



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

جامعة سعيدة - د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

## MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Intitulé :

---

**Application de matrice naturelle "Noyaux de dattes" dans l'élimination de colorants organiques des eaux usées**

---

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> Lantri Fatima**

Soutenu le 21/06/2025, devant le jury composé de :

|                                     |                                           |              |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|--------------|
| M <sup>me</sup> Boutaleb Nadia      | MCA Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar | Encadrante   |
| M <sup>me</sup> Yahia Cherif Fatima | MCA Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar | Présidente   |
| M <sup>me</sup> Oueld Kada Zahra    | MCA Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar | Examinatrice |

**Année Universitaire 2024/2025**

## Remerciement

---

### Remerciement

Avant tout chose, je rends grâce à dieu, qui m'a accordé la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

A travers ce modeste mémoire, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante, Madame **Boutaleb Nadia**, maitre de conférences "A" à l'Université de Saïda, pour son accompagnement scientifique, ses précieux conseils et son soutien tout au long de la réalisation de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à M<sup>me</sup> **Yahia Cherif Fatima**, maitre de conférences "A" à l'université de Saïda, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury, ainsi que pour ses remarques constructives.

Mes remerciements vont aussi à M<sup>me</sup> **Ould kada Zahra**, maitre de conférences "A" à l'Université de Saïda, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et pour l'intérêt qu'elle lui a accordé.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des enseignants du département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université de Saïda, pour la qualité de l'enseignement dispensé tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à mes chers parents, à mes sœurs : Mona, Maryam et Amina, ainsi qu'à mes amis, pour leur soutien constant, leur confiance et leurs encouragements tout au long de mes études.

## Dédicace

---

### Dédicace

Je dédie ce travail

A moi-même, pour les efforts accomplis, la patience et la persévérance dont j'ai fait preuve.

A mon cher père, dont le soutien constant et les conseils éclairés ont toujours guidé mon chemin.

A ma chère mère, dont l'amour, la patience et les prières ont été ma force silencieuse.

A mes chères sœurs, Mona, Maryam et Amina pour leurs présence, leur tendresse et leurs encouragement sincères

## Abréviations

**BM** : bleu de méthylène

**RC** : rouge Congo

**ND** : noyaux de dattes

**T** : Température

**m** : Masse

**C** : Concentration

**R(%)** : Rendement

**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

**FT-IR** : infra rouge à transformée de fourrier

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**HCl** : L'acide Chlorhydrique

## Liste des figures

---

### Liste des figures

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I. 1 : Formule chimique de l'eau H <sub>2</sub> O.                                                | 3  |
| Figure I. 2 : Sources de pollution                                                                       | 7  |
| Figure I. 3 : Colorants d'origine végétale                                                               | 11 |
| Figure I. 4 : Colorants d'origine minérale                                                               | 12 |
| Figure I. 5 : Pollution de l'eau due aux jets de colorants.                                              | 13 |
| Figure I.6 : STRUCTURE DU ROGE CONGO                                                                     | 15 |
| Figure I.7 : STRUCTURE DU BLEU DU METYLENE                                                               | 16 |
| Figure II.8 : Schéma du phénomène d'adsorption                                                           | 21 |
| Figure II. 9 : Physisorption VS. Chemisorption                                                           | 22 |
| Figure II.10 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain                         | 25 |
| Figure II.11 : Classification des isothermes d'adsorption                                                | 30 |
| Figure II .12 : les adsorbants les plus couramment employés dans les applications de traitement des eaux | 30 |
| Figure II.13 : Palmier dattier, les dattes                                                               | 31 |
| Figure II. 14 : Structure du noyau de dattes.                                                            | 33 |
| Figure III.15: Schéma représentative de procédé d'adsorption                                             | 42 |
| Figure III.16 : Schéma représentative des étapes d'expérimentale                                         | 43 |
| Figure III. 17: Lavage des noyaux de datte                                                               | 44 |
| Figure III.18 : séchage des noyaux de dattes                                                             | 44 |
| Figure III.19 : Broyage et tamisage                                                                      | 45 |
| Figure III. 20 : Spectre infrarouge des noyaux de dattes                                                 | 45 |

## Listes des tableaux

---

### Liste des tableaux

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Tableau I.1 : Longueur d'onde des couleurs                                          | <b>10</b> |
| Tableau I.2 : Toxicité des colorants (influence sur la santé humaine)               | <b>15</b> |
| Tableau I. 3 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo                    | <b>16</b> |
| Tableau I. 4 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène              | <b>17</b> |
| Tableau II.5 : Le phénomène d'adsorption                                            | <b>22</b> |
| Tableau III. 6 : composition chimique de quelques variétés de noyaux de dattes      | <b>34</b> |
| Tableau III. 7 : les réactifs chimiques utilisés                                    | <b>40</b> |
| Tableau III.2: Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND                  | <b>46</b> |
| Tableau III. 3: Constantes des deux isothermes d'adsorption du BM et RC par les NDB | <b>58</b> |
| Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques du BM et RC                              | <b>60</b> |

## Table des matières

### Table des matières

|                                                                       |          |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>                                          | <b>1</b> |
| <b>Chapitre I : Revue bibliographique sur les polluants/pollution</b> |          |
| Introduction                                                          | 3        |
| I. Notions sur l'eau                                                  | 3        |
| I.1 Connaissances sur l'eau                                           | 3        |
| II. Pollution de l'eau                                                | 4        |
| II.1 Sources de pollution                                             | 5        |
| II.1.1 La pollution naturelle                                         | 5        |
| II.1.2 La pollution industrielle                                      | 5        |
| II.1.3 Pollution atmosphérique                                        | 6        |
| II.1.4 Pollution urbaine                                              | 6        |
| II.1.5 Pollution agricole                                             | 7        |
| II.2 . Types de polluants                                             | 8        |
| II.2.1 Matières organiques fermentescibles (MOF)                      | 8        |
| II.2.2 Eléments minéraux nutritifs                                    | 8        |
| II.2.3 Métaux lourds:                                                 | 8        |
| II.2.4 Pollution des eaux par les composés organiques de synthèse     | 8        |
| II.2.5 Pesticides                                                     | 9        |
| II.3 Conséquences de la pollution.                                    | 9        |
| II.4 Processus qui influencent l'évolution de la pollution            | 9        |
| I.5. Cas des colorants                                                | 10       |
| I.5.1 . Définition d'un colorant                                      | 10       |
| I.5.2. Origine de colorants                                           | 10       |
| I.5.2.1. Colorants naturels                                           | 11       |
| I.5.2.2. Colorants d'origine végétale                                 | 11       |
| I.5.2.3. Colorants d'origine animale                                  | 11       |
| I.5.2.4. Colorants d'origine minérale                                 | 12       |
| I.5.2.5. Colorants synthétiques                                       | 12       |
| I.5.3. Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement  | 13       |
| I.5.4. Utilisation des colorants                                      | 13       |
| I.5.5. Toxicité des colorants                                         | 14       |
| I.6. Colorants étudiées ( Rouge Congo et bleu de méthylène)           | 15       |
| I.6.1. Rouge Congo                                                    | 15       |
| I.6.1.1. Propriétés Physico -Chimiques du Rouge Congo                 | 15       |
| I.6.2. Bleu de méthylène                                              | 16       |
| Références bibliographiques                                           | 18       |
| <b>Chapitre II: Revue bibliographique sur le procédé d'adsorption</b> |          |

## Table des matières

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction                                                                   | 21        |
| 2. Types d'adsorption                                                          | 21        |
| 2.1. L'adsorption chimique (chimisorption)                                     | 21        |
| 2.2. L'adsorption physique (physisorption)                                     |           |
| 3. Facteurs influençant l'adsorption                                           | 23        |
| 3.1. Influence du PH sur l'adsorption                                          | 23        |
| 3.2. Influence de la température                                               | 23        |
| 3.3. Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption                    | 23        |
| 3.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption                                  | 23        |
| 3.5. Le surface spécifique                                                     | 24        |
| 3.6. La porosité                                                               | 24        |
| 3.7. La polarité                                                               | 24        |
| 3.8. Influence du temps de contact                                             | 24        |
| 4. Mécanisme d'adsorption                                                      | 24        |
| II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption                                 | 25        |
| II.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre                                      | 25        |
| II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre                          | 26        |
| II.5.3. Le concept d'adsorption isotherme                                      | 27        |
| II.6.1. Modèle de l'isotherme de Langmuir                                      | 27        |
| II.6.2. Model de l'isotherme de Freundlich                                     | 28        |
| II.6.3. Modèle de Temkin                                                       | 29        |
| II.7. Classification des isothermes d'adsorption                               | 29        |
| II.8. Les dattes et les noyaux des dattes                                      | 31        |
| II.8.1. Définition                                                             | 31        |
| II.8.2. Biogéographie                                                          | 31        |
| II.8.3. Variétés de dattes                                                     | 32        |
| II.8.4. Composition chimiques du noyau de datte                                | 33        |
| II.9.5. Valorisation des noyaux de dattes                                      | 34        |
| Incorporation dans l'alimentation humaine ou animale                           | 35        |
| Valorisation des noyaux de dattes par fractionnement des polysaccharides       | 35        |
| Les adsorbants low-cost :                                                      | 35        |
| Conclusion                                                                     | 36        |
| Références bibliographique                                                     | 36        |
| <b>Chapitre III : Etude de l'adsorption du (BM/RC) par les noyau de dattes</b> |           |
| Introduction                                                                   | <b>40</b> |
| III.1. Matériels et verreries utilisés                                         | <b>40</b> |
| III.1.1. verreries utilisés                                                    | <b>40</b> |
| III.1.3. Réactifs chimiques utilisés                                           | <b>40</b> |
| III.2. Protocole expérimentale d'adsorption                                    | <b>41</b> |
| III.3. Préparation du bio matériau                                             | <b>44</b> |
| III.3.1. Noyaux des dattes                                                     | <b>44</b> |

## Table des matières

---

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.3.2. Caractérisation physico-chimique du biomatériau                        | 45 |
| III.4. Etude paramétriques                                                      | 46 |
| III.4.1. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages             | 47 |
| III.4.1.1. Etude cinétique                                                      | 48 |
| III.4.1.2. Effet de concentration                                               | 49 |
| III.4.3. Effet de masse d'adsorbant                                             | 50 |
| III.4.3. Effet de température                                                   | 51 |
| III.5.2.5. Effet du PH                                                          | 51 |
| <b>III.5.2.6.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption                     | 52 |
| <b>A.</b> Le modèle du pseudo premier ordre                                     | 53 |
| <b>B.</b> Le modèle du pseudo second ordre                                      | 54 |
| III.5.2.7. Isothermes d'adsorption                                              | 55 |
| III.5.2.8. Etude thermodynamique d'adsorption de BM et RC sur les matériaux NDB | 58 |
| Références bibliographiques                                                     | 60 |
| Conclusion générale                                                             | 61 |

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*



### INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est un élément essentiel dans notre vie, à ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour les êtres vivants. Cela veut dire que la qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou qu'elle soit rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organisation nationales et internationales. Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes dans les milieux naturels sans aucun traitement préalable est devenu un souci majeur compte tenu des effets néfastes qu'il peut engendrer sur l'environnement et la santé publique. Le problème s'aggrave d'avantage lorsqu'il s'agit de polluants non biodégradables et/ou toxiques, considérés comme étant des éléments nocifs les plus dangereux tant pour l'être humain que pour l'environnement. La présence de polluants organiques dans les eaux usées minimise les performances des systèmes d'épuration biologiques et réduit en conséquence la possibilité de réutilisation de ces eaux même dans les domaines les moins exigeants en termes de qualité. C'est pour cette raison que ces métaux lourds et les composés organiques sont éliminés d'effluents avant toute tentative d'épuration biologique. La tâche actuelle des experts en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des processus connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmentés la quantité et la diversité des déchets rejetés dans la nature, chose qui donne naissance à de nouveaux problèmes. Les virus, les métaux lourds, les polluants organiques (colorants, les phénols,...), et les micropolluants engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique. Actuellement, l'adsorption sur les biomatériaux et sur le charbon actif est largement appliquée pour l'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses. Cette technique économique facile à mettre en œuvre offre la possibilité de réutiliser les déchets agricoles et préserver par conséquent l'environnement. Différentes études ont été consacrées à la production de biomatériaux à partir de résidus ligno-cellulosiques : les coques de noix de pécan [1], d'amande [2], de noix de coco [3,4], les noyaux de dattes [5], les noyaux d'autres fruits [6,7,] des bois [8,9], les gousses de Flamboyant de *Lonixregia* [10].

L'agriculture saharienne locale met à notre disposition annuellement des quantités très considérables de noyaux de dattes, dans ce contexte que nous allons essayer de les valoriser à travers cette étude et de tester leurs efficacité dans l'élimination de colorants organiques des eaux usées [14]. Ce biomatériau est l'un parmi les adsorbants (granulaires ou pulvérulents) les plus utilisés en raison de leur excellente capacité d'adsorption pour les polluants organiques)

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

[11] dont leurs propriétés dépendent de la nature du matériau sources, la connaissance des différentes variables est très importante dans le développement de la porosité des carbones [12]. Les capacités d'adsorption élevées de ces matériaux sont liées à des propriétés telles que la surface spécifique, la porosité et le volume des pores [13].

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique sur les polluants organique/inorganique.
- Le second chapitre reporte sur le phénomène d'adsorption et son intérêt dans l'élimination des polluants. Et une description générale du biomatériau utilisé et son application dans le domaine de l'adsorption.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la présente étude de l'adsorption des polluants par les noyaux de dattes sont relatés dans le troisième chapitre.

### References bibliographiques

- [1] Guo Y, DA. Rockstraw .2007. Physicochemical p r o p e r t i e s of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. Bioresource Technology 98(8): 1513 1521.
- [2] A .Martínez de Yuso , B .Rubio ,M. Teresa Izquierdo 2014. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. Fuel Processing Technology.119: 74 80.
- [3] A. Sartape , A.Mandhare ,P. Salvi , D.Pawar , P.Raut , M.Anuse , S.Kolekar 2012.Removal of Bi (III) with AdsorptionTechnique Using Coconut Shell Activated Carbon. Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(4): 768-775.
- [4] LA. Cazetta ,PO. Junior , MMA.Vargas , PA.da Silva , X.Zou , T.Asefa , CV.Almeida . 2013. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.101: 53-60.
- [5] BS. Girgis , A.A El-Hendawy 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under pits under chemical activation with phosphoric acid. Micropor.Mesopor.Mater.52(2): 105 - 117.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

- [6] A.Aygün , S. Yeniso y-Karakaş , Duman I. 2003. Production of granular act ivated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*,66(2-3): 189-195.
- [7] AM. Puziy , OI. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso , F.Suarez-Garcia , JMD. Tascon 2005. Surface chemistry of phosphoruscontaining carbons of lignocellulosic o r ig in. *Carbon*, 4 3 (14): 2857-2868.
- [8]AA. Attia , Girgis BS, NA . Fathy . 2008. Removal of methylene blue by carbon derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch a n d column s t u d i e s . *Dyes Pigments*. 76(1): 282-289.
- [9]T. Budinova , E.Ekinci , F.Yardim , A. Grimm , E.Björnbom , V.Minkova , M .Goranova 2006.Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation.*Fuel Processing Technology*.87(10): 899-905.
- [10] I . Ahmed Hared , JL. Dirion , S. Salvador , M. Lacroix , S. Rio 2007. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies. *J Anal Appl Pyrolysis.*, 79(1): 101 105.
- [11] AMM. Vargas,AL. Cazetta ,CA. Garcia , JCG. Moraes, E M.Nogami , E.Lenzi , WF.Costa , VC.Almeida 2011, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management*. 92(1): 178-184.
- [12] MS. El-Geundi, Adsorbents for industrial pollution control. *Adsorp. Sci. Technol*. 1997: 15: 777–787.
- [13] F. Boucif, Mémoire de Master" Etude de l'adsorption des polluants par un biomatériau issu des déchets de dattes ", université Dr Moulay Tahar de Saida (2024).

# **CHAPITRE I**

## **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLLUANTS/POLLUTION**

## INTRODUCTION

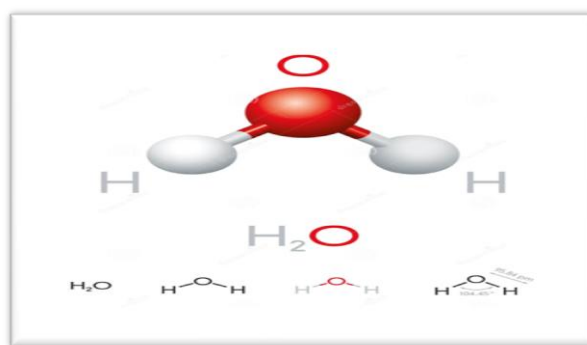
La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. [1]

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosanté s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème.

### I. Notions sur l'eau

#### I.1 Connaissances sur l'eau

L'eau ou l'hémioxyde d'hydrogène est un corps incolore, inodore, et insipide (Pour avoir un goût, l'eau doit contenir de 0.1 à 0.5 g/l de corps minéraux dissous [2].), de formule chimique  $H_2O$ . En 1781 Henry Cavendish a réalisé sa synthèse par l'inflammation explosive de l'hydrogène dans l'air. Cependant les résultats de ses expériences ne furent clairement interprétés qu'après 1783 lorsque Antoine Lavoisier et Meusnier affirment que l'eau n'est pas un élément de formule  $H_2O$  mais plutôt un corps composé d'hydrogène et d'oxygène. En 1805 Joseph Louis Gray Lussac et Alexander Von Humboldt ont montré en réalisant la synthèse eudiométrique de l'eau, qu'il est composé d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène [2,3]. Toutefois, il existe de très nombreuses combinaisons possibles de l'hydrogène et de l'oxygène qui comportent chacun trois isotopes.



**Figure I.1:** Formule chimique de l'eau.

## **II. Pollution de l'eau**

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons. [4]

La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [5].

Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [6].

Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [7].

Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de

sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires). La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [8].

**Exemple de pollution :** pollution journalière par habitant pour 150 à 200 litres d'eau (source : CIEAU) - MES : 70 à 90 gr.

- Matières organiques : 60 à 70 gr.
- Matières azotées : 15 à 17 gr.
- Phosphore : 4 gr.
- Germes : plusieurs milliards par 100 ml.

## **II.1 Sources de pollution**

### **II.1.1 Pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollution [9].

### **II.1.2 Pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont au contraire caractérisés par leur très grande diversité suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [10].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
  - des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
  - des métaux (traitements de surface, métallurgie),
  - des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
  - des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
  - des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).
- Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro\_alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.

### **II.1.3 Pollution atmosphérique**

En ce qui concerne l'eau de pluie, bien que longtemps considérée comme propre, l'eau d'origine pluviale est en fait relativement polluée. L'origine de cette pollution peut provenir des gaz ou solides en suspension rejetés dans l'atmosphère par les véhicules, les usines ou les centrales thermiques. Ces polluants (oxyde de carbone, dioxyde de soufre, poussière...) sont envoyés vers le sol à la moindre averse.

Lorsqu'elle ruisselle, l'eau de pluie a un second effet nocif: elle transporte les hydrocarbures, les papiers, les plastiques et les débris végétaux accumulés sur la terre et les toitures [11]. De plus, cette pollution est déversée sur de courtes périodes et peut atteindre des valeurs très élevées ce qui provoque un effet de choc sur le milieu biologique.

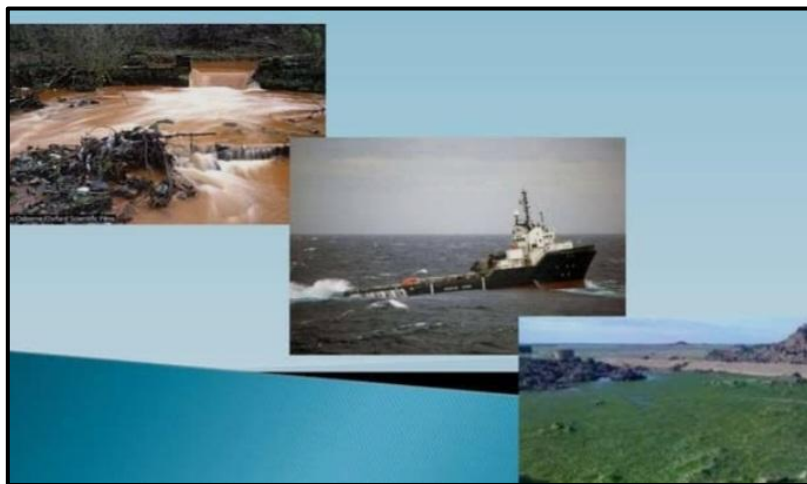
### **II.1.4 Pollution urbaine**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité. Les eaux résiduaires urbaines peuvent être considérées comme la plus importante industrie en termes de masse de matériaux bruts à traiter ; Dans la communauté européenne il est produit quotidiennement un volume proche à 40 millions de m<sup>3</sup> d'eaux usées [12]. Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ;

elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

### **II.1.5 Pollution agricole**

Ce type de pollution s'intensifie depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins).



**Figure I.2:** Sources de pollution.

Néanmoins, le problème de la pollution agricole est un peu différent, dans la mesure où cette source de pollution n'arrive qu'indirectement à la station. C'est le cas en particulier des engrais et pesticides qui passent d'abord à travers les milieux naturels (nappes phréatiques, rivières...). C'est aussi le cas des déchets solides issus des industries agro\_alimentaires et des concentrations des élevages qui entraînent un excédent de déjections animales (lisiers de porc, fientes des volailles...) par rapport à la capacité d'absorption des terres agricoles [13]; celles-ci, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol, enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés et constituent aussi une source de pollution bactériologique.

## **II.2 . Types de polluants**

### **II.2.1 Matières organiques fermentescibles (MOF)**

Constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune [14].

### **II.2.2 Eléments minéraux nutritifs**

(nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable [15] .

### **II.2.3 Métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.)**

Constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [16] .

### **II.2.4 Pollution des eaux par les composés organiques de synthèse**

(produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire. Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

### **II.2.5 Pesticides**

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés comme le DDT (Dichloro Diphényl Trichloroéthane) qui s'accumule dans les tissus graisseux [12].

### **II.3 Conséquences de la pollution.**

- Les matières organiques solubles abaissent la teneur en Oxygène dans les cours d'eau, ce qui conduit à la réduction et à la mort de la faune aquatique.
- Les matières en suspension, s'accumulent au fond des cours d'eau, lacs et étangs et causent l'augmentation de la turbidité.
- Les acides sont toxiques à la vie aquatique et détériorent les réseaux d'égaux.
- Les huiles et les graisses flottants conduisent au colmatage des conduites et donnent un aspect esthétique indésirable.
- Les matières toxiques et métaux lourds sont toxiques à la vie aquatique.
- Le phosphore et l'azote conduit à l'eutrophisation des cours d'eau.
- Les coliformes fécaux et pathogènes participent à la contamination bactériologique des cours d'eau [10].

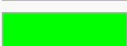
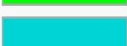
### **II.4 Processus qui influencent l'évolution de la pollution**

Tout au long du trajet du polluant de la surface vers les nappes, des processus physiques et chimiques d'intensité variable selon la nature des milieux traversés et les caractéristiques du polluant contribueront à réduire les niveaux de concentration initiaux [11].

## II.5. Cas des colorants

### II.5.1 . 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 [17].

| Désignation | Couleur                                                                             | Longueur d'onde (nm) | Fréquence (THz) |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|
| Rouge       |  | ~ 625 - 740          | ~ 480 - 405     |
| Orange      |  | ~ 590 - 625          | ~ 510 - 480     |
| Jaune       |  | ~ 565 - 590          | ~ 530 - 510     |
| Vert        |  | ~ 520 - 565          | ~ 580 - 530     |
| Cyan        |  | ~ 500 - 520          | ~ 600 - 580     |
| Bleu        |  | ~ 450 - 500          | ~ 670 - 600     |
| Indigo      |  | ~ 430 - 450          | ~ 700 - 670     |
| Violet      |  | ~ 380 - 430          | ~ 790 - 700     |

**Tableau I.1:** Longueur d'onde des couleurs [18].

### II.5.2. Origine de colorants

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

### II.5.2.1. 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 [19].

### II.5.2.2. 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 [20,21].



**Figure I.3.** Colorants d'origine végétale

### II.5.2.3. 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 [22].

#### II.5.2.4. 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 [23].



Figure I.4. Colorants d'origine minérale

#### II.5.2.5. 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 [24].

### I.5.3. 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 [25,26]. 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 [27]. De plus, les agents colorants peuvent perturber la transmission de la lumière dans l'eau, ce qui bloque la photosynthèse des plantes aquatiques.



**Figure I.5:** Pollution de l'eau due aux jets de colorants.

### I.5.4. 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 [28].

### **I.5 .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 [29].

Tableau I.2: Toxicité des colorants (influence sur la santé humaine).

| CODE    | NOM                                   | TEINTE | ORIGINE     | RISQUES                                                |
|---------|---------------------------------------|--------|-------------|--------------------------------------------------------|
| E171    | Bixyde de Titane                      | Blanc  | Minéral     | Cancérigène                                            |
| E160bii | Extraits d'annato à base de norbixine | Orange | Végétal     | Allergène                                              |
| E160b   | Roucou                                | Orange | Végétal     | Allergène                                              |
| E151    | Noir brillant BN                      | Noir   | De synthèse | Asthme, allergène                                      |
| E150d   | Caramel au sulfites d'ammonium        | Brun   | De synthèse | Toxique à haute dose, peut-être cancérigène, allergène |
| E150b   | Caramel sulfité                       | Brun   | De synthèse | Allergène                                              |
| E142    | Vert brillant BS                      | Vert   | De synthèse | Allergène, provoque l'hyperactivité                    |
| E133    | Bleu brillant FCF                     | Bleu   | De synthèse | Allergène                                              |
| E132    | Indigotine                            | Bleu   | Inconnu     | Irritant, allergène                                    |
| E131    | Bleu patenté V                        | Bleu   | De synthèse | Allergène                                              |
| E129    | Rouge allura AC                       | Rouge  | De synthèse | Allergène, provoque l'hyperactivité                    |
| E122    | Carmoisine                            | Rouge  | De synthèse | Allergène, provoque l'hyperactivité                    |
| E120    | Cochenille                            | Rouge  | Insecte     | Allergène                                              |
| E107    | Jaune 2G                              | Jaune  | De synthèse | Asthme, allergène, provoque l'hyperactivité            |
| E102    | Tartrazine                            | Jaune  | De synthèse | Asthme, allergène, provoque l'hyperactivité            |

## I.6 Colorants étudiées (Bleu de méthylène et Rouge Congo)

### I.6.1. Rouge Congo

#### I.6.1.1. Propriétés Physico -Chimiques du Rouge Congo

Le colorant de Rouge Congo été synthétisé en 1883 par Paul Bottiger qui travaillait alors pour la société Friedrich Bayer à Elberfeld, en Allemagne. En raison d'un changement de couleur du bleu au rouge à pH 3,0 - 5,2. Le tableau I.3 résume les principales caractéristiques physico chimiques de ce colorant.

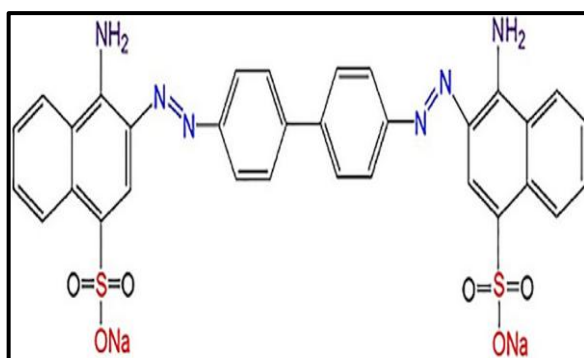
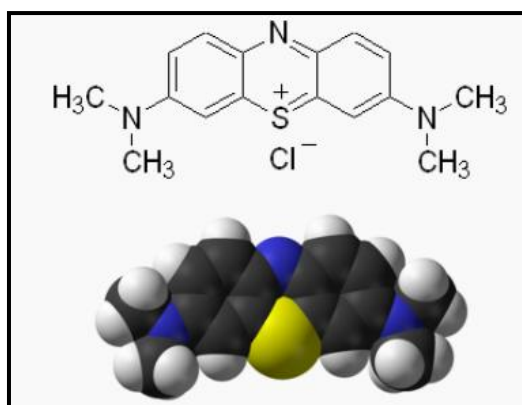


Tableau I.3 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo [30].

|                                                                           |                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Famille</b>                                                            | <b>Azoïque</b>                                       |
| <b>Formule Brute</b>                                                      | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$                          |
| <b>Appellation Chimique</b>                                               | Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-Sulfonique |
| <b>Masse molaire (g/L)</b>                                                | 696,665                                              |
| <b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>                                    | 500                                                  |
| <b>PKa</b>                                                                | 4,0                                                  |
| <b>Zone de virage en fonction du pH</b><br><b>Provenance &amp; Pureté</b> | 3,0 – 5,2 (du bleu- rouge)<br>Merck (99,7%)          |
| <b>Color index</b>                                                        | 22120                                                |

## I.6..2. Bleu de méthylène



Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. C'est un solide cristallisé, inodore, soluble dans l'eau.

Sa couleur dépend de son état rédox : il est incolore à l'état réduit, mais est bleu à l'état oxydé. Le reste de ses propriétés physico\_chimiques sont représentées dans le **tableau I.4**

Les colorants synthétique présents dans les effluents industriels dans les eaux rejetées.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organique **Tableau I.4**

**Tableau I.4 :** Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène [30].

| Nom                                                                                                                                                 | Propriété                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Formule brute                                                                                                                                       | $C_{16}H_{18}ClN_3S$                         |
| Masse molaire                                                                                                                                       | 319,86 g/mol                                 |
| Solubilité                                                                                                                                          | 40 G\L à 20 C°                               |
| T° de fusion                                                                                                                                        | Se décompose par chauffage au-delà de 190 C° |
| $\lambda_{max}$ (nm)                                                                                                                                | 656nm                                        |
| <div> <div>Forme acide</div> <div>                     Zone de virage<br/> <math>3,0 \leq pH \leq 5,2</math> </div> <div>Forme basique</div> </div> |                                              |

**Références bibliographiques**

- [1] ECKENFELDER, Edition 1982 « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles » technique et documentation, LAVOISIER. Paris.
- [2] A. Cross : Introduction à la chimie moderne, p20-120, (1992).
- [3] Vuibert : Chimie des groupes principaux 574 p (2007).
- [4] S. ARRIS, « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales», université Mentouri-Constantine ,(2008).
- [5] R. THOMAZEAU, Edition 1981« Station d'épuration eaux potables - eaux usées» Précis théorique et technologique, Paris LAVOISIER
- [6] M.A. SLASLI, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale » Université de Neuchâtel, Suisse (2002).
- [7] S. ARRIS, « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales», Faculté des sciences de (2008).
- [8] Springer Verlay, , «Technologie des eaux résiduaires » Paris 2ème édition, (1990).
- [9] J. Mayet « La pratique de l'eau » Paris 2ème édition.
- [10] F. Edeline, , «Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 » Paris, (1993).
- [11] M. DJIDEL, Pollution minérale et organique des eaux de la nappe superficielle de lacuvette d'Ouargla (Sahara septentrional, Algérie), université de Badji Mokhtar d' Annaba, (2008).
- [12] T. DEBIECHE, Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle, thèse de doctorat en Hydrogéologie et Environnement, U. F. R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, (2002).

- [13] S. Suwanprasop. I-Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zeolithe ZSM-5.II-Oxydation catalytique en voie humide du phenol sur charbon actif.l' INP Toulouse (France) (2005).
- [14] C. Creanga Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).l'INP Toulouse (France) (2007)..
- [15] Ayral C. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. l'INP Toulouse (France) (2009)..
- [16] H. Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p.3,4 (2008).
- [17] N. Boucherit, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage Fentonenzyme CHIMIE, Thèse de Doctorat en Sciences Spécialité : Chimie, université mouloud Mammeri Tizi ousou (2016).
- [18] N.Berkane., développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, université mouloud Mammeri tizi-ousou (2019)..
- [19 ] A. Dahou, 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).
- [20] N. Bhattacharyya, Natural Dyes for Textiles and Their EcfriendlyApplication.Website IAFL Publications.New Delhi (2010)
- [21] 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).
- [22] Pigments d'origine animale. Le lien de site : <https://www.encreimprimante.fr/pigment-origineanimale>
- [23]<https://www.colorey.com/fr/colorantspigmentindustriels/pigments/pigmentsminerauxhtml>
- [24] Chetioui SOUHEYLA, Structures et propriétés physico - chimiques de substances colorants de synthèse, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).

- [25] H. Mansour 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).
- [26] S.A. Ong et al, Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge. *J Science Asia*, 36(3): p. 204-209 (2010).
- [27] K .I. Bouaziz, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2014).
- [28] D.j.Salmi., K. Slimani, Application de l'électroflélectrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrène RS, Université A.Mira- Bejaia Faculté de Technologie Département d'Hydraulique (2014).
- [29] Abdallah Medekhel, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire de master Université Echahid Hamma Lakhdar -el oued. (2018).
- [30] H.Mansour, O. Boughzala, , D. Barillier, , L. Chekir-Ghedira, , & R. Mosrati, Les colorantes 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*, Vol.24(3), 209-238, (2011).

# **CHAPITRE II**

## **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PROCEDE D'ADSORPTION**

## INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène d'interface qui découle des interactions entre les particules d'un fluide et la surface d'un solide adsorbant. La notion de surface doit être élargie pour englober l'ensemble de la surface solide, incluant à la fois la surface externe et interne générée par les pores et les fissures [1]. Le processus inverse, c'est-à-dire le détachement des molécules de la surface des matériaux, est appelé désorption.

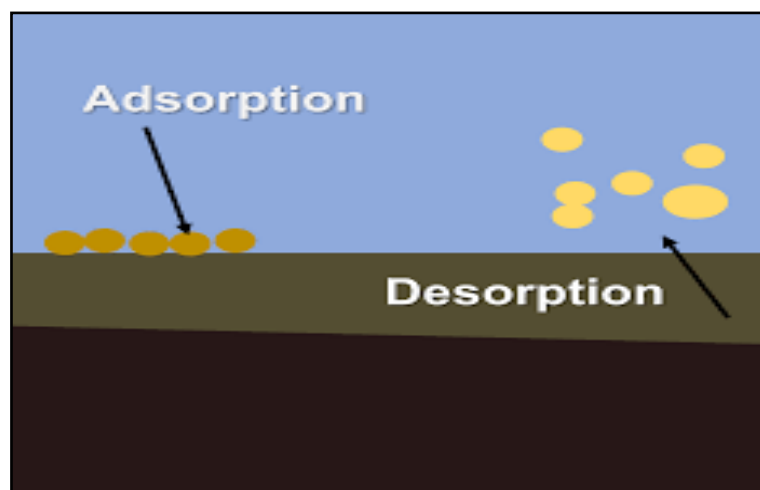


Figure II.1 : Le phénomène d'adsorption.

## 2. Types d'adsorption

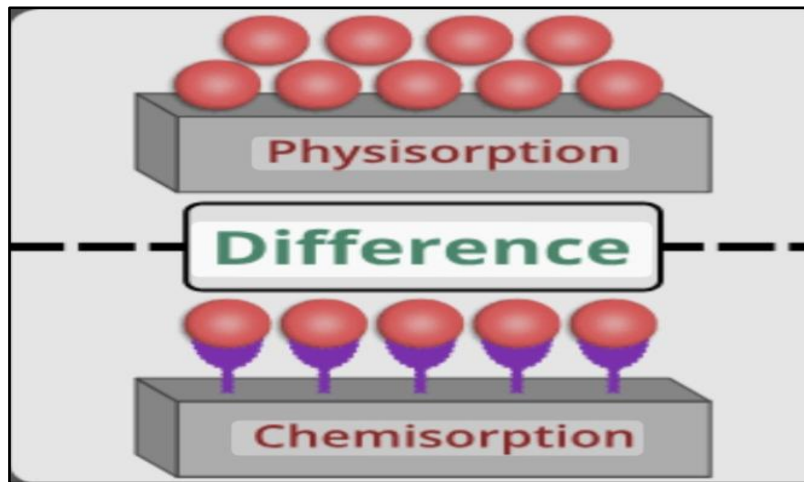
Selon la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, l'adsorption peut être d'origine physique ou chimique (voir figure N°II.2).

### 2.1. L'adsorption chimique (chimisorption)

Elle se caractérise par la formation de liaisons chimiques, covalentes ou électrostatiques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. En général, la chimisorption est irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent s'accumuler que sous forme de monocouche (épaisseur moléculaire). Bien que la distinction entre chimisorption et physisorption ne soit pas toujours évidente, la chimisorption implique des énergies d'interaction beaucoup plus élevées, allant généralement de 40 à 400 KJ/mole [2].

## 2.2.L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption repose sur des interactions physiques, telles que les forces de Van der waals et les forces électrostatiques, connues également sous le nom de forces de Coulomb. L'énergie des liaisons formées est faible, n'excédant généralement pas 40KJ/mol, ce qui en fait un phénomène réversible. Ce type d'adsorption se manifeste à basse température et ne modifie pas la structure des molécules adsorbées.



**Figure II.2** : Phénomènes de physisorption /Chemisorption [3].

**Tableau II.1:** Tableau comparatif entre la chimisorption et la physisorption [4 ,5] .

| Caractéristiques                 | Physisorption          | Chimisorption        |
|----------------------------------|------------------------|----------------------|
| Type de liaison                  | Van der waals          | Ionique ou covalente |
| Energie de liaison               | Faible                 | Forte                |
| Réversibilité                    | Réversibles            | Irréversible         |
| Type de couche                   | Poly_moléculaire       | Mono_moléculaire     |
| Chaleur d'adsorption<br>(KJ/mol) | 50                     | 100 à 500            |
| Désorption                       | Plus ou moins parfaite | Difficile            |

### 3. Facteurs influençant l'adsorption

La phénomène d'adsorption est soumis à l'influence de plusieurs facteurs. Les plus déterminants sont présentés comme suit :

#### 3.1. influence du pH sur l'adsorption

Le pH peut considérablement affecter les propriétés d'adsorption. En général, les meilleurs résultats sont obtenus à des pH relativement faibles, notamment lors de l'adsorption de substances acides [6]. Le pH intervient dans la détermination du degré d'ionisation des métaux en solution aqueuse, ce qui influe sur leur mobilité et, par conséquent, sur leur adsorption. Par ailleurs, les propriétés électrochimiques de la surface de l'adsorbant dépendent également du pH. Par exemple, à pH acide, la surface chargée positivement favorise l'adsorption des substances anioniques

#### 3.2. Influence de la température

L'adsorption physique a lieu à basse température et est exothermique, tandis que l'adsorption chimique, qui nécessite des température plus élevées, est endothermique. Ainsi, la température constitue un paramètre clé dans l'étude cinétique du processus d'adsorption [7].

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

Les adsorbants peuvent être regroupés en deux grandes catégories :

- Adsorbants apolaires : ils présentent une affinité plus marquée pour les substances non polaires. Parmi ces matériaux, on retrouve le charbon, le graphite, le talc, etc.
- Adsorbants polaires : capables d'adsorber les électrolytes. Dans ce cas, l'adsorption est dite sélective selon la charge de surface de l'adsorbant. Les cations ou les anions seront retenus en fonction de cette charge. Exemples d'adsorbants polaires : le gel de silice et certains types d'argiles [8].

#### 3.4. Influence de l'adsorbat sur l'adsorption :

La structure chimique des solutés joue également un rôle dans l'adsorption. Les composés aromatiques, par exemple, sont en général mieux adsorbés que les composés

aliphatiques. L'introduction de groupes fonctionnels, tels que les hydroxyles, dans les molécules tend à diminuer l'efficacité d'adsorption [9].

### **3.5. Le surface spécifique**

La surface spécifique est un paramètre de détermination de la capacité d'adsorption. Elle exprime la surface disponible pour l'adsorption par unité de masse d'adsorbant. Plus sa surface spécifique est élevée [10].

### **3.6. La porosité**

L'adsorption d'une substance augmente généralement lorsque la taille des particules et des pores du solide adsorbant diminue. Toutefois, si le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à adsorber. L'adsorption peut devenir défavorable. Même en présence d'une forte affinité entre la surface de l'adsorbant et le composé. La distribution des tailles de pores joue ainsi un rôle essentiel dans la cinétique globale du processus d'adsorption [11].

### **3.7. La polarité**

Les matériaux solides de nature polaire ont tendance à adsorber préférentiellement les solides apolaires adsorbent plus facilement les composés apolaires. L'intensité du phénomène est donc plus élevée pour les molécules ayant une affinité plus forte pour le solide que pour le solvant [12].

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

L'étude cinétique des processus d'adsorption permet de mieux comprendre le mécanisme en jeu, notamment si le transfert est contrôlé par la phase liquide ou la phase solide. La cinétique d'adsorption reflète l'évolution temporelle du phénomène et constitue un paramètre fondamental dans le choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est généralement recherchée, surtout dans les techniques de traitement où l'adsorption est utilisée à des fins de purification [13].

## **4. Mécanisme d'adsorption**

Le processus d'adsorption se déroule en trois étapes principales, chacune contribuant à la vitesse globale du phénomène, comme illustré dans la Figure II.3 :

1. Diffusion extra-granulaire : transfert du soluté (adsorbat) vers la surface externe des particules de l'adsorbant.

2. Diffusion intra\_granulaire pénétration du soluté à l'intérieur de la structure poreuse, jusqu'aux sites actifs internes.
3. Réaction au niveau des sites actifs :une fois atteints, les solutés sont adsorbés et considérés comme immobilisés[14].

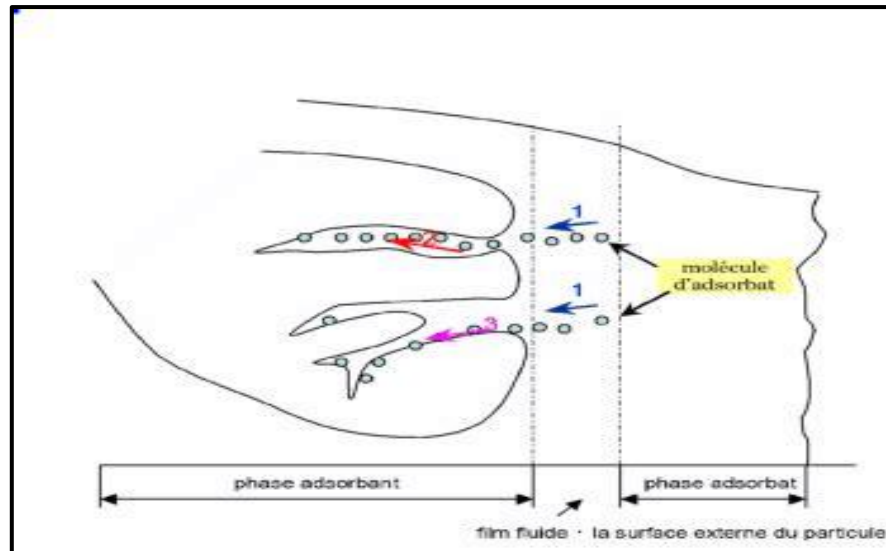


Figure II.3 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [15].

## 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].

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

(1)

**q<sub>e</sub>** : quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'équilibre

**t** : temps de contact en mn.

**q<sub>t</sub>** : quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'instant t.

**K<sub>1</sub>** : la constante de vitesse (mn<sup>-1</sup>),

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

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

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

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

$C_t$  : 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 :

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

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 :

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

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

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

#### 2-2-4-2- Le concept d'adsorption isotherme

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique

Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [18 ,19].

#### 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 [20].

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

$C_{eq}$  : 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 [21]. 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 :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (9)$$

### II.6.3. Modèle de Temkin

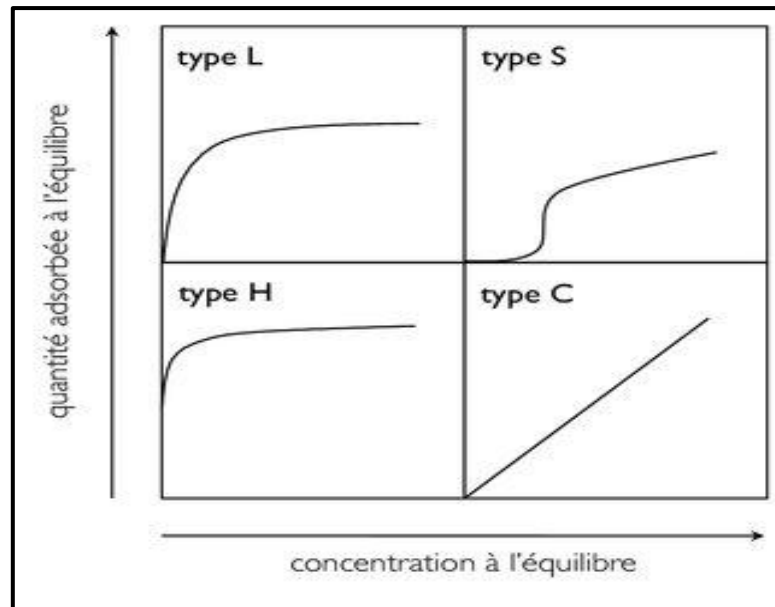
L'isotherme de Temkin prend en considération la diminution linéaire de la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de recouvrement à mesure que le recouvrement progresse, en raison de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, l'adsorption est définie par une répartition uniforme des énergies de liaison à la surface. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par : [22].

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

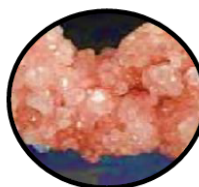
### II.7. Classification des isothermes d'adsorption

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 II.4 :**Classification des isothermes d'adsorption [23].



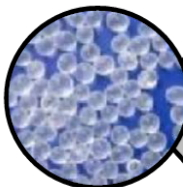
**les zéolites:** sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel de formule  $(AlO_2M, nSiO_2)$ . Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés.



**les argiles activées:** les argiles sont des aluminosilicates, ce sont des produits naturels qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.



**les alumines:** sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, se sont des oxydes d'aluminiums de formule  $Al_2O_3$ , ils sont représentés par des solides blancs inodores insolubles dans l'eau.



**les gels de silice:** sont des hydroxydes de silicium  $Si(OH)_4$  polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. Il existe deux type de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.



**les charbons actifs:** les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de

**Figure II.5.** les adsorbants les plus couramment employés dans les applications de traitement des eaux.

## II. Les dattes et les noyaux des dattes

### II.1 Définition

Le dattier est nommé Nakhla ou tamr en arabe, Datte palm en anglais, Datte palme en allemand, Palmera datilera en espagnole et afar en Somalie [24]. Le nom de la variété Ghars objet de notre étude signifie pâteux et collant en arabe [25 - 26].

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* par Linné en 1734 [27]. Le terme Phoenix proviendrait de phoinix nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens [28], le fruit du palmier dattier (datte) est une baie sous forme allongée.



**Figure II.6:** Palmier dattier / les dattes

### II.2 Biogéographie

Les sources traitant l'origine du palmier dattier sont diverses. Le premier vestige du palmier fossile, pouvant être considéré comme l'ancêtre du palmier dattier a été découvert Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico\_ chimique des eaux polluées 47 dans une roche qui remonte au miocène inférieur et fut décrit sous le nom de phoenicites palladianisme. Le palmier dattier était primitivement cultivé dans les zones arides

et semi-arides chaudes (4500-5000 avant JC). Il fut répandu par la suite en dehors de son aire de culture, non seulement comme arbre fruitier, mais également comme arbre ornemental [29]. Actuellement, les limites extrêmes de développement du dattier se situent entre les latitudes 10° et 39° Nord mais sa zone favorite se situe entre les latitudes 24° et 34° Nord [30 - 31].

#### I.4.2.2. Variétés de dattes

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques-unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids. Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques-unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la taille et les dimensions [32].

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes (variétés cultivées sont : Kaida et Touzi, 2001), les principales variétés cultivées sont :

**Deglet-Nour** : ou Doigts de lumière c'est la variété la plus commerciale par excellence. C'est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité la datte ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présente une texture fine légèrement fibreuse [33].

**Les variétés communes** : Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les variétés les plus répandues sont les suivantes

**Degla Beida** : Le sens du nom c'est la datte blanche. Cultivar abondant dans les palmeraies du Sud-est Algérien, non consommée et utilisée en confiserie. Mode de conservation en sacs d'appréciation excellente et commercialisé surtout au sud du Sahara et le Sahel [34].

Les caractéristiques morphologiques et organoleptiques des dattes sèches (Degla Beida) ont une couleur claire, une texture dure et un aspect farineux [35].

**Ghars** : C'est une datte pâteuse et collante, de forme cylindrique, au stade «Bser »la datte est de couleurs jaune, et marron ou ambrée au stade «Tmar». De consistance molle à demi-molle, le poids de 20 fruits est de 94 à 340g . Elle parvient à maturation vers Aout-Septembre. La récolte se fait au mois de Septembre et on peut l'utiliser fraîche et en confiserie ou conservée écrasée puis pilée dans des sacs. Elle est d'une appréciation excellente avec une commercialisation importante [34].

**Mech- Deglat** : La plus populaire des dattes sèches pour ses qualités gustatives et facilité de conservation. La datte est de forme sub-cylindrique, légèrement rétrécie à son extrémité : Elle est de taille moyenne : 3,5/1,8cm et d'un poids de 6,5g. Elle est du couleur plutôt beige claire teintée d'un marron peu prononcé [34]

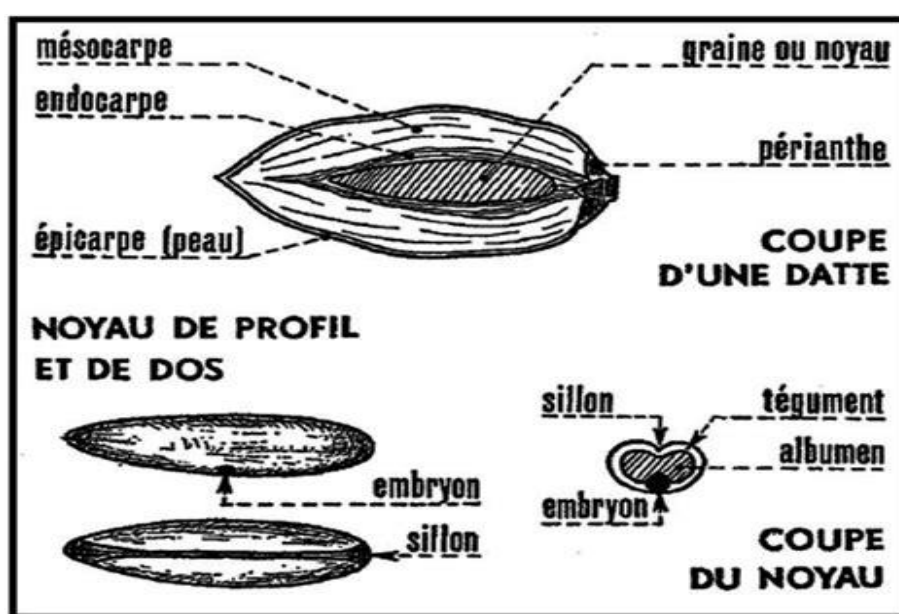


Figure II.7 : Structure d'un noyau de dattes.

#### I.4.3.2. Composition chimiques du noyau de datte

Les noyaux de dattes se composent de trois composants principaux, à savoir cellulose, hémicellulose, et lignine. Cellulose et hémicellulose contiennent la majorité de groupes fonctionnels de l'oxygène qui sont présentés dans le matériel lignocellulosique. La lignine est un complexe, substance systématiquement polymérisée et fortement aromatique. Le tableau I -1 résume la composition physicochimique et biochimique de noyaux de quelques variétés de datte.

**Tableau 5:** composition chimique de quelques variétés de noyaux de dattes[36].

| Variété_Paramètre                        | Deglet<br>Nour | Degla Baida | Ghars (hamira) |
|------------------------------------------|----------------|-------------|----------------|
| <b>Taux d'Extraction (%)</b>             | 76,00          | 75,00       | 65,00          |
| <b>Humidité (%)</b>                      | 8,08           | 6,37        | 12,42          |
| <b>Matière sèche (%)</b>                 | 91,92          | 93,63       | 87,58          |
| <b>Cendres (%MS)</b>                     | 1,08           | 1,01        | 0,80           |
| <b>Matière organique (%MS)</b>           | 98,92          | 98,99       | 99,15          |
| <b>Protéines brutes (%MS)</b>            | 8,59           | 6,61        | 6,51           |
| <b>Cellulose brute (%MS)</b>             | 13,54          | 16,27       | 14,78          |
| <b>Sucres totaux hydrosolubles (%MS)</b> | 6,02           | 7,09        | 7,08           |
| <b>Matière grasse (%MS)</b>              | 9,81           | 8,72        | 11,70          |
| <b>PH</b>                                | 5,76           | 5,91        | 6,12           |
| <b>Acidité grasse(%)</b>                 | 0,03           | 0,02        | 0,04           |
| <b>Gucides totaux(%MS)</b>               | 66,98          | 67,39       | 66,21          |

Les noyaux constituent un sous- produit intéressant. En effet, de ces derniers, il est possible d'obtenir une farine dont la valeur fourragère est équivalente à celle de l'orge [37].

#### I.4.3.3. Valorisation des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes constituent un problème de déchets et trouver une voie d'utilisation de ces noyaux serait intéressant pour les producteurs car ils peuvent constituer une source peu coûteuse de fibre alimentaires et d'amidon résistant [38]. Ces sous- produits peuvent être valorisés par incorporation dans l'alimentation animale ou humaine, production de charbon actif et fonctionnement pour extraire des biomolécule dotées de propriétés fonctionnelles, production de biomasse et de certains métabolites [39].

**➤ Incorporation dans l'alimentation humaine ou animale**

Ils sont utilisables dans l'alimentation humaine. Après torréfaction, ils peuvent en effet constituer un succédané du café et donnent une décoction d'une saveur et d'un arôme agréables. Ils sont surtout utilisés comme provende pour les animaux, leur valeur fourragère équivaut à celle du kilogramme d'orge. Ils constituent donc un sous-produit des plus intéressants, qui ne doit pas être négligé et doit être récupéré au niveau des ateliers de traitement et de conditionnement. On augmente la digestibilité des noyaux en les réduisant en farine ou en semoule. Dans certains pays on donne les noyaux à consommer aux animaux après trempage dans l'eau pendant plusieurs jours, ce qui augmente leur digestibilité et leur valeur nutritive [40].

**➤ Valorisation des noyaux de dattes par fractionnement des polysaccharides**

Les polysaccharides végétaux sont des macromolécules qui forment au contact de l'eau des solutions colloïdales ou des gels. Ces propriétés leur confèrent, outre l'intérêt industriel un intérêt médical évident. La valorisation des noyaux de dattes de la variété Degla Beida, par fractionnement polysaccharidique, permet d'obtenir des gélifiants, épaississants ou viscosifiants pour les industries pharmaceutiques et alimentaires. Ces biopolymères sont de plus en plus considérés comme des matériaux de base pour l'industrie chimique [41].

**➤ Les adsorbants low-cost**

Le CA a été l'adsorbant le plus utilisé, il est néanmoins relativement coûteux. La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour éliminer les ions de métaux lourds est devenue un axe de recherche principal. À ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation d'adsorbants de faibles coûts ont été publiées. Les déchets agricoles, industriels sous-produits et des substances naturelles ont été étudiés comme adsorbants pour l'épuration des eaux usées de métaux lourds. On a préparé et caractérisé un charbon actif à partir de deux matériaux abondants produits en Argentine. Le charbon actif était préparé à partir des grignons d'olives (GO) et les coquilles de noix (CN) par un traitement avec 50 et 75% de KOH. Les deux types de charbon actif obtenus étaient évalués par l'adsorption d'iode. La quantité de KOH utilisée affecte le rendement du carbone. Pour le GO et le CN, le rendement maximal était obtenu pour une concentration en KOH de 75%. Une augmentation de 25% de concentration de KOH cause une augmentation du rendement de charbons de 120% pour la

CN et 55,2% pour le GO. La capacité d'adsorption d'Iode était affectée par les caractéristiques des matériaux de base, la variation de concentration en agent d'activation et la taille des particules de charbon actifs. ont investi les déchets de grignons d'olives générés lors du presse de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb(II), Ni(II), Cu(II) et le Cd(II) des solutions aqueuses vue sa disponibilité en tant qu'un déchet agricole, le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5.5 et 6.0 ; l'étude cinétique indique que la rétention initiale était rapide et l'équilibre était établi en 1h pour tous les métaux étudiés D'autre chercheurs ont examiné des sous-produits industriels tels que la lignine, clino-pyrrhotine, les zéolithes naturelles, argile, kaolinite

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble du processus d'adsorption, en mettant en évidence les facteurs influençant ce phénomène, notamment la cinétique et la modélisation. Par ailleurs, nous avons étudié les différents types d'adsorbants, en mettant un accent particulier sur les noyaux de dattes, qui représentent le biomatériau retenu dans le cadre de notre étude.

## **Références bibliographiques**

- [1] E.Ch. Ghaddab, 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] F. Messemèche, 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
- [4,5] H.E.Halimi, M.Ayad, &K.E Rida, Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse (Doctoral dissertation, Université de Jijel) (2018).
- [5] C. Bouchelta, Etude de l'adsorption des métaux Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup> 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] F.Boutira , Préparation de nouveaux matériaux - Application à l'adsorption des polluants organiques Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou (2014).
- [8] F. Medjda, Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. Mémoire de master Université de Biskra (2020).
- [9]F. sadouki,B. touil, élimination du bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem (2021/2022).
- [10]F. Saifi, H. Naimi, 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]N. Djakmo, K.Bettayeb , 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]F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des Polluants. Thèse de doctorat en sciences, université Mustapha Stambouli de Mascara ,243 P(2017).
- [13]O. Foulani, A. Boulghiti 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]KH. Gouasmia, R. Soltani , Etude de la conversion de la biomasse Zizphus jujuba en charbon actif par activation chimique, Université Larbi Tébessi – Tébessa (22/06/2022).
- [16] D. Belaid, S.Kacha, 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] N.Fayoud, S.Alami, S.Younssi, A.Tahiri, A.Albizane 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 (2015).
- [18]- Bellir Karima : "Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges." Thèse, magistère Université mentouri Constantine (2002).

- [19] E.L. Slejko, and M. Dekker, Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Ed M. Dekker, New York (1985)
- [20,21] 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).
- [22] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of  $Zn^{2+}$  Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry, Vol.3, pp.38-45 (2012).
- [23] S.Hammou, S.Gaboussa, élimination des polluants organiques par adsorption sur bentonite de Touggourt, Université Echahid Hamma Lakhdar Eloued (2015/2016).
- [24] : G.Peyron : Cultiver le palmier dattier (2000) 110 p.
- [25] : M.Belguedj : Caractéristiques des cultivars du dattier du sud est du sahara algérien. volume 1 (1996) p 3 et p 51.
- [26] : W.Slimani et F.Ziad : Production d'un bioéthanol par fermentation alcoolique des dattes de la variété Ghars. Gh, Université de Ouargla (2009).
- [27] Pierre Munier. Le palmier-dattier. Techniques agricoles et productions tropicales, 24, 1973.
- [28] Muriel Gros-Balthazard, Claire Newton, Sarah Ivorra, Margareta Tengberg, Jean-Christophe Pintaud, and Jean-Frédéric Terral. Origines et domestication du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). état de l'art et perspectives d'étude. Revue d'ethnoécologie, 4, 2013.
- [29] : L. Aouidane : Essai de lutte chimique à base d'un acaricide (BYEBYE 200) contre boufaroua *Oligonychus afrasiaticus* Mc Gregor de l'ITDAS Ouargla. ITAS, Université de Ouargla (2001) 3- 5.
- [30] : M.Seggai : Effet de trois degrés de ciselage combiné et de deux types de pollen sur la production dattière chez deux cultivars Ghars et Deglet Nour dans la région de Ouargla. Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 11 - 24.
- [31] : S. Magori : Contribution à la connaissance et la promotion de la culture du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) au Niger : Inventaire et caractérisation des cultivars du palmier

dattier de la région de Magaria, Sud Est du Niger (cuvette de ouacha). Agr, ITAS, Université de Ouargla (2001) 3 - 10.

[32] Y. Noui.(2007) .La culture du palmier dattier en Algérie ;situation actuelle et perspectives de développement. Institut Technique de Développement de l'Agronomie Saharienne(ITDAS), Biskra.

[33] P. Munier(1973) .Le palmier dattier. éditions Maisonneuve & Larose, Paris.

[34] M. Belguedj (2001) . Caractéristiques des cultivars du dattier du sud-est du Sahara Algérien.

[35] F. Sayah, Contribution à l'étude de la valorisation des sous-produits du palmier dattier. Mémoire de Magister, Université de Ouargla.

[36] M. Khali,et al.(2015).Chemical composition of date palm seeds from three Algerian cultivars ;Deglet Nour, Degla Baida and Ghars.Journal of Food Chemistry or Agriculture.

[37] M. Djerbi (1994), La palmier dattier ; Son passé, son présent et son avenir. FAO.

[38] J.S. Hamada ,I.B. Hashim, F.A. Sharif(2002), Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods.Food Chemistry,76(2),135-137.

[39] S.Besbes, C. Blecker, C. Deroanne , N.E. Drira, H.Attia(2004).Date seeds :chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction.Food chemistry,83(4),577-584.

[40] P. Munier Le palmier dattier :Techniques agricoles et productions. Maisonneuve et Larose, Paris.(1973).

[41] A.Bouanani, M.A.Didi, & A.Tigrine , Valorisation des noyaux de dattes :Extraction et caractérisation des polysaccharides à usage industriel. Revue des Sciences et de la Technologie. Université de Constantine (2007).

# **CHAPITRE III**

## **ETUDE DE L'ADSORPTION DU (BM/RC) SUR LES NOYAUS DE DATTES**

### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous abordons l'aspect expérimental portant sur la préparation d'un biomatériau et son application dans le domaine de l'environnement. Ce travail repose sur le procédé d'adsorption, en vue d'évaluer l'efficacité d'un matériau naturel, en l'occurrence les noyaux de dattes (brut), dans l'élimination de deux colorants ( Rouge Congo et Bleu de méthylène).

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

##### III.1.1. verreries utilisées

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
- Colorimètre
- Thermomètre

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

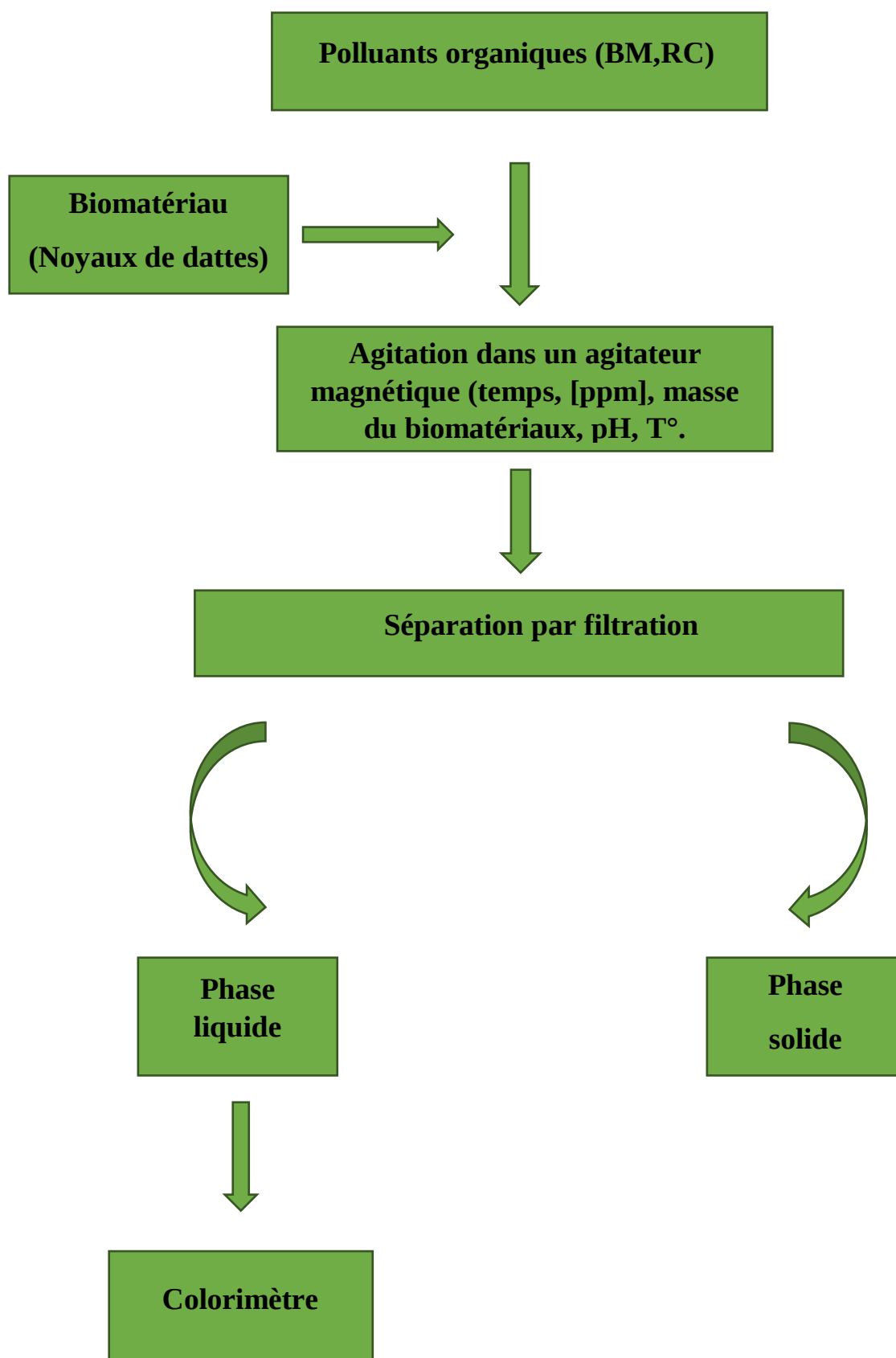
**Tableau III.1 :**Tableau des es réactifs chimiques utilisés

| Réactif             | Formule                     | Masse molaire |
|---------------------|-----------------------------|---------------|
| Bleu de méthylène   | $C_{16}H_{18}ClN_3S$        | 319,89g /mol  |
| Rouge Congo         | $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ | 696,665g/mol  |
| Hydroxyde de sodium | NaOH                        | 40g/mol       |
| Acide Chlorhydrique | HCl                         | 36.46g/mol    |

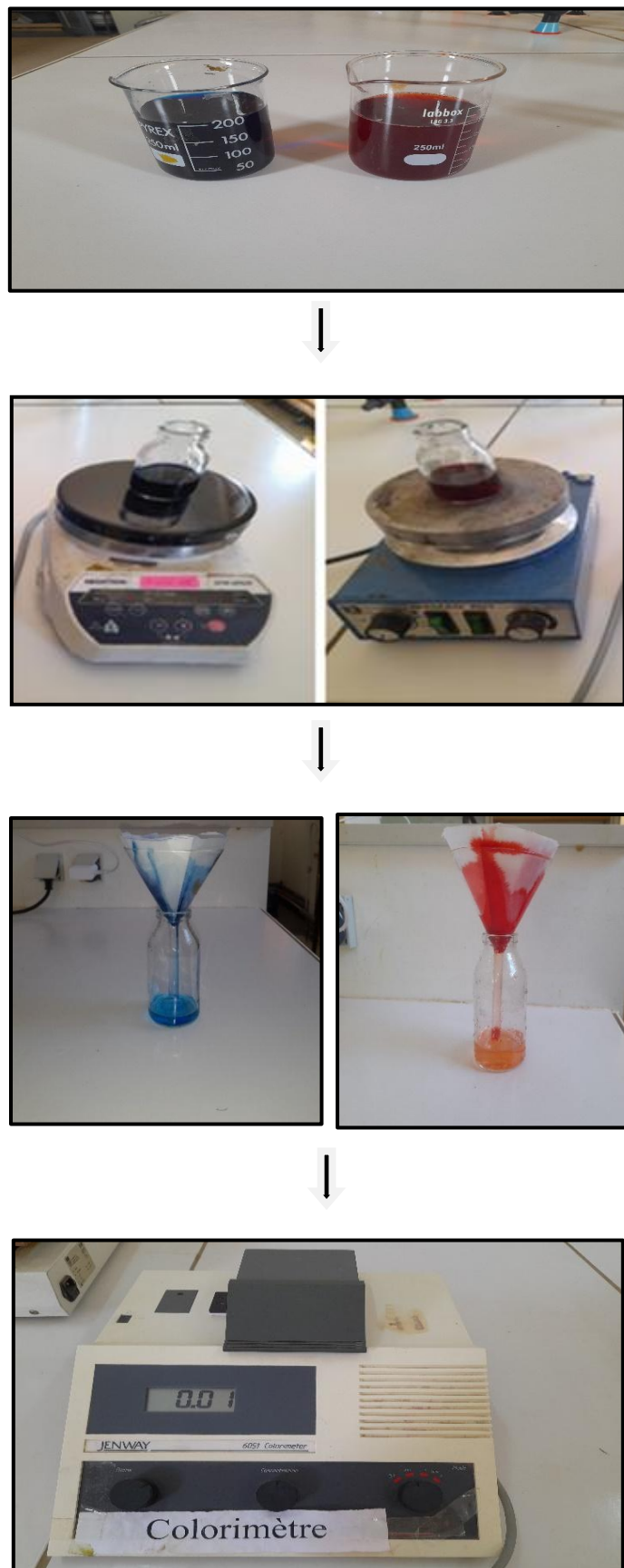
### III.2. Protocole expérimentale d'adsorption

Le protocole expérimental adopté pour l'adsorption des colorants organiques Bleu de méthylène et Rouge Congo est illustré dans la **figure.III.1**. La détermination de la concentration résiduelle des colorants dans la phase aqueuse après adsorption a été réalisée par colorimétrie.

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques, tels que: le temps de contact ,la concentration initiale des colorants , la masse de bio adsorbant , le pH et la température du milieu réactionnel sur l'efficacité et la capacité d'adsorption des deux colorants par un biomatériau dérivé des noyaux de dattes sous leur forme brute . Les données expérimentales obtenues ont été modélisées à l'aide des isothermes de Langmuir et Freundlich, et les cinétiques d'adsorption ont été analysées selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, ainsi l'étude des propriétés thermodynamiques a été étudiée.



**Figure III.1:** Schéma représentative du procédé expérimental de l'adsorption.



**Figure III.2:**Schéma représentatif des étapes expérimentale de l'adsorption.

### III.3. Préparation du biomatériau

#### III.3.1. Noyaux des dattes

Le noyau de datte de la variété Hamira est un sous produit agricole issu de la transformation des dattes, largement disponible dans les régions oasiennes du sud algérien. Il s'agit d'un résidu solide, allongé, de couleur brun foncé, représentant environ 10 à 15% du poids total du fruit. Ce noyau est riche en constituants carbonés tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications environnementales, notamment l'adsorption de polluants dans les eaux usées.

Dans le cadre de cette étude, le noyau de datte utilisé provient spécifiquement de la variété locale Hamira. Il a été utilisé sous forme brute uniquement, après des étapes de lavage, de séchage et de broyage, afin d'être appliqué comme biosorbant naturel de taille uniforme inférieur à 200µm pour l'élimination des deux colorants "Bleu de méthylène" et "Rouge Congo" en milieu aqueux.



**Figure III.3:** Lavage des noyaux de dattes.



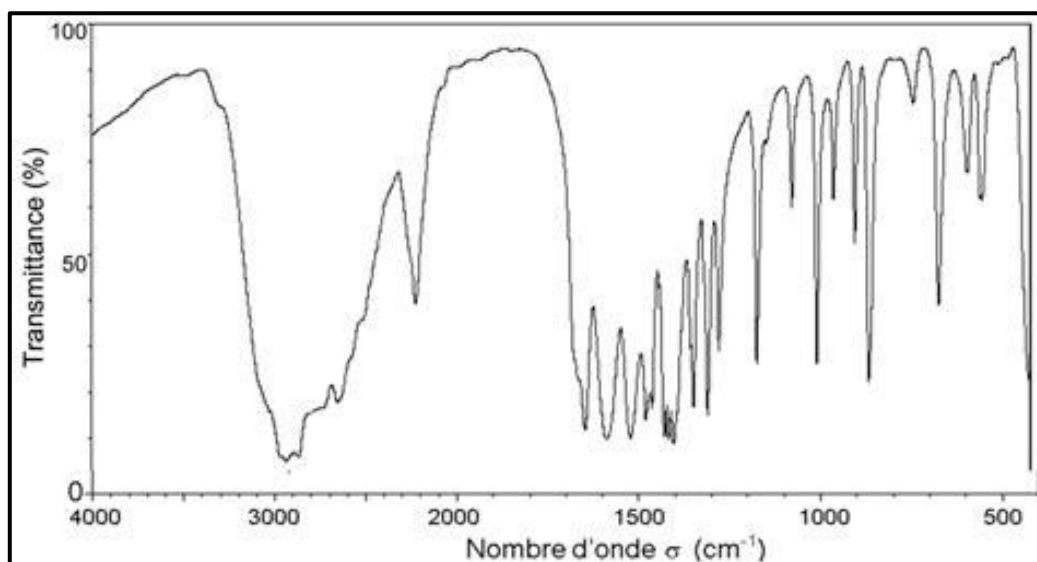
**Figure III.4 :** Séchage des noyaux de dattes.



**Figure III.5:** Broyage et tamisage des noyaux de dattes.

### III.3.2. Caractérisation physico-chimique du biomatériau

L'Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des noyaux de dattes a été effectuée sur un appareil **Agilent Cary 630**. Le spectre infrarouge est représenté dans la **figure III.6**. Ce spectre montre un nombre de bandes caractéristiques de notre biomatériau. Les bandes principales caractéristiques sont illustrées sur le tableau III.2 [3].



**Figure III.6:** Spectre infrarouge à transformée de Fourier des noyaux de dattes.

**Tableau III.2:**Bandes caractéristiques du spectre infrarouge de ND [1].

| Bande caractéristiques                                                                              | Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Bandes large de vibrations d'élongation des liaisons -N-H de l'amine primaire</b>                | 3141cm <sup>-1</sup>                   |
| <b>Bande d'élongation des liaisons C-H</b>                                                          | 2910 et 2850 cm <sup>-1</sup>          |
| <b>Bandes vibrations d'élongation des liaisons C=O</b>                                              | 1734 cm <sup>-1</sup>                  |
| <b>Bandes vibrations d'intensité moyenne des liaisons C-H en dehors du plan du cycle aromatique</b> | Entre 800/900 cm <sup>-1</sup>         |
| <b>Bandes de vibrations d'élongation C-N de l'amine aromatique</b>                                  | 1380 cm <sup>-1</sup>                  |
| <b>Bandes de vibrations d'élongation des liaisons C-C</b>                                           | 1189 cm <sup>-1</sup>                  |
| <b>Bandes de vibrations d'élongation des liaisons C=C</b>                                           | 1625 cm <sup>-1</sup>                  |
| <b>Bandes de vibrations d'élongation des liaisons C-N</b>                                           | 1086 cm <sup>-1</sup>                  |

Ces résultats sont en accord avec les résultats de travaux de la littérature [2,3].

### III.4. Etude paramétriques

Dans la présente étude nous utilisant les noyaux des dattes issues de Hamira dans tous les essais d'adsorption des colorants "Bleu de méthylène" et "Rouge Congo".

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, et température).

## Chapitre III Etude de d'adsorption du (BM/RC) par les noyaux de dattes

Afin de calculer les concentrations résiduelles dans la phase aqueuse après le processus d'adsorption des deux colorants utilisés (BM/RC) dans la présente étude nous avons tracer les courbes d'étalonnage relatives à chaque colorant.

### III.4.1.Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages

A partir d'une solution mère déjà préparée, nous avons pris les volumes suivants en ml (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90). Chaque volume de solution est dilué jusqu'à (100ml).

Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1V_1=C_2V_2$$

Avec:

$C_1$  : Concentration de la solution mère (mg /l).

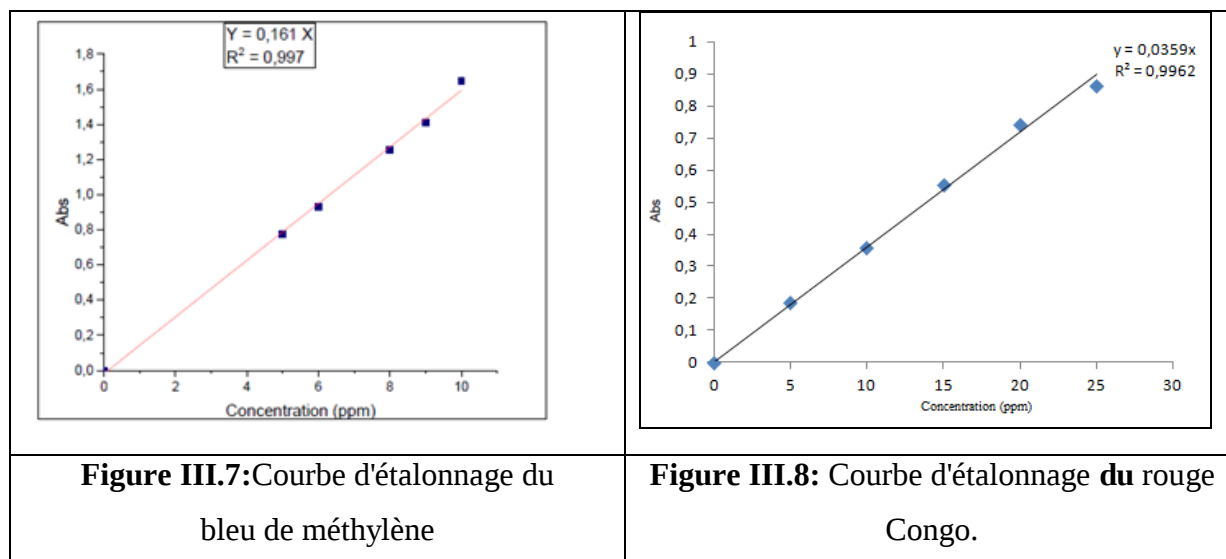
$V_1$  : Volume de la solution mère à prélever.

$C_2$ : Concentration de la solution fille.

$V_2$  : Volume de la solution mère fille.

Les solutions préparées sont analysées par colorimétrie .

Après on trace la courbe d'étalonnage  $A=f(C)$ . Les courbes d'étalonnage tracées sont représentées ci-dessous:



### III.4.1.1.Etude cinétique

Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, la courbe illustrée dans la figure N°III.9 représentent les rendements d'élimination du bleu de méthylène et du Rouge Congo par le biomatériau (ND) en fonction du temps. L'influence du temps de contact a été étudiée en agitant 25ml de solution de colorant (BM/RC) des concentration de (6ppm/5ppm) respectivement avec une masse de 0,1g du biomatériau, sous une agitation moyenne constante durant un intervalle de temps allant de 5 à 120 minutes à température ambiante (20°C). Les échantillons prélevés à différents intervalles de temps sont ensuite filtrés puis analysé à l'aide d'un colorimètre. Les résultats sont illustrés sur la courbe  $R\% = f(t)$ .

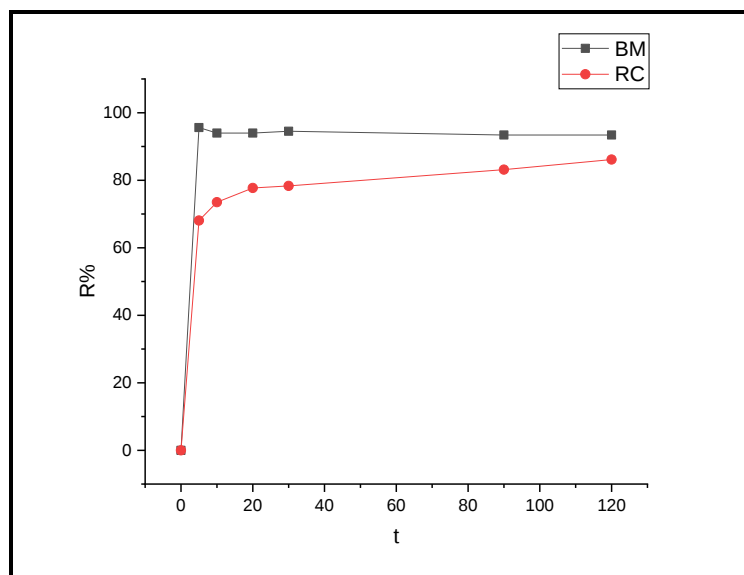
La quantité de colorant adsorbée est exprimée en ppm en fonction du temps.) en utilisant les équations suivantes :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100$$

D'où

$A_0$  : absorbance initiale (colorant).

$A_t$  : absorbance à l'instant "t".



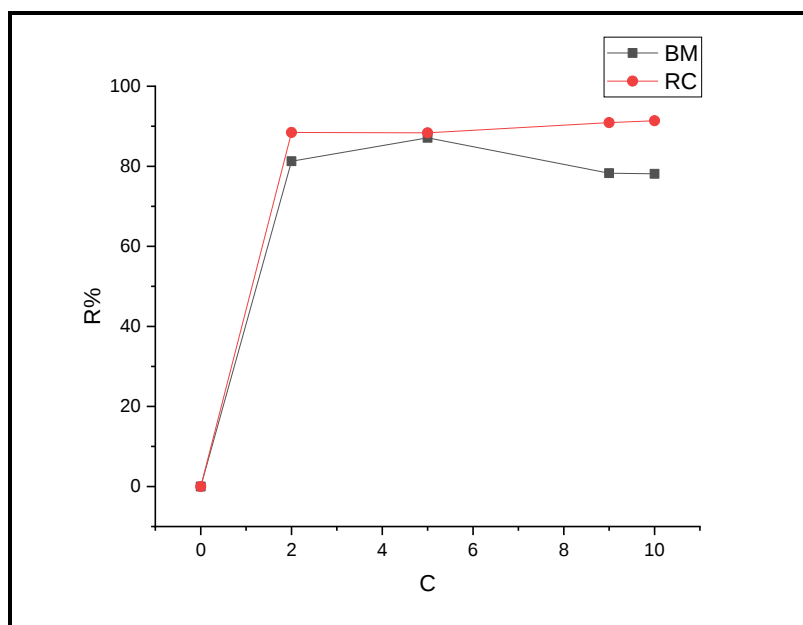
**Figure III.9:** Effet du temps de contact sur le rendement de l'adsorption du (BM/RC) m=0.1g, [6ppm (BM )/5ppm (RC)], T=20°C (ambiante).

Selon la courbe représentant l'évolution du taux d'élimination des colorants R(%) en fonction du temps pour les colorants (BM/RC), Les résultats montrent que les (ND) présentent une capacité d'adsorption intéressante, notamment vis-à-vis du BM. Pour ce dernier, l'équilibre est atteint très rapidement, dès les premières minutes, avec un rendement supérieur à 90%. Cette stabilité peut être attribuée à une forte affinité entre le BM et les sites actifs présents sur la surface des noyaux des dattes, permettant une occupation quasi complète dès le début du processus.

En revanche, pour le Rouge Congo, on observe une augmentation progressive du taux d'élimination, qui atteint un plateau d'équilibre après environ 80%. Ce comportement suggère une cinétique d'adsorption plus lente, probablement liée à la taille moléculaire ou à la structure chimiques du colorant, limitant son accès aux sites actifs. Néanmoins, la capacité d'adsorption reste satisfaisante, mettant en évidence l'efficacité des noyaux de dattes comme biomatériau adsorbant naturel pour le traitement des eaux colorées.

### III.4.1.2. Effet de la concentration

Cette étude a été réalisée en maintenant la masse du biomatériaux constante à 0,1g, le temps de contact fixée à  $t = 20\text{min}$ , en variant les concentrations des deux colorants (BM/RC) de 1 à 10ppm.



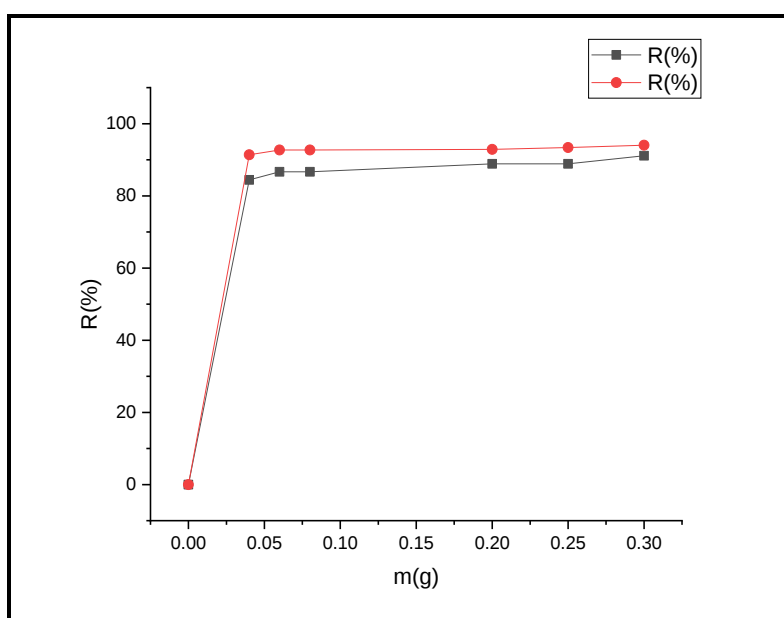
**Figure III.10:** Effet de concentration sur l'adsorption des (BM/RC).

$m=0.1\text{g}$ ,  $t=20\text{ min}$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$  (ambiante).

L'adsorption des deux colorants (BM/RC) est optimale aux faibles concentrations, notamment à environ 2 ppm pour le RC, ou l'efficacité d'élimination atteint environ 90%. et à environ 4ppm pour le BM avec un rendement de 80%. au de la de ces concentration, le rendement de l'adsorption me vari pas d'une manière significative.

### III.4.3. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant (ND) a été examiné dans une fourchette de 0,04 à 0.3g, pour une concentration initiale de (2ppm/4ppm) pour le (BM/RC) respectivement avec une agitation moyenne constante pendant 20 minutes.



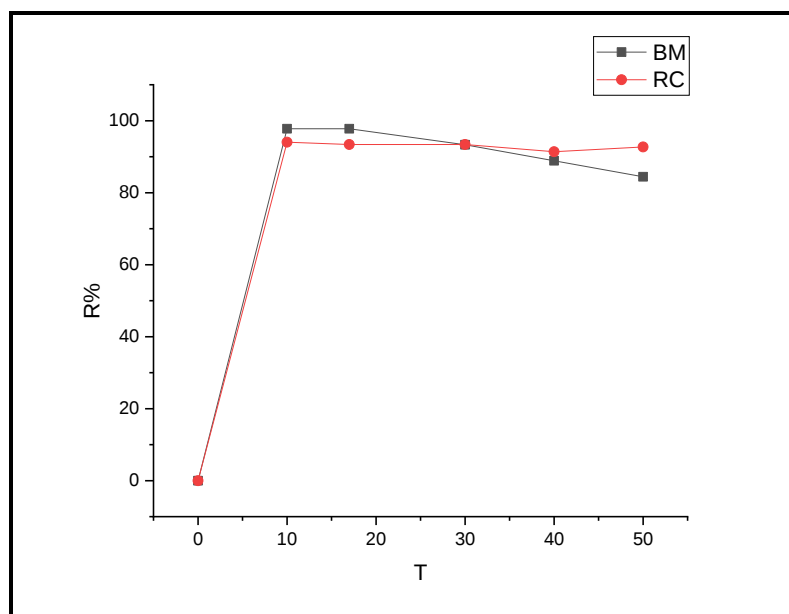
**Figure III.11:** Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du (BM /RC).

$t=20$  min,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , C : [RC:2ppm/ BM:4ppm].

La courbe montre que le rendement d'élimination des colorants BM/RC augmente fortement avec la masse jusqu'à environ 0.1g, atteignant un rendement proche de 90%. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la masse n'a plus d'effet significatif, ce qui suggère un état d'équilibre ou de saturation du support. Ainsi, le meilleur rendement est obtenu pour une masse d'environ 0,1g.

### III.4.3. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption des deux colorants a été étudié dans un intervalle de température allant de 10 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 le figure suivante.



**Figure III.12:** Influence de la température sur l'adsorption du BM et RC.

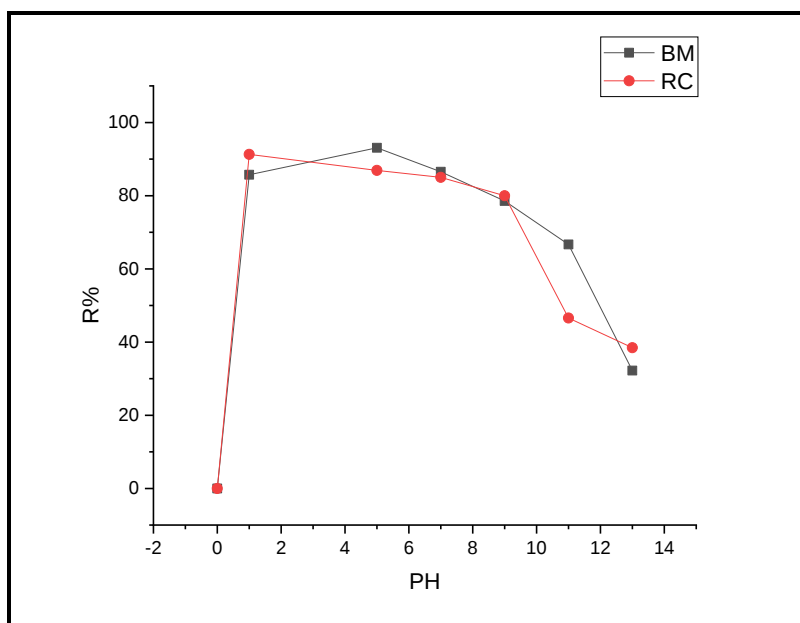
$t=20$  min,  $m=0,1g$ ,  $C$  : [RC:2ppm/ BM:4ppm].

L'étude de l'influence de la température sur le rendement d'adsorption du BM/RC révèle une efficacité maximale dans la plage de 10 à 20°C, avec un rendement avoisinant les 95%. Au-delà de cette plage, une baisse progressive est observée, ce qui traduit le caractère exothermique, des températures plus élevées qui provoque une grande mobilité des molécules de colorants entravant l'interaction entre ces dernière et le support adsorbant.

### III.5.2.5. Effet du pH

Pour examiner comment le pH affecte l'adsorption du (BM/RC)c par les

ND, 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 **III.13**.



**Figure III.13:**Influence du pH sur l'adsorption du BM/RC.

$t=20$  min,  $m=0,1$ g,  $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$ ,  $C : 2\text{ppm}$  (BM/RC).

Cette étude montre l'influence du pH influence sur la capacité d'adsorption des colorants de BM/RC. En milieu acide (pH bas), la capacité d'adsorption est élevée car les sites d'adsorption interagissent mieux avec les molécules ciblées. Cependant, lorsque le pH augmente et que le milieu devient plus basique, la capacité d'adsorption diminue progressivement en raison du changement de charge des sites d'adsorption et de la diminution de leur interaction avec ces molécules. Les échantillons de BM/RC montrent une stabilité relative jusqu'à environ pH 5, puis une baisse à des valeurs de pH plus élevées, tandis que les échantillons de RC présentent plus de fluctuation dans la capacité d'adsorption sur toute la gamme de pH. Ces résultats soulignent l'importance du contrôle du pH pour optimiser la performance de l'adsorption, car les conditions chimiques du milieu influencent fortement l'efficacité des matériaux adsorbants.

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

Afin d'optimiser la cinétique d'adsorption nous avons étudié les 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  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps (t) (en minutes) conformément à l'équation :

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

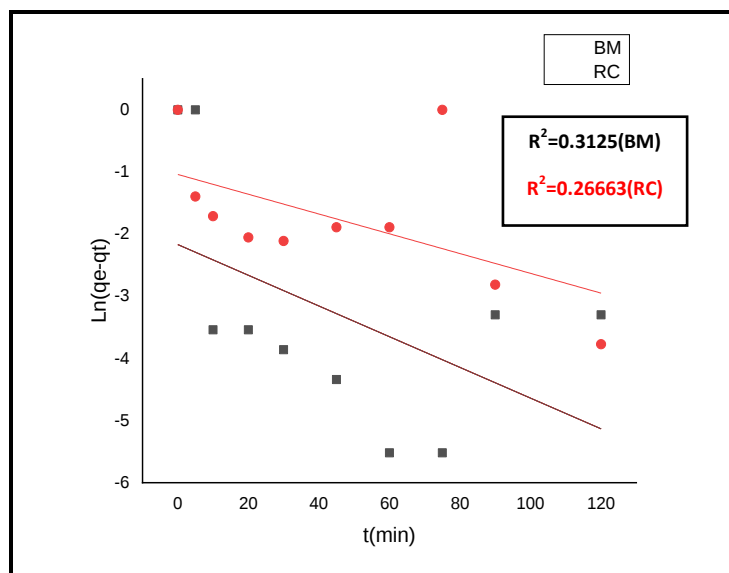
$$q_t = C_0 - C_e * \frac{V}{m}$$

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).



**Figure III.14:** Détermination des constantes des vitesses du pseudo 1<sup>er</sup> ordre de l'adsorption du (BM/RC).

### 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 :

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

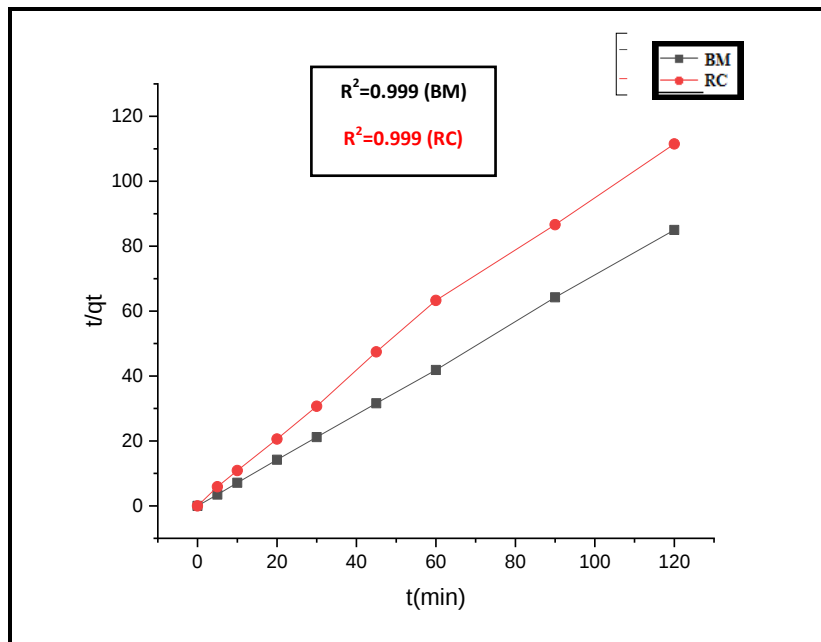
Avec :

$q_e$  : 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



**Figure III.15:**Détermination des constantes des vitesses de pseudo second ordre de l'adsorption de BM et RC.

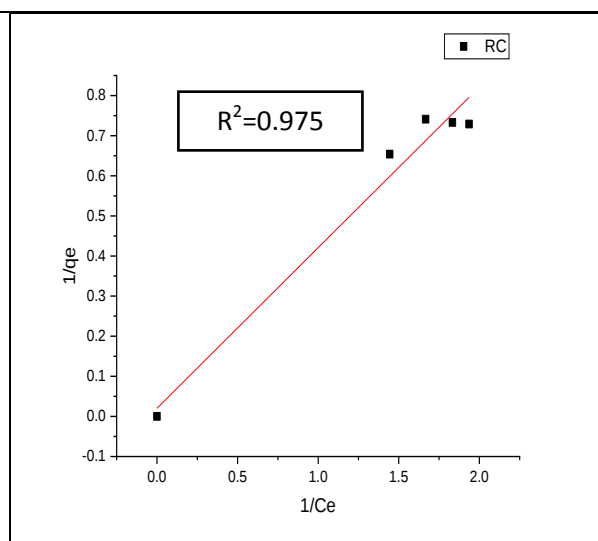
Selon les figures III.14 et III.15, l'adsorption du BM et RC par les noyaux de dattes est mieux décrite par le model cinétique de second ordre suite a la valeur du coefficient

de corrélation  $R^2$  qui est égal à **0.999 (BM)** et **0.999(RC)**, comme est montré dans le tableau ci dessous :

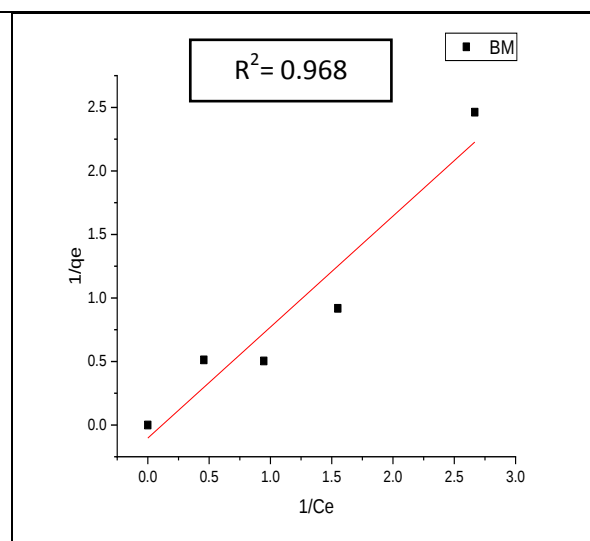
| Adsorbant | Adsorbat | $K_1$<br>(g/mg.min) | $R^2$  | $K_2$<br>(g/mg.min) | $R^2$ |
|-----------|----------|---------------------|--------|---------------------|-------|
| ND        | BM       | 0.02477             | 0.3125 | 0.70932             | 0,999 |
|           | RC       | 0.02477             | 0.2666 | 0.93773             | 0,999 |

### III.5.2.8. Isothermes d'adsorption

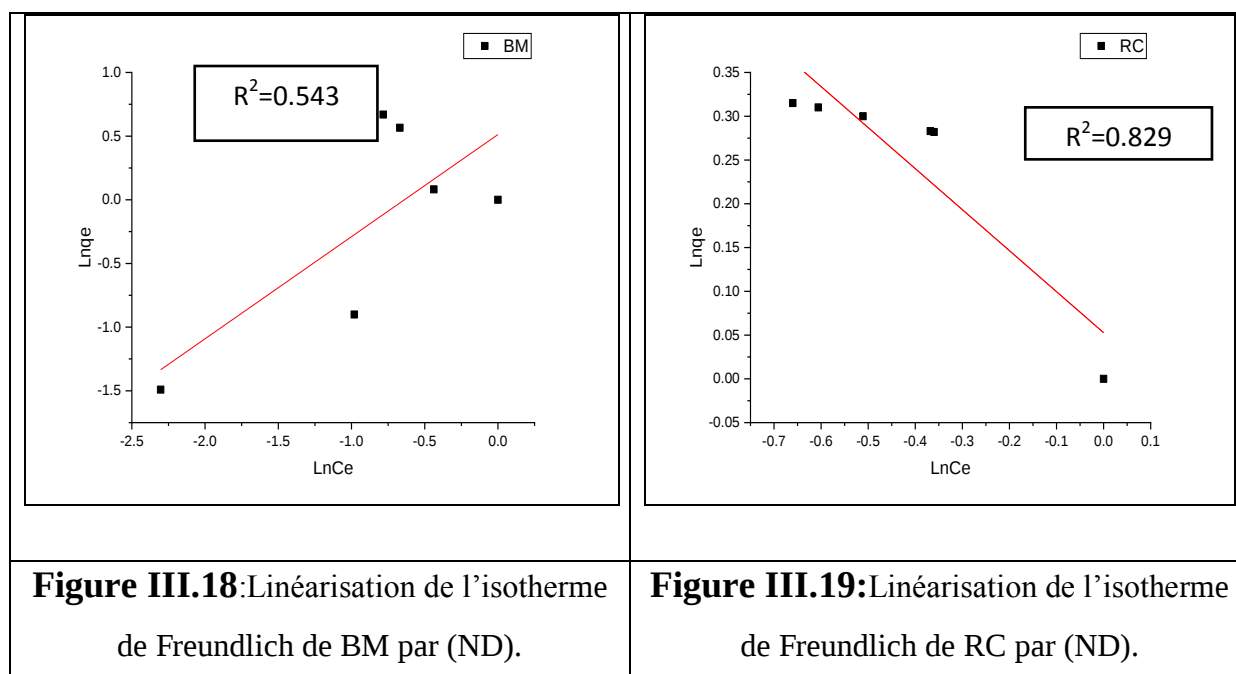
Nous avons appliqué les deux modèles d'adsorption, Freundlich et Langmuir . Les résultats obtenus sont présentés dans les graphes ci- dessous :



**Figure III.16:** Linéarisation de Langmuir du RC par (ND).



**Figure III.17:** Linéarisation de Langmuir du BM par (ND).



D'après les résultats présentés dans les figures III.16 et III.17, on constate que l'adsorption du BM et RC par le biomatériau (ND) est confirmée par le modèle Langmuir, et que l'adsorption se fait en monocouche.

**Tableau III.3:** Constantes des deux isothermes d'adsorption du BM et RC par les ND.

| Matériau (ND) / modèle d'isothermes | Freundlich                                                |         |                | Langmuir                                          |         |                |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------|----------------|---------------------------------------------------|---------|----------------|
|                                     | $\text{Ln} q_e = \text{Ln} K + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e$ |         |                | $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{C_e}$ |         |                |
| Constantes                          | N                                                         | K (1/g) | R <sup>2</sup> | q(mg/g)                                           | b (1/g) | R <sup>2</sup> |
| <b>BM</b>                           | 0.512                                                     | 0.80    | 0.543          | 4.73039                                           | 0.242   | 0.968          |
| <b>RC</b>                           | 9,415                                                     | 1,051   | 0,82           | 49.26                                             | 0.05066 | 0.975          |

### III.5.2.9. Etude thermodynamique de l'adsorption du BM et RC sur les noyaux de dattes.

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)

En général, tout phénomène d'adsorption s'accompagne d'un échange thermique, qui peut être de nature exothermique (avec  $\Delta H^\circ < 0$ ). La détermination de la chaleur d'adsorption, représentée par  $\Delta H^\circ$ , constitue un paramètre essentiel pour différencier la physisorption de la chimisorption.

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).

$T^\circ$  : Température absolue (K).

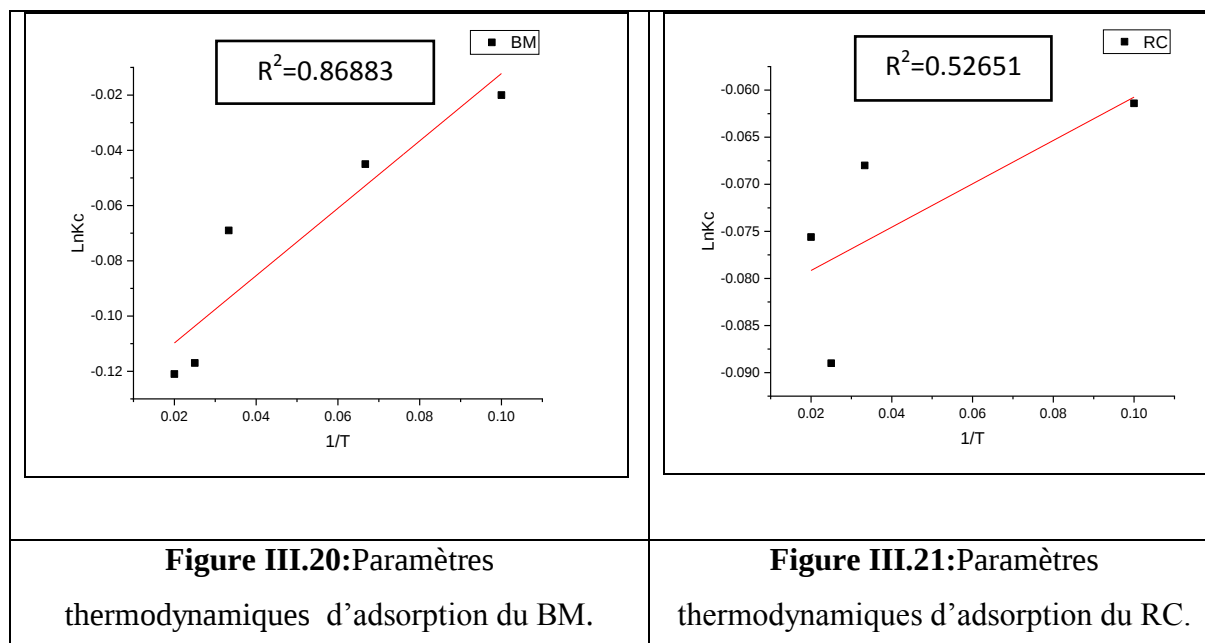
$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat.

$C_e$  : 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  $\Delta S^\circ / R$

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



**Tableau III.4:** Paramètres thermodynamiques du BM et RC

|           | $\Delta H^{\circ}$ (J. mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^{\circ}$ (J. mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $\Delta G^0$ (J. mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>BM</b> | 10.14                                                        | -1.12                                                        | 338.45                                                 |
| <b>RC</b> | -1.91                                                        | -0.70                                                        | 203.30                                                 |

L'étude thermodynamique a montré un comportement différent entre les deux colorants étudiés. Les résultats ont montré que l'adsorption du (BM) est caractérisée par un  $\Delta H^{\circ}$  positif, indiquant que la réaction est endothermique, nécessitant une adsorption de chaleur, par ailleurs, les valeurs de  $\Delta S^{\circ}$  négative et de  $\Delta G^0$  positive indiquent que le processus d'adsorption s'accompagne d'une diminution du désordre et non spontané, Ce qui peut refléter un ordre plus important lors de l'interaction à la surface de l'adsorbant.

En revanche, dans le cas du (RC),  $\Delta H^{\circ}$  est négatif,  $\Delta S^{\circ}$  est négatif et  $\Delta G^0$  est également positif, indiquant que la réaction est exothermique mais non spontanée, accompagnée d'une diminution du désordre à la surface de l'adsorbant pendant l'adsorption

### Références bibliographiques

### Chapitre III Etude de d'adsorption du (BM/RC) par les noyaux de dattes

---

- [1] F. Boucif, Mémoire de Master" Etude de l'adsorption des polluants par un biomatériau issu des déchets de dattes ", université Dr Moulay Tahar de Saida (2024).
- [2] A. Laouar, 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).
- [3] S. Acourene, M. Buelguedj, M.Tama, et B.Taleb, Caractérisation, évaluation de la qualité de la datte et identification des cultivars rares de palmier dattier de la région des Zibans(2001).
- [4] B. M. Zenasni, 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).

# *CONCLUSION*

## *GÉNÉRALE*



## CONCLUSION GENERALE

---

### Conclusion générale

L'objectif du présent travail est d'évaluer l'efficacité d'adsorption des colorants organiques industriels (BM/RC) par un bio adsorbant écologique naturel issu des noyaux de dattes (Hamira) originaires des régions sahariennes.

Une étude bibliographique approfondie a été réalisée afin de comprendre les caractéristiques des polluants organiques, leur impact environnemental ainsi que les techniques de leurs élimination par adsorption.

Une série d'expériences a été menée pour évaluer l'effet de plusieurs paramètres sur les performances de l'adsorption, notamment le temps de contact, la concentration initiale d'adsorbat, la masse de l'adsorbant, la température et le pH du milieu réactionnel.

L'étude de l'évolution du taux d'élimination R% des polluants (BM/RC) en fonction du temps montre que les (ND) présentent une capacité d'adsorption intéressante, notamment vis-à-vis du BM. Pour ce dernier, l'équilibre est atteint très rapidement, dès les premières minutes, avec un rendement supérieur à 90%, en revanche, pour le RC, on observe une augmentation progressive du taux d'élimination qui atteint un plateau d'équilibre après environ 80%.

L'efficacité de l'adsorption des deux polluants dépend considérablement de la quantité d'adsorbants, la masse optimale est de 0.1g.

L'adsorption des deux colorants (BM/RC) est optimale aux faibles concentrations, notamment à environ 2 ppm pour le RC, où l'efficacité d'élimination atteint environ 90%. et à environ 4ppm pour le BM avec un rendement de 80%. au de la de ces concentration, le rendement de l'adsorption ne varie pas d'une manière significative.

Le rendement R% de l'adsorption atteint une valeur proche de 90% avec 0.1g d'adsorbant ce qui confirme l'efficacité des (ND).

L'étude de l'influence de la température sur le rendement d'adsorption du (BM/RC) révèle une efficacité maximale dans la plage de 10 à 20°C, avec un rendement avoisinant les 95%. Au-delà de cette plage, une baisse progressive est observée, ce qui traduit le caractère exothermique, des températures plus élevées qui

## CONCLUSION GENERALE

---

provoque une grande mobilité des molécules de colorants entravant l'interaction entre ces dernière et le support adsorbant.

L'étude de l'influence du pH montre que les meilleurs taux d'élimination des deux colorants sont obtenus à  $\text{pH} \leq 5$  acide au delà de cette valeur le rendement R% diminue considérablement.

L'étude de la cinétique a révélé que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre pour les deux colorants (BM/RC).

Concernant la modélisation des isothermes, les résultats ont montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux le processus d'adsorption pour les deux colorants étudiés, ce qui suggéré une adsorption en monocouche sur une surface homogène.

Sur le plan thermodynamique, l'adsorption du Bleu de Méthylène s'est avérée endothermique, non spontanée, accompagnée d'une diminution d désordre. En revanche, l'adsorption du Rouge Congo a montré un caractère exothermique, également non spontané avec une diminution du désordre.

Au vu de ces résultats, les noyaux de dattes Hamira apparaissent comme un bioadsorbant naturel, efficace et peu couteux pour l'élimination de colorants organiques en solution aqueuse. Il est recommandé de poursuivre cette étude sur des effluents réels afin d'évaluer leur potentiel en conditions industrielles.

## ملخص

يهدف هذا البحث إلى تقييم أداء مادة حيوية طبيعية، وهي مسحوق نواة التمر الخام (ND)

في إزالة صبغتين عضويتين: الأحمر الكونغو والأزرق الميثيلين، الموجودتين في المحاليل المائية

تم اختبار فعالية المادة الحيوية بناءً على العديد من معلمات التشغيل مثل وقت التلامس، وكتلة المادة الماصة، ودرجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني، والتركيز الأولي للأصباغ

كشف التحليل الحركي أن امتصاص كل من الصبغات يتبع نموذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة، مما يشير إلى تفاعل كيميائي محتمل بين المواقع النشطة للمادة الماصة وجزيئات الصبغة

من الناحية الديناميكية الحرارية، تشير النتائج إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وطاردة للحرارة لكلا الصبغتين المدروستين

على القضاء بشكل فعال على إمكاناتها باعتبارها مادة (ND) وأخيراً، تسلط جميع النتائج التي تم الحصول عليها الضوء على قدرة المادة الحيوية ماصة طبيعية وغير مكلفة وصديقة للبيئة

## Abstract

The objective of this study was to evaluate the performance of a natural biomaterial, namely raw date kernel powder (ND), in the removal of two organic dyes: Congo red and methylene blue, present in aqueous solutions.

The effectiveness of the biomaterial was tested based on several operating parameters such as: time contact, adsorbent mass, temperature, pH, initial dye concentration, and kinetic analysis revealed that the adsorption of both dyes followed a pseudo-second-order kinetic model, suggesting a likely chemical interaction between the active sites of the adsorbent and the dye molecules.

Thermodynamically, the results indicate that the adsorption process is spontaneous and exothermic for both dyes studied. Finally, all the results obtained highlight the ability of the biomaterial (ND) to effectively eliminate its potential as a natural, inexpensive and environmentally friendly adsorbent.

## Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances d'un biomatériau naturel, à savoir la poudre de noyaux de dattes à l'état brut (ND), dans l'élimination de deux colorants organiques : le rouge Congo et le bleu de méthylène, présents dans des solutions aqueuses.

L'efficacité du biomatériau a été testée en fonction de plusieurs paramètres opératoires tels que la temps de contact, masse de l'adsorbant, la température, le PH, la concentration initiale des colorants et le rapport solide/solution. L'analyse cinétique a révélé que l'adsorption des deux colorants suit le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, ce qui suggère une interaction chimique probable entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules des colorants. Sur le plan thermodynamique, les résultats indiquent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique pour les deux colorants étudiés.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus met en évidence la capacité du biomatériau (ND) à éliminer efficacement son potentiel en tant qu'adsorbant naturel peu et respectueux de l'environnement.