuts de dattes " Hmira", Université Tahri Mohamed Béchar (2020/2019).
- [2] Acourene S., Buelguedj M., Tama M., et Taleb B, Caractérisation, évaluation de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier dattier de la région des Zibans(2001).
- [3] Zenasni B. M, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Autre. Université de Lorraine, Français. FfNNT : LORR0289ff(2015).
- [4] [https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-for-the-speciation-of-zinc-Red-and-green-dashed-lines-demonstrate-two\\_fig1\\_301678306](https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-for-the-speciation-of-zinc-Red-and-green-dashed-lines-demonstrate-two_fig1_301678306).

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

Dans ce projet de fin d'étude, nous avons fixé un objectif d'étudier la possibilité d'éliminer un polluant inorganique (Zn(II)) et un autre organique (colorant la Fuchsine) par des matériaux naturels abondants les noyaux des dattes de la région BRIZINA EL BAYED en poudre à l'état brut (NDB) et calciné (NDC).

Nous avons fait une recherche bibliographique qui nous a permis de comprendre les polluants leurs classifications, leur impact sur l'environnement, ainsi le procédé du traitement par adsorption. Les essais d'élimination des deux polluants par les deux adsorbants révèlent que les NDC éliminent mieux que les NDB, ceci est confirmé par le rendement d'adsorption obtenu.

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que le rendement d'adsorption du polluant inorganique Zn(II) sur les noyaux des dattes calcinés est mieux que le rendement d'adsorption sur les noyaux des dattes bruts avec le pH initial de la solution, la masse de l'adsorbant, la température, le temps de contact et la concentration initiale du polluant.

Même résultats ont été trouvés dans le cas de l'adsorption du polluant organique la Fuchsine. Dans les conditions expérimentales étudiées, la capacité maximale d'adsorption du biosorbant NDC est atteinte après un temps de contact de 20 min (cas du Zn(II)), et dans le cas de la Fuchsine alors que le temps au quel les NDB fixent le maximum du colorant est de 40 min.

La modélisation de la cinétique des deux polluants a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux types du matériau étudié.

Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés, Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

L'examen de l'effet du pH montre que le comportement d'adsorption des matériaux NDB et NDC dépend du pH de la solution.

L'adsorption du Zn(II) en présence des NDB/NDC est efficace à pH initial égale à 4, avec un rendement d'élimination de 90 % (NDC) 65% (NDB).

Quant à l'adsorption de la Fuchsine en présence des NDB/NDC le meilleur rendement est atteint à pH initial égale à 2, avec un rendement d'élimination de 99 % (NDC).

Cependant, la valeur optimale du pH initial de l'élimination des deux polluants par les NDC est 2 à 4 (milieu acide).

L'efficacité d'adsorption des deux polluants dépend considérablement de la quantité des adsorbants, la masse optimale est de 0.3g.

La force ionique influe également sur le taux d'adsorption des polluants.

## Conclusion générale

---

L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de la température influe sur le phénomène d'adsorption, le taux d'élimination des polluants diminue légèrement avec l'augmentation de la température et ceci en présence des NDB et NDC, ce qui suggère qu'on est en présence d'un processus exothermique.

L'étude thermodynamique du colorant a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative).

L'isotherme d'adsorption du Zn(II) sur la poudre des noyaux des dattes bruts et calcinés est décrite par le modèle de Langmuir. Tandis que pour le cas de la fuchsine ; l'isotherme est mieux décrite le model de Freundlich.

Comme perspectives, nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents réels par les mêmes matériaux utilisés.